

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتر و بررسی خواص الکتروشیمیایی اکسید آنتروپی بالا $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ به عنوان آند در باتری لیتیم-یون

مقاله پژوهشی

محمد رضا اسماعیلی^۱، فرزاد سلیمانی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۲- استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

F.soleymani52@pnu.ac.ir *

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱۸

پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۳۰

کلید واژگان:

باتری لیتیم-یون

اکسید با آنتروپی بالا

روش هیدروترمال

ساختار اسپینل

چکیده

اکسیدهای با آنتروپی بالا با ترکیب فلزات واسطه (HEO-TM) به دلیل توانایی انجام واکنش های اکسایش-کاهش چند الکترونی، گزینه ای بالقوه برای استفاده به عنوان آند در باتری های لیتیم-یونی معرفی شده اند. در این پژوهش، از روش هیدروترمال برای سنتز اکسید با آنتروپی بالای $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ استفاده شده است. در ادامه، نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شده است. آنالیز XRD تشکیل ساختار تک فاز اسپینل را به خوبی نشان داده است. نتایج آزمون های الکتروشیمیایی ظرفیت اولیه ۷۷۳ میلی آمپر ساعت بر گرم را ثبت کرده اند که پس از گذشت ۲۰۰ چرخه در اثر واکنش های تبدیل به مقدار ۱۰۴۶ میلی آمپر ساعت بر گرم رسیده است. همچنین، آزمون قابلیت نرخ پذیری حاکی از بازیابی ساختاری فوق العاده این الکتروود است. ضریب نفوذ یون لیتیم در ساختار این ماده الکتروودی از طریق طیف سنجی امپدانس الکترومغناطیسی محاسبه و مشخص شده است که با گذشت هر چرخه در اثر تثبیت لایه SEI ضریب نفوذ افزایش می یابد. به طوری که ضریب نفوذ یون لیتیم از $(1.05 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$ در نمونه تازه به $(13.37 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$ در ۱۳۳۷ چرخه ۲۰۰ رسیده است.

$(\text{FeVCrMnNiZr})_3\text{O}_4$ High Entropy Oxide As Anode For Li-Ion Batteries

Mohammad Reza Esmaeili¹, Farza Soleymani^{2*}

1. PhD student, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

2. Assistant professor, Department of Metallurgy Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran.

* F.soleymani52@pnu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Li-Ion Battery

High Entropy Oxide

Hydrothermal Method

Spinel Structure.

Abstract

High-entropy oxides containing transition metals (HEO-TM) have been identified as promising anode materials for lithium-ion batteries, owing to their capacity for multi-electron redox reactions. In this study, the $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide was synthesized via a hydrothermal method, followed by calcination at 900°C. XRD analysis confirmed the successful formation of a single-phase spinel structure. Electrochemical performance tests revealed an initial capacity of 773 mAh/g, which increased to 1046 mAh/g after 200 cycles due to conversion reactions. Additionally, rate capability tests demonstrated exceptional structural recovery of this electrode. The lithium-ion diffusion coefficient in this electrode material was calculated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), showing an increase with each cycle due to the stabilization of the SEI layer. Specifically, the lithium-ion diffusion coefficient improved from $1.05 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in the fresh sample to $13.37 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ after 200 cycles.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Mohammad Reza Esmaeili, Farza Soleymani, $(\text{FeVCrMnNiZr})_3\text{O}_4$ High Entropy Oxide As Anode For Li-Ion Batteries, New Process in Material Engineering, 2025, 19(3), 1-12.

۱- مقدمه

باتری‌های لیتیوم-یونی^۱ (LIBs) به دلیل چگالی انرژی بالا و عمر طولانی، به یکی از گزینه‌های اصلی در صنعت الکترونیک قابل حمل و خودروهای الکتریکی تبدیل شده‌اند [۱-۲]. یکی از عوامل کلیدی که مستقیماً بر ظرفیت ذخیره‌سازی و نفوذ یون‌های لیتیوم در طی چرخه‌های شارژ و دشارژ و بهبود عملکرد این باتری‌ها تأثیر می‌گذارد، انتخاب مناسب ماده آند است [۳]. درحالی‌که گرافیت به عنوان اولین ماده آندی با پایداری سیکلی بالا مورد استفاده قرار گرفت، اما محدودیت ظرفیت نظری پایین و مشکلات مرتبط با تشکیل دندریت‌های لیتیوم از نقاط ضعف اصلی آن به شمار می‌آیند [۴]. پژوهشگران برای رفع این چالش‌ها، اکسیدهای فلزات واسطه^۲ (TMOs) نظیر اکسید کبالت را به عنوان جایگزین‌های نوظهور معرفی کردند که ظرفیت بالاتر و ایمنی بیشتری را ارائه می‌دهند [۵-۷]. این نه تنها ظرفیت باتری را بهبود می‌بخشد بلکه با افزایش پایداری چرخه‌ای، عملکرد طولانی‌مدت باتری‌ها را تضمین می‌کنند. به همین دلیل، اکسیدهای فلزات واسطه به عنوان یک پیشرفت مهم در توسعه نسل جدید باتری‌های لیتیوم-یونی با کارایی بالاتر محسوب می‌شوند [۸-۹].

در سال‌های اخیر، اکسیدهای با آنتروپی بالا^۳ (HEOs) به دلیل خواص منحصر به فردشان، به عنوان گزینه‌ای جذاب در حوزه‌های مختلف تحقیقاتی از جمله ذخیره انرژی، کاتالیز و ابرخازن‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد با ترکیب حداقل پنج عنصر مختلف، دارای آنتروپی وضعیتی بالایی هستند که موجب پایداری ساختاری و عملکرد بهتر در شرایط گوناگون می‌شود [۱۰-۱۳]. این مواد با توجه به ترکیب و حالت اکسیداسیون فلزات واسطه، ساختارهای متفاوتی مانند سنگ نمک یا اسپینل را شکل می‌دهند. فلزات دو ظرفیتی تمایل به ایجاد ساختار سنگ نمک و ترکیب فلزات دو و سه ظرفیتی اغلب منجر به شکل‌گیری ساختار اسپینل می‌شود. این ویژگی‌ها به اکسیدهای با آنتروپی بالا قابلیت‌های بی‌نظیری برای کاربردهای پیشرفته در فناوری‌های مدرن می‌بخشد [۱۴].

ساختار سنگ نمک $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ به عنوان اولین نمونه از اکسیدهای با آنتروپی بالا با ترکیب فلزات واسطه (HEO-TM) توسط ساکار و همکارانش^۴ [۱۵] معرفی شد که پس از ۳۰۰ چرخه در جریان ۲۰۰ میلی‌آمپر بر گرم، ظرفیتی معادل ۵۳۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و راندمان کولمبی نزدیک به ۹۹/۴ درصد را از خود نشان داد. همچنین، انواع اسپینل ایزومولار و غیر ایزومولار $(\text{FeCrNiCoMn})_3\text{O}_4$ در باتری‌های لیتیوم-یونی مورد آزمایش قرار گرفتند که ظرفیت‌های برگشت‌پذیر به ترتیب ۱۰۳۴ و ۱۲۳۵ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را ثبت کرده‌اند [۱-۱۷]. تحقیقات نشان می‌دهند که در ساختار سنگ نمک، ظرفیت و پایداری به دلیل تبدیل کاتیون‌هایی نظیر Co^{+2} ، Ni^{+2} و Cu^{+2} است، درحالی‌که کاتیون‌هایی مانند Mg^{+2} نقش تثبیت‌کنندگی را به عهده دارند که به حفظ ساختار سنگ نمک در طول فرآیند اکسایش-کاهش کمک می‌کند. دو عامل اصلی نفوذ یون‌های لیتیوم به این ساختارها، جاهای خالی اکسیژن و اکسیداسیون برخی فلزات واسطه نظیر Co^{+2} به Co^{+3} می‌باشند [۱۵]. با این حال، درک کامل مکانیزم اکسید با آنتروپی بالا با ساختار اسپینل و تأثیر هر عنصر بر ظرفیت، چرخه‌پذیری و پایداری فاز، نیاز به مطالعات دقیق‌تری دارد.

کرمی و همکارانش^۵ [۱۸] موفق به سنتز اکسید با آنتروپی بالا $(\text{CrNiFeMnZn})_3\text{O}_4$ به روش هیدروترمال شده‌اند. در این مطالعه نشان داده شد که حضور کبالت در الکتروود تنها به ظرفیت باتری اثر داشته و در عملکرد چرخه‌ای آن تأثیرگذار نخواهد بود. در مطالعه دیگر تشکیل لایه SEI در اکسید با آنتروپی بالا $(\text{CrMnFeCoCu})_3\text{O}_4$ مورد بررسی قرار گرفته است و مشخص شد که تشکیل لایه SEI پایدار عامل ایجاد ظرفیت اولیه غیر برگشت‌پذیر اولیه بوده است [۱۹].

به طور کلی، اکسیدهای با آنتروپی بالا به عنوان یک دسته نوین از اکسیدهای فلزات واسطه چند عنصری و تک فازی، با ویژگی‌هایی چون رسانایی الکترونیکی و پایداری ساختاری بالا، شناخته می‌شوند [۲۰-۲۲]. این ویژگی‌ها به طور ویژه به ترکیب اجزای سازنده آن‌ها وابسته‌اند. یکی از ویژگی‌های برجسته

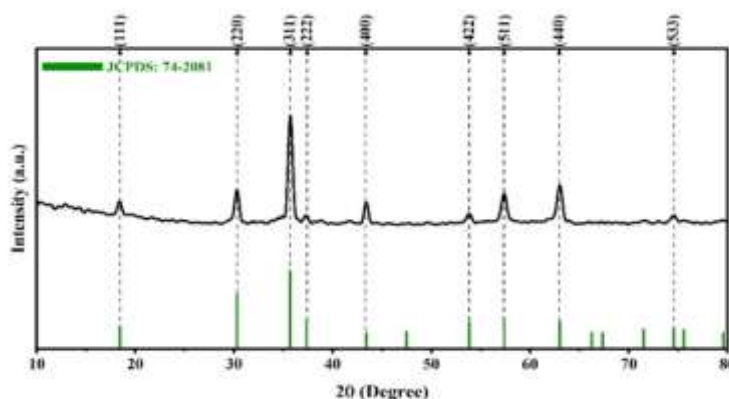
۲-۱- سنتز اکسید با آنتروپی بالا

پودر اکسید با آنتروپی بالا $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ به روش هیدروترمال بر اساس مطالعات پیشین سنتز شد [۲۷-۲۸]. برای آماده سازی محلول اولیه، ۲ میلی مول متاوانادات آمونیوم (۹۹٪، مرک، (NH_4VO_3) ، ۲ میلی مول نترات کروم (III) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، ۲ میلی مول نترات آهن (III) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، ۲ میلی مول نترات منگنز (II) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، ۲ میلی مول نترات نیکل (II) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، ۲ میلی مول نترات روی (II) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و ۱/۵ میلی مول ماده فعال سطحی (۱-هگزادسیل) تری متیلامونیوم برومید^۶ (CTAB) (۹۹٪، مرک) در ۹۰ میلی لیتر آب دی یونیزه حل شد. پس از دستیابی به محلول یکنواخت، اوره با نسبت مولی ۱:۶ به آن اضافه شده و محلول به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد در اتوکلاو با پوشش تفلون حرارت داده شد. پس از این مرحله، محلول از طریق سانتریفیوژ فیلتر شد و پودر سنتز شده سه مرتبه با آب دی یونیزه و اتانول شسته شدند. سپس پودر به مدت ۱۲ ساعت در آون خلأ خشک شد و در پایان، به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با نرخ گرم کردن ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه کلسینه شد.

اکسیدهای با آنتروپی بالا، توانایی تنظیم دقیق خواص الکتروشیمیایی آن‌ها از طریق تغییر کاتیون‌های فلزی در ساختار است [۲۳-۲۵]. همچنین، ویژگی تثبیت آنتروپی به طور قابل توجهی به بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی این مواد، به ویژه در زمینه پایداری چرخه‌ای، کمک می‌کند [۲۶]. به این ترتیب، با بهینه سازی تأثیر تثبیت آنتروپی و انتخاب مناسب کاتیون‌های فلزی برای ساختار کریستالی، می‌توان به ویژگی‌های الکتروشیمیایی هدفمند دست یافت.

با توجه اینکه تاکنون تأثیر وانادیوم در اکسید با آنتروپی بالا ۶ کاتیونی بررسی نشده است، در این تحقیق، برای اولین تأثیر این عنصر در اکسید با آنتروپی بالا ۶ کاتیونی مورد بررسی قرار گرفته است. از روش هیدروترمال و با استفاده از ماده فعال سطحی، برای سنتز اکسید با آنتروپی بالا از نوع اسپینل $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ استفاده شده است و ویژگی‌های پایداری چرخه‌ای، ظرفیت و میکرو ساختار آن مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی این مطالعه بررسی تأثیر هم افزایی مواد اکسید با آنتروپی بالا بر عملکرد باتری‌های لیتیوم-یونی است.

۲- روش تحقیق



شکل (۱). نتایج طیف سنجی اشعه ایکس (XRD) اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده با ساختار تک فاز اسپینل.

۲-۲- آماده سازی الکترو د و ساخت سل

به منظور آماده سازی الکترو د، ابتدا دوغابی شامل ۶۰ درصد وزنی مواد فعال، ۲۰ درصد وزنی کربن سیاه و ۲۰ درصد وزنی پلی وینیلیدین فلوراید^۷ (PVDF، مرک) با استفاده از حلال N-متیل-۲-پیرولیدون^۸ (NMP، مرک) تهیه شد. سپس، دوغاب به طور کامل به استفاده از همزن مغناطیسی همگن شد و با استفاده از تیغه دکتر بلید به طور یکنواخت بر روی فویل مسی پوشش داده شد. فویل پوشش داده شده سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد در آون خلأ کاملاً خشک شد. در ادامه، الکترو دها برای استفاده در سل های سکه ای CR2032 با مساحت تقریباً 0.78 سانتی متر مربع پانچ شده اند. در نهایت، نیم سل ها در گلاوباکس پر شده با گاز آرگون مونتاژ شدند. از فویل لیتیوم به عنوان الکترو د شمارنده و از Celgard 2500 به عنوان جدا کننده استفاده شد. الکترو لیت مورد استفاده نیز از انحلال نمک LiPF_6 در حلال های اتیلن کربنات و دی اتیل کربنات (با نسبت ۱:۱ به صورت حجمی) با غلظت ۱ مولال تهیه شد. سل های سکه ای در یک محیط آرگون با سطح رطوبت و اکسیژن زیر 0.1 ppm مونتاژ شدند تا از آلوده شدن و واکنش های ناخواسته جلوگیری شود. شکل ۲ تصویر الکترو د پوشش داده شده و سل ساخته شده را نشان می دهد. تمامی مراحل ساخت باتری در آزمایشگاه ادوات نانومتری دانشگاه شریف انجام شده است.

۳-۲- مشخصه یابی الکترو د

برای تحلیل ساختار HEO-TM، از پراش پرتو ایکس^۹ (XRD) با دستگاه Panalytical (Xpert Pro MPD) با تابش $\text{Cu K}\alpha$ و زاویای اسکن بین 10° تا 90° استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۰} (SEM) مدل Tescan-xmu (MIRA3) با آشکارساز الکترون ثانویه 15 kV همراه با طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۱} (EDS) بهره برده شده است. ترکیب شیمیایی و درصد اتمی نمونه ها نیز با استفاده از طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی^{۱۲} (ICP-OES) مدل Varian (730-ES) تعیین گردیده است. به منظور بررسی بیشتر ریزساختار از میکروسکوپی الکترونی عبوری^{۱۳} (TEM) استفاده شده است. این آنالیز با دستگاه EM 208S انجام شده است که به لامپ الکترونی تنگستن مجهز بوده و با ولتاژ شتاب دهنده 100 kV می کند. نمونه ها با پخش نانوذرات سنتز شده در الکل و سپس انجام پوشش بر روی شبکه ای از جنس مس آماده شده اند. آزمون های XRD، SEM، EDS و ICP در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی شریف و آزمون TEM در آزمایشگاه رستاک انجام گرفته است.

۴-۲- بررسی خواص الکتروشیمیایی

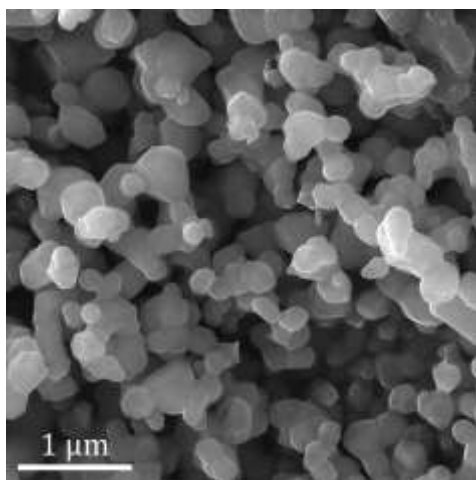
برای بررسی خواص الکتروشیمیایی، از ولتامتری چرخه ای^{۱۴} (CV) با استفاده از دستگاه Metrohm Autolab (PGSTAT302N) استفاده شده است. این آنالیز، در بازه ولتاژ 0.1 تا 3.0 ولت با نرخ اسکن 1 میلی ولت بر ثانیه انجام شده است. همچنین، برای ارزیابی مقاومت الکتروشیمیایی، طیف سنجی امپدانس الکترومغناطیسی^{۱۵} (EIS) در محدوده فرکانس 0.1 تا 100 هرتز انجام شده است. به منظور بررسی ویژگی های مرتبط با ظرفیت نیز از دستگاه الکتروشیمیایی Netware بهره برده شده است و آنالیز در نرخ های شارژ متفاوت از 0.2 آمپر بر گرم تا 5 آمپر بر گرم انجام



شکل (۲): تصویر الف) الکترو د پوشش داده شده و سل ساخته شده و ب) سل ساخته شده.

۷/۱۱	وانادیوم
۶/۹۹	کرم
۷/۰۹	منگنز
۷/۰۵	نیکل
۷/۰۱	روی

از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مطالعه مورفولوژی پودر اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده استفاده شد. مورفولوژی نمونه سنتز شده که در شکل (۳) نشان داده شده که توزیع یکنواخت نانوذرات با ابعاد ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر را به خوبی نشان می‌دهد. استفاده از نانوذرات در ساخت الکترودهای باتری‌های لیتیوم-یون موجب افزایش مکان‌های فعال موجود برای ذخیره‌سازی انرژی، افزایش ظرفیت، بهبود قابلیت شارژ و دشارژ و ارتقا قابلیت برگشت‌پذیری می‌شود [۳۲-۳۳].



شکل (۳): تصویر SEM نشان‌دهنده مورفولوژی و اندازه ذرات اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در مقیاس ۱ میکرومتر.

برای بررسی بیشتر مورفولوژی نمونه سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد که در شکل (۴) ارائه شده است. نتایج به وضوح نشان‌دهنده سنتز ساختار اکسید با آنتروپی بالا در مقیاس نانو هستند و تأیید می‌کنند که توزیع اندازه و فرم نانوذرات با آنچه در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد، همخوانی دارد. این تطابق میان تصاویر نشان‌دهنده یکنواختی در توزیع و اندازه‌ی نانوذرات است که به نوبه‌ی خود

شده است. کلیه آزمون‌های الکتروشیمیایی در آزمایشگاه بایونانو مواد پیشرفته دانشگاه صنعتی شریف انجام گرفته است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی

برای ارزیابی ساختار بلوری و خلوص فازی پودر تهیه‌شده، تحلیل XRD به کار رفت. شکل (۱) الگوی XRD نمونه $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ را پس از کلسینه در دمای 1000°C نمایش می‌دهد. در این الگو، پس‌زمینه نمودار صاف و فاقد نوسانات قابل توجه است و قله‌های پراش در زوایای $18/38^\circ$ ، $30/41^\circ$ ، $35/69^\circ$ ، $37/28^\circ$ ، $43/38^\circ$ ، $53/93^\circ$ ، $57/52^\circ$ ، $63/08^\circ$ و $74/81^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) در ساختار اسپینل Fd-3m می‌باشند [۱۸، ۲۹]. اکسیدهای اسپینل با آنتروپی بالا به دلیل گنجاندن چندین سایت کاتیونی در ساختار خود اهمیت ویژه‌ای دارند [۳۰-۳۱]. همچنین، عدم مشاهده قله‌های پراش اضافی در طیف نشان‌دهنده خلوص بالای نمونه سنتز شده است. برای دستیابی به بالاترین آنتروپی وضعیتی، لازم است که تمام عناصر واسطه نسبت‌های مولی مساوی داشته باشند. برای تعیین ترکیب شیمیایی از طیف سنجی پلاسمای جفت شده استفاده شده است. نتایج به‌دست‌آمده در جدول (۱) نشان داده شده است. مقادیر آهن، وانادیوم، کرم، منگنز، نیکل و روی اندازه‌گیری شده به ترتیب برابر با $7/03\%$ ، $7/11\%$ ، $6/99\%$ ، $7/09\%$ ، $7/05\%$ و $7/01\%$ بوده است که نزدیک به نسبت تئوری $7/14\%$ است. نسبت فلز به اکسیژن (M/O) محاسبه شده $0/73$ بود که کمی کمتر از نسبت نظری M/O برابر با $0/75$ در مواد اسپینل نوع M_3O_4 است. در نتیجه، فرمول شیمیایی دقیق اکسید با آنتروپی سنتز شده برابر با $(\text{FeVCrMnNiZn})_{2.95}\text{O}_{4.05}$ تعیین شده است که حاوی آنتروپی وضعیتی کل برابر با $1/61 R$ است.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده.

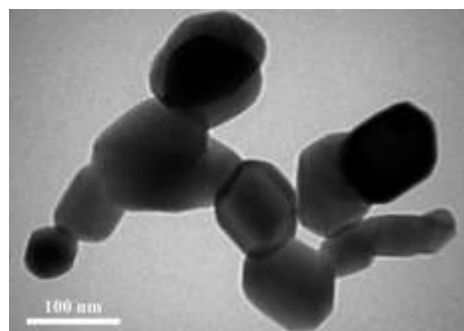
عنصر	درصد وزنی (%)
آهن	۷/۰۳

در اولین اسکن منفی (فرایند لیتاسیون)، پنج پیک کاتدی در ولتاژهای $1/73$ ، $0/81$ ، $0/68$ ، $0/51$ و $0/18$ ولت شناسایی شده است. سه پیک ابتدایی به ترتیب مربوط به کاهش یونهای Fe^{3+} به Fe^0 ، Mn^{3+} به Mn^0 و Zn^{2+} به Zn^0 هستند. این فرآیندها همچنین موجب اعوجاج ساختار بلوری و تشکیل ماتریس Li_2O می شود که نشان دهنده تغییرات ساختاری و شیمیایی در حین لیتاسیون است [۳۴-۳۵]. پیک چهارم غیرقابل برگشت بوده و مربوط به تخریب الکترولیت و ایجاد فاز میانی الکترولیت-جامد (SEI) در مرز الکترولیت و الکتروود است [۳۶]. همچنین، پیک کاتدی در ولتاژ $0/18$ ولت به کاهش بیشتر عناصر واسطه مرتبط است. طی چرخه های بعدی، پیک موجود در $0/51$ ولت به $0/81$ ولت انتقال یافته است و دیگر پیک های کاتدی ناپدید شده اند که نشان دهنده تشکیل لایه SEI پایدار است.

در اولین اسکن مثبت (دیلیتاسیون)، دو پیک آنودی در ولتاژهای $0/88$ و $1/61$ ولت شناسایی شده است. این پیک ها به ترتیب نمایانگر اکسیداسیون عناصر کاهش یافته طی فرایند کاتدی و تجزیه ماتریس Li_2O هستند [۳۷]. طی چرخه های بعدی، پیک های آنودی بدون تغییر باقی مانده اند. همپوشانی نمودارهای ولتامتری چرخه ای در چرخه های مختلف نشان دهنده برگشت پذیری عالی واکنش های اکسایش-کاهش ماده الکتروودی $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ است.

شکل (۶) عملکرد چرخه ای و بازده کولمبیک آن $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ تحت نرخ شارژ/دشارژ 500 میلی آمپر بر گرم را نشان می دهد. پس از گذشت 200 چرخه، در اثر واکنش تبدیل، ظرفیت باتری از 773 به حدود 1046 میلی آمپر ساعت بر گرم رسیده است که گویای پایداری چرخه ای برجسته این ماده آندی است. علاوه بر این، بازده کولمبیک متوسط بالای 99 درصد نشان از بازدهی بالای این ماده در شرایط عملیاتی طولانی مدت دارد. واکنش های جانبی، تشکیل لایه SEI و تغییرات برگشت ناپذیر ساختاری باعث کاهش بازده کولمبیک در چرخه های اول شده است [۳۷].

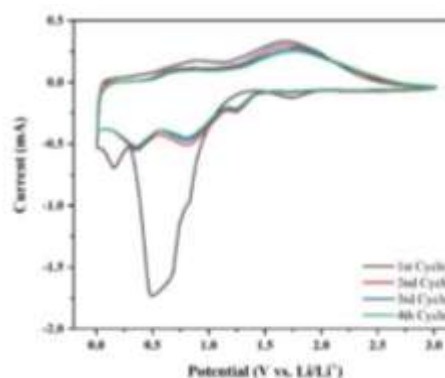
می تواند به بهبود عملکرد الکترودهای مورد استفاده در باتری های لیتیوم-یون منجر شود.



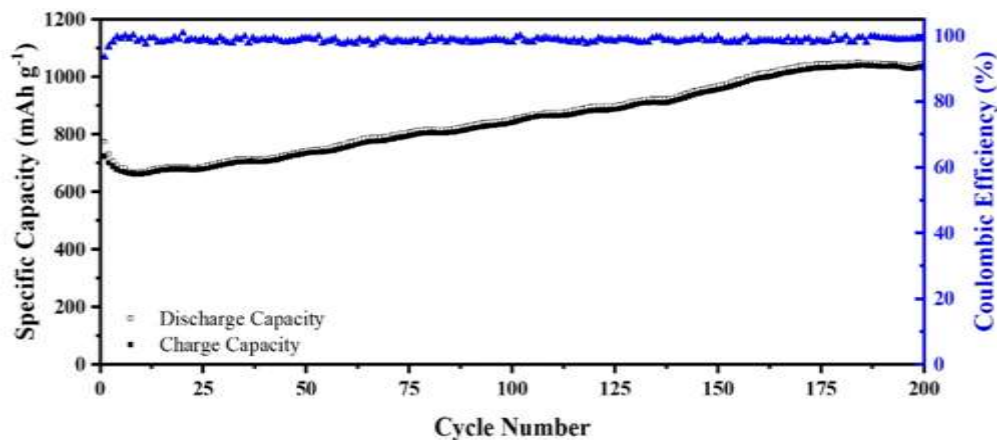
شکل (۴): تصویر TEM نانوذرات اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در مقیاس 100 نانومتر.

۳-۲- عملکرد الکتروشیمیایی

در این تحقیق، چرخه پذیری آن $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ از طریق تکنیک ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج چهار چرخه اول، وجود چندین پیک کاتدی و آنودی را نشان می دهند که به فرآیندهای ورود و خروج یون لیتیوم (Li^+) و تغییرات ساختاری حین شارژ و دشارژ مربوط است. این پیک ها به درک بهتر رفتار الکتروشیمیایی و پایداری ساختار آن در طول چرخه های شارژ و دشارژ کمک می کنند.

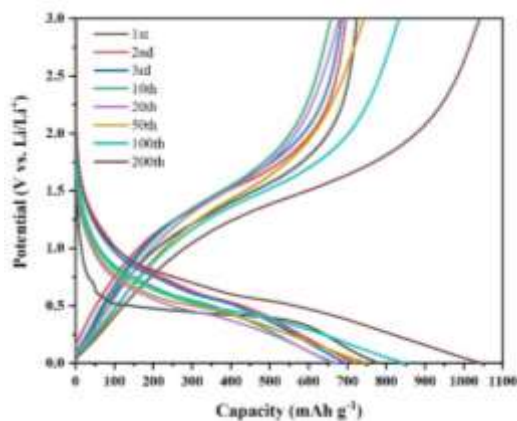


شکل (۵): نتایج چهار چرخه اول ولتامتری چرخه ای نانوذرات اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در نرخ اسکن $0/2$ میلی ولت بر ثانیه در بازه $0/1$ تا $3/0$ ولت.



شکل (۶). عملکرد چرخه‌ای اکسید آنتروپی بالا سنتر شده در نرخ شارژ ۵۰۰ میلی آمپر بر گرم.

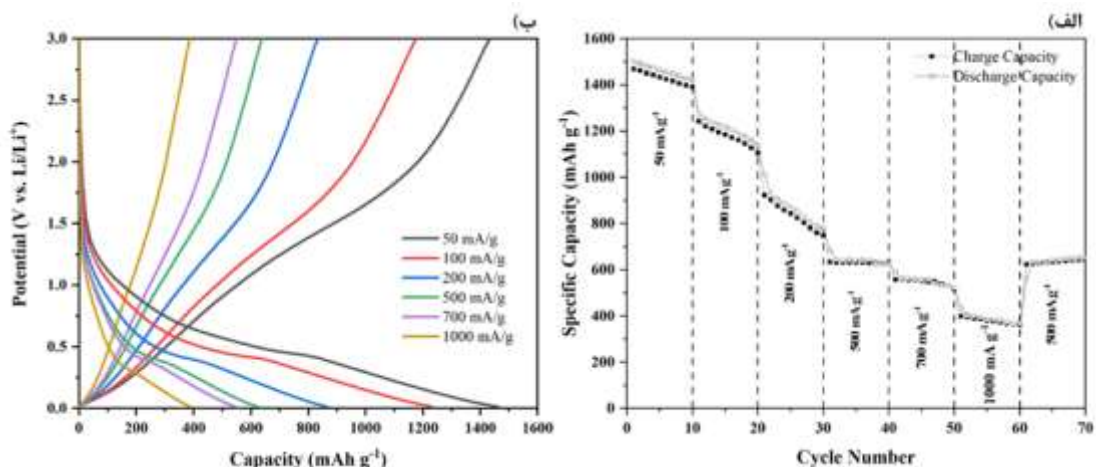
چرخه ناشی از تشکیل لایه SEI است که با نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای نیز تطابق دارد. با پیشرفت فرایند شارژ/دشارژ، بازده کولمبیک به تدریج افزایش یافته و به بیش از ۹۹ درصد رسیده است. نهایتاً در چرخه دویستم، بازده کولمبیک ۹۹/۹ درصد ثبت شده است که نشان‌دهنده افزایش پایداری و عملکرد الکتروود در طول زمان است.



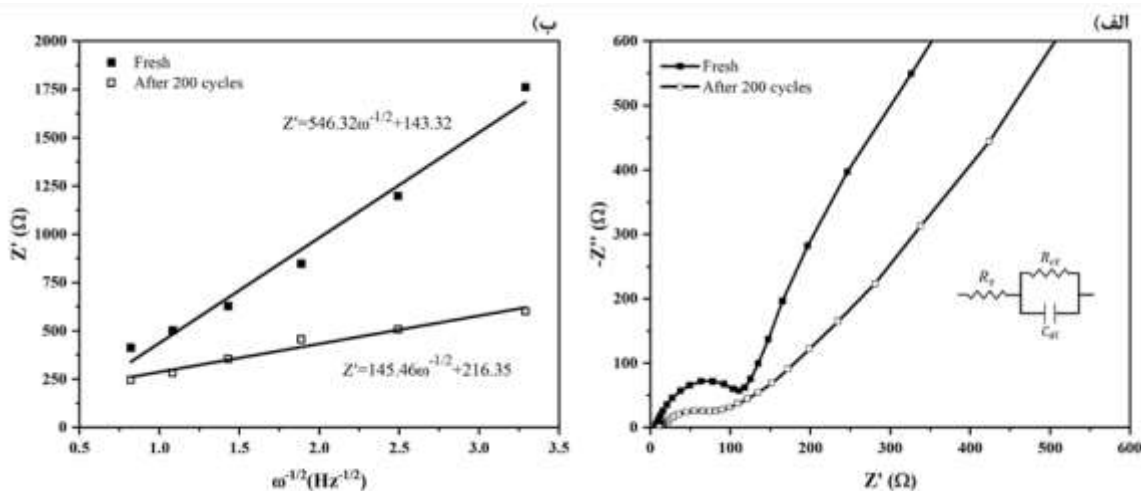
شکل (۷): پروفایل شارژ/دشارژ متناظر نمودار عملکرد چرخه‌ای اکسید آنتروپی بالا سنتر شده در نرخ شارژ ۵۰۰ میلی آمپر بر گرم.

پس از مرحله فعال‌سازی، ظرفیت باتری به تدریج افزایش یافته است. این امر ناشی از ایجاد مکان‌های الکترواکتیو جدید به واسطه نفوذ تدریجی الکتروولیت در ساختار ماده است که باعث کاهش مسیر انتقال برای یون‌های Li^+ ، تسریع فرایند نفوذ و در نتیجه بهبود عملکرد الکتروشیمیایی باتری می‌شود. این پدیده‌ای در مواد مبتنی بر مکانیزم‌های تبدیل معمولاً مشاهده می‌شود. همچنین، نوسانات مشاهده‌شده در نمودار شارژ و دشارژ به دلیل تغییرات پیوسته ساختاری رخ داده در طول فرایندهای شارژ و دشارژ است.

شکل (۷) پروفایل شارژ/دشارژ متناظر نمودار عملکرد چرخه‌ای در نرخ شارژ ۵۰۰ میلی آمپر بر گرم را نشان می‌دهد. در اولین چرخه، الکتروود ابتدا تا ۳/۰ ولت شارژ شده و سپس از پتانسیل مدار باز به تدریج تا ۲/۶ ولت افت پیدا کرده است و در نهایت به ۰/۰۱ ولت کاهش می‌یابد. در این فرآیند، ظرفیت شارژ ۷۲۳ میلی آمپر ساعت بر گرم و ظرفیت دشارژ ۷۷۳ میلی آمپر ساعت بر گرم ثبت شده است که نشان‌دهنده بازده کولمبیک ۹۴ درصدی در این چرخه است. بازده کولمبیک پایین در این



شکل (۸): (الف) قابلیت نرخ‌پذیری و (ب) پروفایل شارژ/دشارژ متناظر آن برای اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در نرخ شارژهای ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم.



شکل (۹): (الف) نمودار نایکوئیست و (ب) نمودار Z'' بر حسب $\omega^{-0.5}$ در بازه ۱ تا ۴۰ هرتز اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده.

کاهش اندازه ذرات، مسیر نفوذ یون Li^+ کاهش یافته و همچنین سطح تماس بین الکتروود و الکترولیت افزایش می‌یابد که این امر منجر به افزایش ظرفیت و قابلیت نرخ‌پذیری می‌شود [۳۸]. بر این اساس، قابلیت نرخ‌پذیری بالا و عملکرد چرخه‌ای برجسته الکتروود $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ را می‌توان نانو مقیاس بودن ذرات و سطح ویژه بالای اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده نسبت داد.

پروفایل شارژ/دشارژ متناظر نمودار قابلیت نرخ‌پذیری اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در شکل ۸-ب نشان داده شده است.

شکل ۸-الف قابلیت نرخ‌پذیری اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده را نشان می‌دهد. ظرفیت اولیه ۱۴۳۲، ۱۱۷۶، ۸۳۲، ۶۳۰، ۵۴۸ و ۳۸۶ میلی‌آمپر بر گرم به ترتیب در نرخ شارژهای ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم ثبت شده است. هنگامی که نرخ شارژ دوباره به ۵۰ میلی‌آمپر بر گرم برگردانده می‌شود، ظرفیت باتری به مقدار ۶۳۴ میلی‌آمپر ساعت بر گرم می‌رسد که نشان‌دهنده بازیابی ساختاری فوق‌العاده این الکتروود است. تحقیقات نشان می‌دهند که کاهش اندازه ذرات به‌طور قابل توجهی باعث بهبود عملکرد الکتروودها می‌شود. با

جدول (۲): نتایج حاصل شده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده.

چرخه	۱	۲۰۰
$R_{ct}(\Omega)$	۸۰/۲۲	۹۷/۴۷
$R_s(\Omega)$	۵/۳۰	۷/۹۷
$\sigma_\omega (\Omega/\sqrt{s})$	۵۴۶/۳۲	۱۴۵/۴۶
D_{Li^+} ($cm^2s^{-1}, \times 10^{-14}$)	۱/۰۵	۱۳/۳۷

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، مقاومت‌های R_s و R_{ct} پس از ۲۰۰ چرخه تغییر قابل توجهی از خود نشان نداده‌اند که حاکی از عدم تجمع موضعی نانوذرات فعال اکسید با آنتروپی بالا در الکتروود است. همچنین، ضریب نفوذ یون Li^+ در اکسید با آنتروپی بالا برای سلول تازه ($cm^2s^{-1}, \times 10^{-14}$) ۱/۰۵ محاسبه شده است درحالی‌که ضریب نفوذ یون Li^+ در نمونه پس از ۲۰۰ چرخه ($cm^2s^{-1}, \times 10^{-14}$) ۱۳/۳۷ بوده است. این پدیده نشان‌دهنده تشکیل لایه فصل مشترک الکترولیت-جامد پایدار و در نتیجه کاهش کانال‌ها نفوذ یون لیتیوم در اکسیدهای با آنتروپی بالا است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات اکسید با آنتروپی بالا $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ به روش هیدروترمال سنتز شده و سپس در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شده است. نتایج مشخصه‌یابی سنتز ماده با خلوص بالا، توزیع یکنواخت عناصر و اندازه ذرات ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. نمونه سنتز شده به‌عنوان آند باتری لیتیم-یون مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج ولتاژمتری چرخه‌ای، برگشت‌پذیری واکنش‌های اکسایش-کاهش ماده آندی سنتز شده را به خوبی نشان داده است. همچنین، این باتری ظرفیت اولیه ۷۷۳ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را از خود نشان داده است که در مقایسه با نمونه بودن وانادیوم استفاده شده در تحقیق کرمی و همکارانش [۱۸] شاهد افزایش ظرفیت ۴۶ درصدی بوده‌ایم. این موضوع اهمیت حضور وانادیوم و تأثیر آن بر ظرفیت را نشان می‌دهد. همچنین، این ظرفیت با گذشت ۲۰۰ چرخه در اثر واکنش تبدیل و ایجاد

قابلیت نرخ‌پذیری بالای اکسید به آنتروپی بالا را همچنین می‌توان به ضریب نفوذ یون Li^+ نسبت داد که از طریق طیف‌سنجی امپدانس الکترومغناطیسی محاسبه شده است.

برای ارزیابی ضریب نفوذ و مقاومت انتقال بار نانوذرات اکسید با آنتروپی بالا $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ ، از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز استفاده شده است. این آزمایش بر روی نمونه تازه و همچنین پس از گذشت ۲۰۰ چرخه انجام شده و نمودار نایکوئیست مربوط به آن در شکل ۹- الف رسم شده است.

نمودار نایکوئیست از دو بخش تشکیل شده است. بخش نیم‌دایره‌ای شکل که نمایانگر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و بخش خطی که برای تعیین ضریب نفوذ ماده الکتروودی استفاده می‌شود.

به‌منظور ارزیابی ضریب نفوذ، نمودار Z' برحسب $\omega^{(-0.5)}$ در دامنه فرکانس ۴۰ هرتز تا ۱ کیلوهرتز رسم شده است و در شکل ۹- ب نمایش داده شده است.

با استفاده از شیب نمودار Z' برحسب $\omega^{(-0.5)}$ در دامنه فرکانس ۴۰ هرتز تا ۱ کیلوهرتز (کم فرکانس)، مطابق با معادله ۲، می‌توان ضریب نفوذ یون لیتیوم را محاسبه کرد [۳۹].

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_\omega^2} \quad (۲)$$

در معادله (۲)، D_{Li^+} برابر با ضریب نفوذ یون لیتیوم، R برابر با ثابت گازها، T برابر با دمای مطلق، F برابر با ثابت فارادی، n برابر با تعداد الکترون انتقال یافته به ازای هر مولکول ($n = 1$)، A برابر با سطح مقطع الکتروود و C برابر با غلظت یون لیتیوم در الکترولیت ($1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$) است. جدول (۲)، نتایج حاصل شده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی اکسید با آنتروپی بالا را نشان می‌دهد.

materials for lithium-ion battery", *Electrochimica Acta*, vol. 296, pp. 565-574, 2019.

[9] S. Xu, C. M. Hessel, H. Ren, R. Yu, Quan Jin, M. Yang, H. Zhao & D. Wang, " $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ multi-shelled hollow microspheres for lithium ion battery anodes with superior capacity and charge retention", *Energy & environmental science*, vol. 7, no. 2, pp. 632-637, 2014.

[10] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee & G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future", *Materials today*, vol. 18, no. 5, pp. 252-264, 2015.

[11] X. Li, W. Zhang, K. Lv, J. Liu & A. Bayaguud, "Research progress on high-entropy oxides as advanced anode, cathode, and solid-electrolyte materials for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 620, p. 235259, 2024.

[12] R. Guo, Y. Yang, Ch. Zhao & F. Hua, "The Role of High-Entropy Materials in Lithium-Based Rechargeable Batteries", *Advanced Functional Materials*, vol. 34, no. 18, p. 2313168, 2024.

[13] B. Ran, H. Li, R. Cheng, Z. Yang, Y. Zhong, Y. Qin, Ch. Yang & Ch. Fu, "High-Entropy Oxides for Rechargeable Batteries", *Advanced Science*, p. 2401034, 2024.

[14] S. Ma, M. Jiang, P. Tao, Ch. Song, J. Wu, J. Wang, T. Deng & W. Shang, "Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review", *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 28, no. 6, pp. 653-666, 2018.

[15] A. Sarkar, L. Velasco, D. Wang, Q. Wang, G. Talasila, L. de Biasi, Ch. Kübel, T. Brezesinski, S. S. Bhattacharya, H. Hahn & B. Breitung, "High entropy oxides for reversible energy storage", *Nature communications*, vol. 9, no. 1, p. 3400, 2018.

[16] C. Y. Huang, C. W. Huang, M. C. Wu, J. Patra, T. X. Nguyen, M. T. Chang, O. Clemens, J. M. Ting, J. Li, J. K. Chang & W. W. Wu, "Atomic-scale investigation of Lithiation/Delithiation mechanism in High-entropy spinel oxide with superior electrochemical performance", *Chemical Engineering Journal*, vol. 420, p. 129838, 2021.

[17] D. Wang et al., Sh. Jiang, Ch. Duan, J. Mao, Y. Dong, K. Dong, Zh. Wang, Sh. Luo, Y. Liu & X. Qi, "Spinel-structured high entropy oxide $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$ as anode towards superior lithium

مکان‌های الکترواکتیو جدید به واسطه نفوذ تدریجی الکترولیت در ساختار ماده افزایش یافته به مقدار ۱۰۴۶ میلی آمپر ساعت بر گرم رسیده است. بعلاوه، این باتری بازده کولمبیک عالی ۹۹/۹ درصد را در چرخه ۲۰۰ ثبت کرده است. همچنین، مطالعات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی افزایش ضریب نفوذ یون Li^+ در ساختار ماده را با گذشت هر چرخه نشان می‌دهد که ناشی از تشکیل لایه SEI پایدار و در نتیجه کاهش کانال‌ها نفوذ یون لیتیوم در اکسیدهای با آنتروپی بالا است.

۵- منابع

[1] D. Xiong, X. Li, Z. Bai & S. Lu, "Recent advances in layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene for electrochemical energy storage", *Small*, vol. 14, no. 17, p. 1703419, 2018.

[2] B. Scrosati, K. Abraham, W. A. van Schalkwijk & J. Hassoun, "Lithium batteries: advanced technologies and applications", *John Wiley & Sons*, 2013.

[3] J. B. Goodenough & K. S. Park, "The Li-ion rechargeable battery: a perspective", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 4, pp. 1167-1176, 2013.

[4] S. Chu, Y. Cui & N. Liu, "The path towards sustainable energy", *Nature materials*, vol. 16, no. 1, pp. 16-22, 2017.

[5] M. Li, T. Liu, X. Bi, Zh. Chen, K. Amine, Ch. Zhong & J. Lu "Cationic and anionic redox in lithium-ion based batteries", *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 6, pp. 1688-1705, 2020.

[6] G. M. Huang, C. W. Huang, N. Kumar, C. Y. Huang, T. Y. Tseng & W. W. Wu, "In situ TEM investigation of electron beam-induced ultrafast chemical lithiation for charging", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 2, pp. 648-655, 2020.

[7] F. X. Ma, H. Hu, H. B. Wu, Ch. Y. Xu, Z. Xu, L. Zhen, X. W. D. Lou, "Formation of Uniform Fe_3O_4 Hollow Spheres Organized by Ultrathin Nanosheets and Their Excellent Lithium Storage Properties", *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 27, no. 27, pp. 4097-4101, 2015.

[8] Y. Gao, L. Yin, S. J. Kim, H. Yang, I. Jeon, J. P. Kim, S. Y. Jeong, H. W. Lee, Ch. R. Cho, "Enhanced lithium storage by ZnFe_2O_4 nanofibers as anode

- [27] Y. Du, F. Yang, J. Li, M. Jiang, J. Yin, Q. Hu & J. Zhang, "Electrocatalytic performances of high-entropy spinel oxide $(\text{Cr}_1/5\text{Mn}_1/5\text{Ni}_1/5\text{Fe}_1/5\text{Co}_1/5)_3\text{O}_4$ for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 1004, p. 175923, 2024.
- [28] C. Feng, Y. Zhou, M. Chen, L. Zou, X. Li, X. An, Q. Zhao, P. Xiaokaiti, A. Abudula, K. Yan & G. Guan, "High-entropy spinel $(\text{FeCoNiMnAl})_3\text{O}_4$ with three-dimensional microflower structure for stable seawater oxidation", *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, vol. 349, p. 123875, 2024.
- [29] M. R. Esmacili, S. Noorsina & S. K. Sadrnezhaad, "High-entropy spinel-structured $(\text{VCrNiCoMn})_3\text{O}_4$ anode for Li-ion batteries", *Journal of Energy Storage*, vol. 105, p. 114796, 2025.
- [30] J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mikula, A. Knapik, K. Mroccka, W. Tejchman, M. Danielewski & M. Martin, "Synthesis and microstructure of the $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure", *Materials Letters*, vol. 216, pp. 32-36, 2018.
- [31] A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang, Ch. Hein, R. Kautenburger, Clemens & H. Hahn, "Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, no. 5, pp. 2318-2327, 2018.
- [32] K. A. Jarvis, C. C. Wang, A. Manthiram & P. J. Ferreira, "The role of composition in the atomic structure, oxygen loss, and capacity of layered Li-Mn-Ni oxide cathodes", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 5, pp. 1353-1362, 2014.
- [33] M. Chen, D. Chen, Y. Liao, X. Zhong, W. Li & Y. Zhang, "Layered lithium-rich oxide nanoparticles doped with spinel phase: acidic sucrose-assistant synthesis and excellent performance as cathode of lithium ion battery", *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 7, pp. 4575-4584, 2016.
- [34] B. Liang, Y. Ai, Y. Wang, C. Liu, S. Ouyang & M. Liu, "Spinel-type $(\text{FeCoCrMnZn})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide: Facile preparation and supercapacitor performance", *Materials*, vol. 13, no. 24, p. 5798, 2020.
- [35] C. Duan, K. Tian, X. Li, D. Wang, H. Sun, R. Zheng, Zh. Wang & Y. Liu, "New spinel high-entropy oxides $(\text{FeCoNiCrMnXLi})_3\text{O}_4$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$) as the anode material for lithium-ion batteries", *Ceramics International*, vol. 47, no. 22, pp. 32025-32032, 2021.
- storage performance", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 844, p. 156158, 2020.
- [18] K. Karami, S. Amjad-Iranagh, K. Dehghani, M. H. Saznaghi & R. Riahifar, "Using spinel $(\text{CrNiFeMnZn})_3\text{O}_4$ nanoparticles HEOs as free cobalt anode in ion-lithium batteries", *Journal of Energy Storage*, vol. 101, p. 113823, 2024.
- [19] L. Oroszová, D. Csík, G. Baranová, G. Bortel, R. Džunda, L. Temleitner, M. Hagarová, B. Breitung & K. Saksl, "Utilizing High-Capacity Spinel-Structured High-Entropy Oxide $(\text{CrMnFeCoCu})_3\text{O}_4$ as a Graphite Alternative in Lithium-Ion Batteries", *Crystals*, vol. 14, no. 3, p. 218, 2024.
- [20] D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoe, A. K. Meena & N. Dragoe, "Colossal dielectric constant in high entropy oxides", *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 10, no. 4, pp. 328-333, 2016.
- [21] H. Li, Y. Zhou, Zh. Liang, H. Ning, X. Fu, Zh. Xu, T. Qiu, W. Xu, R. Yao, & J. Peng, "High-entropy oxides: advanced research on electrical properties", *Coatings*, vol. 11, no. 6, p. 628, 2021.
- [22] M. Fracchia, M. Coduri, P. Ghigna & U. Anselmi-Tamburini, "Phase stability of high entropy oxides: A critical review", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 44, no. 2, pp. 585-594, 2024.
- [23] H. Leng, P. Zhang, J. Wu, T. Xu, H. Deng, P. Yang, Sh. Wang, J. Qiu, Zh. Wu & Sh. Li, "The elemental pegging effect in locally ordered nanocrystallites of high-entropy oxide enables superior lithium storage", *Nanoscale*, vol. 15, no. 47, pp. 19139-19147, 2023.
- [24] J. Ma & C. Huang, "High entropy energy storage materials: Synthesis and application", *Journal of Energy Storage*, vol. 66, p. 107419, 2023.
- [25] S. Schweidler, M. Botros, F. Strauss, Q. Wang, Y. Ma, L. Velasco, G. Cadilha Marques, A. Sarkar, Ch. Kübel, H. Hahn, J. Aghassi-Hagmann, T. Brezesinski & B. Breitung, "High-entropy materials for energy and electronic applications", *Nature Reviews Materials*, vol. 9, no. 4, pp. 266-281, 2024.
- [26] X. Han, D. Li, J. Zhou, Y. Zheng, L. Kong, L. Lid & F. Yan, "Electrospun single-phase spinel magnetic high entropy oxide nanoparticles via low-temperature ambient annealing", *Nanoscale Advances*, vol. 5, no. 11, pp. 3075-3083, 2023.

[39] B. Xiao, G. Wu, T. Wang, Zh. Wei, Y. Sui, B. Shen, J. Qi, F. Wei & J. Zheng, "High-entropy oxides as advanced anode materials for long-life lithium-ion Batteries", Nano Energy, vol. 95, p. 106962, 2022.

[36] X. Fan, J. Shao, X. Xiao, L. Chen, X. Wang, Sh. Lia & H. Gea, "Carbon encapsulated 3D hierarchical Fe_3O_4 spheres as advanced anode materials with long cycle lifetimes for lithium-ion batteries", Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, no. 35, pp. 14641-14648, 2014.

۶- پی نوشت

- [1] Lithium-Ion Batteries
- [2] Transition Metal Oxides
- [3] High Entropy Oxides
- [4] Sarkar et al
- [5] Karami et al
- [6] Cetyl Trimethyl Amonium Bromide
- [7] Polyvinylidene Fluoride
- [8] N-Methyl-2-Pyrrolidone
- [9] X-Ray Diffraction
- [10] Scanning Electron Microscope
- [11] X-Ray Energy Diffraction Spectroscopy
- [12] Inductively Coupled Plasma Spectroscopy
- [13] Transmission Electron Microscopy
- [14] Cyclic Voltammetry
- [15] Electromagnetic Impedance Spectroscopy

[37] Y. Deng, Q. Zhang, S. Tang, L. Zhang, Sh. Deng, Zh. Shibe & G. Chen, "One-pot synthesis of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ hollow spheres as superior anode materials for lithium ion batteries", Chemical communications, vol. 47, no. 24, pp. 6828-6830, 2011.

[38] N. Qiu, H. Chen, Z. Yang, S. Sun, Y. Wang & Y. Cui, "A high entropy oxide ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) with superior lithium storage performance", Journal of Alloys and Compounds, vol. 777, pp. 767-774, 2019.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

تأثیر نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر خواص ترکیب RDX: شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی

مقاله پژوهشی

اسماعیل ایومن^{۱*}، سید احد هاشمی^{۲*}

۱- پژوهشگر، دانشکده نانوفناوری، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

۲- کارشناسی ارشد، مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

* esmaeilayoman@alum.semnan.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۱۱	کامپوزیت‌های بین‌مولکولی فراپایدار مخلوطی از اکسید فلزی و فلز با اندازه نانو هستند که در شرایط عادی پایدار هستند. هدف اصلی در این تحقیق، بررسی اثرات نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ برای اولین بار بر خواص ترکیب هگزژون (RDX) است؛ بنابراین، در این پژوهش اثرات نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر خواص ترکیب RDX، شامل انرژی فعال‌سازی، فشار انفجار، سرعت انفجار و دمای انفجار با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مطالعه شده است. نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان دادند که نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ عملکرد کاتالیزوری بالایی بر ترکیب RDX دارد، به‌طوری‌که انرژی فعال‌سازی، فشار انفجار و سرعت انفجار نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ به ترتیب حدود ۴۳/۹۸٪، ۲۰/۴۶٪ و ۱۷/۹۲٪ کمتر از RDX خالص هستند. به‌طور خلاصه، پارامترهای انرژی فعال‌سازی، فشار انفجار، دمای انفجار و سرعت انفجار به‌دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای ترکیب RDX خالص از مقادیر ۱۰۰/۷۶ kJ/mol، ۲۸/۹۴ GPa، ۲۷۲۳/۶۲ K و ۷۵۶۰/۱۶ m/s به ترتیب برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به مقادیر ۶۵/۵۰ kJ/mol، ۲۷/۱۴ GPa، ۷۳۸۹/۷۴ m/s و ۳۱۳۸/۵۱ K تغییر می‌کنند.
پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۱۹	
کلیدواژگان:	
نانوترمیت	
شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	
انرژی فعال‌سازی	
چپمن-ژوگت.	

Influence of $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanothermite on the RDX Properties: Molecular Dynamics Simulations

Esmaeil Ayoman^{1*}, Seyed Ahad Hashemi²

1. Researcher, Department of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University, Semnan, Iran

2. M.Sc, Malek Ashtar University of Technology, Faculty of Chemistry & Chemical Engineering, Tehran, Iran.

* esmaeilayoman@alum.semnan.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Nanothermite

Molecular Dynamics Simulation

Activation Energy

Chapman-Jouguet.

Abstract

Metastable intermolecular composites are mixtures of nanosized metal oxide/metal that are stable under normal conditions. The main goal of this work is investigated $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanothermite effects on the properties of RDX, for the first time. Thus, the effects of the $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanothermite on the RDX properties, such as activation energy, detonation pressure, detonation velocity, and detonation temperature were studied in terms of the molecular dynamic simulations, in this work. The results of the molecular dynamic simulation show that the $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanothermite has high catalytic performance on the RDX, while the activation energy, detonation pressure, and detonation velocity of the $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ nanocomposite was 43.98, 20.46, and 17.92% lower than that of the pure RDX, respectively. Generally, The activation energy, detonation pressure, detonation velocity, and detonation temperature parameters obtained from the molecular dynamic simulation for the pure RDX changed from 100.76 kJ/mol, 28.94 GPa, 7560.16 m/s, and 2723.62 K to 56.78 kJ/mol, 23.05 GPa, 3217.52, and 6411.26 m/s for the $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite, respectively.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Esmaeil Ayoman, Seyed Ahad Hashemi, Influence of $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanothermite on the RDX Properties: Molecular Dynamics Simulations, New Process in Material Engineering, 2025, 19(3), 13-24.

۱- مقدمه

سوپر نانوترمیت یک سیستم واکنش‌پذیر از مواد پرنرژ می‌باشد. بر فلز در مقیاس نانو است که با عملیات ترکیبی پودر آلومینیوم و نانو اکسید فلزی (نظیر NiO ، Fe_2O_3 ، Co_3O_4 ، CuO) به دست می‌آید [۱-۴]. این سیستم‌ها به‌عنوان کامپوزیت‌های بین مولکولی فرایدار (MIC) نیز شناخته می‌شوند [۵]. نانوترمیت‌ها می‌توانند محترق یا منفجر شوند و مقدار زیادی گرما را به سرعت از طریق واکنش اکسایش-کاهش آزاد کنند [۶-۷]. واکنش‌های ترکیبی یک فرآیند پیچیده همراه با مقدار زیادی آزاد شدن گرما و سرعت انتشار سریع موج احتراق است [۸-۹]. علاوه بر این، نانوترمیت عملکرد کاتالیزوری خوبی طی فرایند احتراق دارد؛ بنابراین، توسعه نانوترمیت‌های جدید و بهبود واکنش‌پذیری و آزادسازی انرژی آن‌ها مهم است.

واکنش‌پذیری نانوترمیت را می‌توان با انتخاب اجزای مختلف در مقیاس نانو تنظیم کرد [۱۰-۱۱]. در مقایسه با اکسیدهای تک‌فلزی، نانو اکسیدهای فلزی کامپوزیتی نظیر CuCo_2O_4 ، MFe_2O_4 و MCo_2O_4 دارای اجزای مختلفی هستند که در مقیاس نانو ترکیب شده‌اند و می‌توانند اثر هم‌افزایی داشته باشند [۱۲-۱۴]. علاوه بر این، بسیاری از اجزای نانو کاتالیست کامپوزیت چند جزئی با یکدیگر دوپ شده‌اند. این امر به‌راحتی شبکه کریستالی را منحرف می‌کند و به نقص بیشتر در نانو دانه‌ها منجر می‌شود و در نتیجه مراکز فعال را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد [۱۵]؛ بنابراین، انتظار می‌رود که سیستم نانوترمیت مبتنی بر فلز Al با نانو اکسید فلزی کامپوزیتی به‌عنوان یک اکسیدکننده، واکنش‌پذیری بالاتر، احتراق و عملکرد کاتالیزوری بهتری را نسبت به سیستم تک اکسید فلزی داشته باشد. همچنین، ترکیباتی نظیر CuCo_2O_4 ، MgCo_2O_4 ، ZnCo_2O_4 و NiCo_2O_4 دارای خلوص بالا، مورفولوژی منظم و هزینه کم هستند، بنابراین توجه گسترده‌ای را به خود جلب کردند. علاوه بر این، گزارش‌های اخیر عملکرد کاتالیزوری عالی نانو اکسیدهای فلزی کامپوزیتی را

بر روی مواد پرنرژ نشان دادند [۱۶-۱۷]. نانوترمیت‌های $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ [۱۸] و $\text{Al}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ [۱۹] نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و دارای ویژگی‌های آزادسازی انرژی، عملکرد احتراقی عالی در مقایسه با ترمیت حاوی اکسید تک فلزی هستند.

تأثیر اکسید فلزی کامپوزیتی سه فلزی $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ مبتنی بر فلز Al به‌عنوان یک نانوترمیت بر خواص ترکیب هگزورن (RDX) بررسی نشده است؛ بنابراین، در مورد تأثیر این نانوترمیت بر عملکرد ترکیب RDX هیچ درک روشنی وجود ندارد. انتظار می‌رود که با توجه به ماهیت و خواص ویژه نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و تماس اجزای آن با ترکیب RDX، تفاوت قابل ملاحظه‌ای در خواص و عملکرد ترکیب RDX خالص و نانو کامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ وجود داشته باشد.

از نانو کامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ می‌توان در آغازش مواد پرنرژ قوی و همچنین نازل‌ها استفاده نمود، زیرا گرمای و دمای بالا و همچنین فشار و سرعت انفجار پایینی را ایجاد می‌کند؛ بنابراین، در این پژوهش برای اولین بار با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی واکنشی (ReaxFF-MD^1) توسط نرم‌افزار لمپس^۲ تأثیر نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر پارامترهای انرژی فعال‌سازی (E_a^3) و حالت چپن-ژوگت (CJ^4) ترکیب RDX بررسی شده است. نتایج نشان دادند که در مقایسه با ترکیب RDX خالص، پارامتر E_a ترکیب RDX به دلیل فعالیت کاتالیزوری نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ کاهش می‌یابد. علاوه بر این، فشار انفجار (P_{CJ}^5) و سرعت انفجار (D_{CJ}^6) نانو کامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ به دلیل تشکیل محصولات گازی کمتر، کاهش می‌یابند و در مقابل دمای انفجار (T_{CJ}^7) به دلیل وجود نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ افزایش پیدا می‌کند.

۲- روش تحقیق

۲-۱- جزئیات روش شبیه‌سازی MD

ساختار مدل‌های اولیه، یعنی ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با روش MD در نرم‌افزار لمپس شبیه‌سازی شدند [۲۰-۲۱]، همان‌طور که در مرجع [۲۲] شرح داده شده است، به‌طوری‌که در شبیه‌سازی‌های MD، ابتدا ساختارهای ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ برای پایدارسازی ساختارها بهینه‌سازی شدند. سطح انرژی پتانسیل ساختارهای مدنظر با فرایند کمینه‌سازی انرژی با استفاده از الگوریتم افت مداوم (CG^λ) به حداقل مقدار ممکن رسید که در آن مقادیر حداقل تحمل انرژی و تلرانس هم‌گرایی نیرو به ترتیب $0.0001 \text{ kcal/mol}/\text{\AA}$ و 0.0001 بودند [۲۰]. این روش به بهینه‌سازی هندسه نمونه‌های مبتنی بر اتم منجر می‌گردد. سپس هنگرد ایزوله یا میکروکنونیکال (NVE، شرایط انرژی، حجم و تعداد ذرات ثابت) برای کاهش تنش بین‌اتمی بر ساختارها انجام شد. برای انجام آن، تغییر جابه‌جایی تدریجی هر اتم به مقدار $10^{-10} \times 1 \text{ nm}$ در هر مرحله زمانی برای ایجاد ثبات فیزیکی محدود شده بود. پس از آن، شبیه‌سازی MD به مدت 10 ns با هنگرد کنونیکال (NVT، شرایط دما، حجم و تعداد ذرات ثابت) ادامه یافت. در این مرحله دمای اولیه نمونه‌ها در مقدار 7 K تنظیم شد؛ بنابراین از هنگرد هم‌دما-هم فشار (NPT، شرایط دما، فشار و تعداد ذرات ثابت) برای متعادل کردن ساختارها در دمای 7 K و فشار 1 atm به مدت 5 ns استفاده شد. متعاقباً، هنگرد NPT پس از هم‌گرایی دما به مقدار هدف در سیستم‌های اتمی مدل‌سازی شده، به هنگرد NVT تبدیل شد. در این مرحله دمای نمونه‌ها به 300 K افزایش یافت و در نهایت، در این وضعیت، با شبیه‌سازی MD انجام‌شده به مدت 5 ns فاز تعادلی سیستم‌ها حاصل شد؛ بنابراین، کل زمان انجام فرایند متعادل کردن سیستم‌ها 20 ns بود و گام زمانی 0.001 fs انتخاب شده بود. این مقدار گام زمانی برای دستیابی به دقت محاسباتی بالا، در این پژوهش انتخاب شده بود.

میدان نیروی‌های UFF و ReaxFF برای تعریف بر همکنش‌های اتمی در نمونه‌های طراحی شده استفاده شدند. پارامترهای ثابت میدان‌های نیرو مانند فاصله، انرژی و غیره در مراجع [۲۳-۲۴] ارائه شده‌اند. مقدار شعاع قطع برهمکنش‌های غیر پیوندی در تمام محاسبات در مقدار $12 \text{ \AA}$ تنظیم شده بود. مدل‌های ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ دارای ابعاد $88/31 \times 95/56 \times 99/00 \text{ \AA}$ بودند. شرایط مرزی متناوب در این مدل‌ها در تمام شبیه‌سازی‌های MD در نظر گرفته شده بود. قطر نانوذرات Al و $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ترتیب تقریباً $24 \text{ \AA}$ و $14 \text{ \AA}$ بود. علاوه بر این، نانوذرات Al با استفاده از سلول واحد مکعبی با $\alpha = 90^\circ$ و $\beta = \gamma = 90^\circ$ و پارامترهای شبکه $a = b = c = 4/04 \text{ \AA}$ و نانوذرات $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نیز توسط یک سلول واحد مکعبی با $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ و پارامترهای شبکه $a = b = c = 8/60 \text{ \AA}$ و چگالی اولیه (ρ_0) سوپرسلول‌های ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ترتیب برابر $1/861 \text{ g/cm}^3$ و $1/794 \text{ g/cm}^3$ است که مقدار چگالی ترکیب RDX خالص مطابق با نتایج تجربی و شبیه‌سازی پیشین است [۲۵-۲۶].

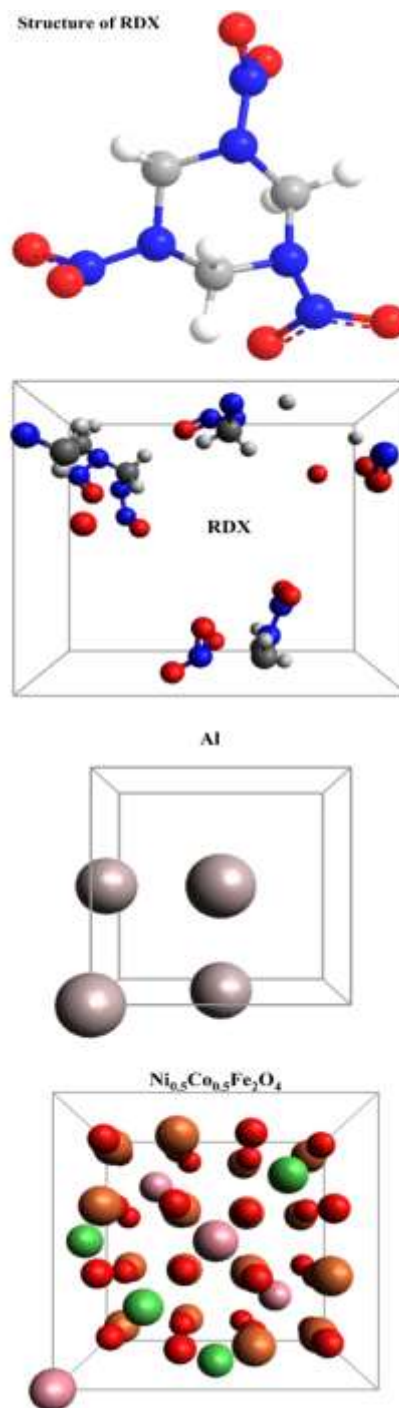
در شکل (۱) ساختار و سلول واحد ترکیب RDX خالص (با فرمول شیمیایی $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$) و اجزاء نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ارائه شدند. در این شکل اتم‌های کربن، اکسیژن، هیدروژن، آلومینیوم، نیتروژن، نیکل، آهن و کبالت به ترتیب با رنگ‌های خاکستری، قرمز، سفید، آلومینیومی، آبی، سبز، نارنجی و صورتی نمایش داده شدند.

توضیح داده شده است، تمرکز دارد. همان‌طور که در مراجع [۲۹] توضیح داده شده است، پارامترهای سینتیکی، تحولات اتمی، رابطه بین فشار-زمان و انرژی پتانسیل مطالعه شده است. پس از تعیین فاز تعادلی، هنگرد NVT در پنج دمای بالای مختلف (۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰ و ۳۵۰۰ K) انجام شد. پارامترهای CJ، شامل P_{CJ} ، T_{CJ} و D_{CJ} همان‌طور که در مرجع [۲۷-۲۸] توضیح داده شد، محاسبه شدند. حالت CJ دقیقاً خواص انفجاری مواد منفجره ثانویه را توصیف می‌کند. در این وضعیت، محصولات واکنش در ناحیه واکنش به تعادل شیمیایی می‌رسند. برای استخراج پارامترهای CJ، ابتدا متراکم‌سازی مدل‌ها توسط هنگرد NVT در نرم‌افزار لمپس انجام شد. در این مرحله، نسبت میرایی دما به‌طور چشمگیری بر پارامترهای خروجی ترمودینامیکی مؤثر است؛ بنابراین، مقادیر H_g به‌عنوان تابعی از V/V_0 در پنج دمای بالای مختلف محاسبه می‌شود. این دماها برای ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ به‌دلیل تفاوت در نمونه‌ها متفاوت هستند. در مرحله بعد، رابطه بین H_g و V/V_0 برای به دست آوردن مقدار V/V_0 که حالت $H = 0$ را حاصل می‌کند، برازش می‌گردد. در این مرحله از هنگرد NVE برای تعریف شرایط استفاده می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شبیه‌سازی MD برای پیش‌بینی خواص نمونه‌ها

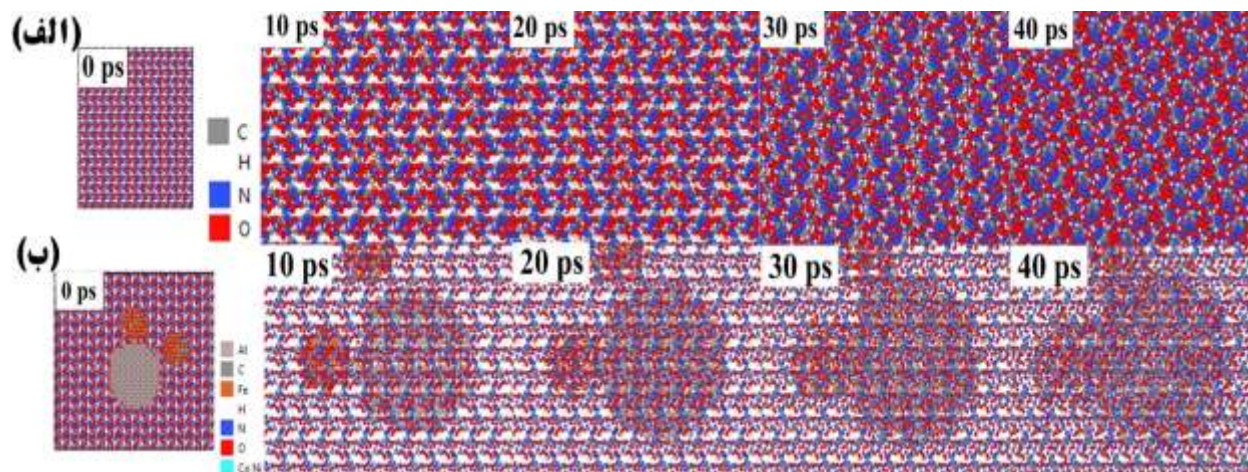
مدل‌های ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ استفاده شده در شبیه‌سازی MD در شکل (۲) نشان داده شده است. در این شکل مجموعه‌ای از تصاویر از زمان صفر تا ۴۰ ps ثانیه برای این مدل‌ها به‌منظور نمایش تغییر شکل ساختاری ارائه شدند. مولکول‌های ترکیب RDX به اندازه کافی با ساختار نانوذرات Al و $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ تماس برقرار می‌کنند؛ بنابراین، واکنش‌های بسیاری در سطح مشترک بین ذرات رخ می‌دهند. تغییر شکل‌هایی در ساختارهای Al، $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و RDX



شکل (۱): ساختار و سلول واحد ترکیب RDX خالص و اجزاء نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$.

این پژوهش بر مطالعه تحولات اتمی، پارامترهای انرژی فعال‌سازی، رابطه فشار و انرژی پتانسیل با زمان و پارامترهای CJ شامل P_{CJ} ، T_{CJ} و D_{CJ} همان‌طور که در مراجع [۲۷-۲۹]

مشاهده می‌شود، جایی که اتم‌ها به سرعت در مولکول‌های RDX پخش می‌شوند، همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است؛ بنابراین، تجزیه حرارتی و انفجار مولکول‌های RDX در مراحل اولیه و نهایی به دلیل وجود نانوذرات Al و $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در مولکول‌های RDX تسریع می‌شود.



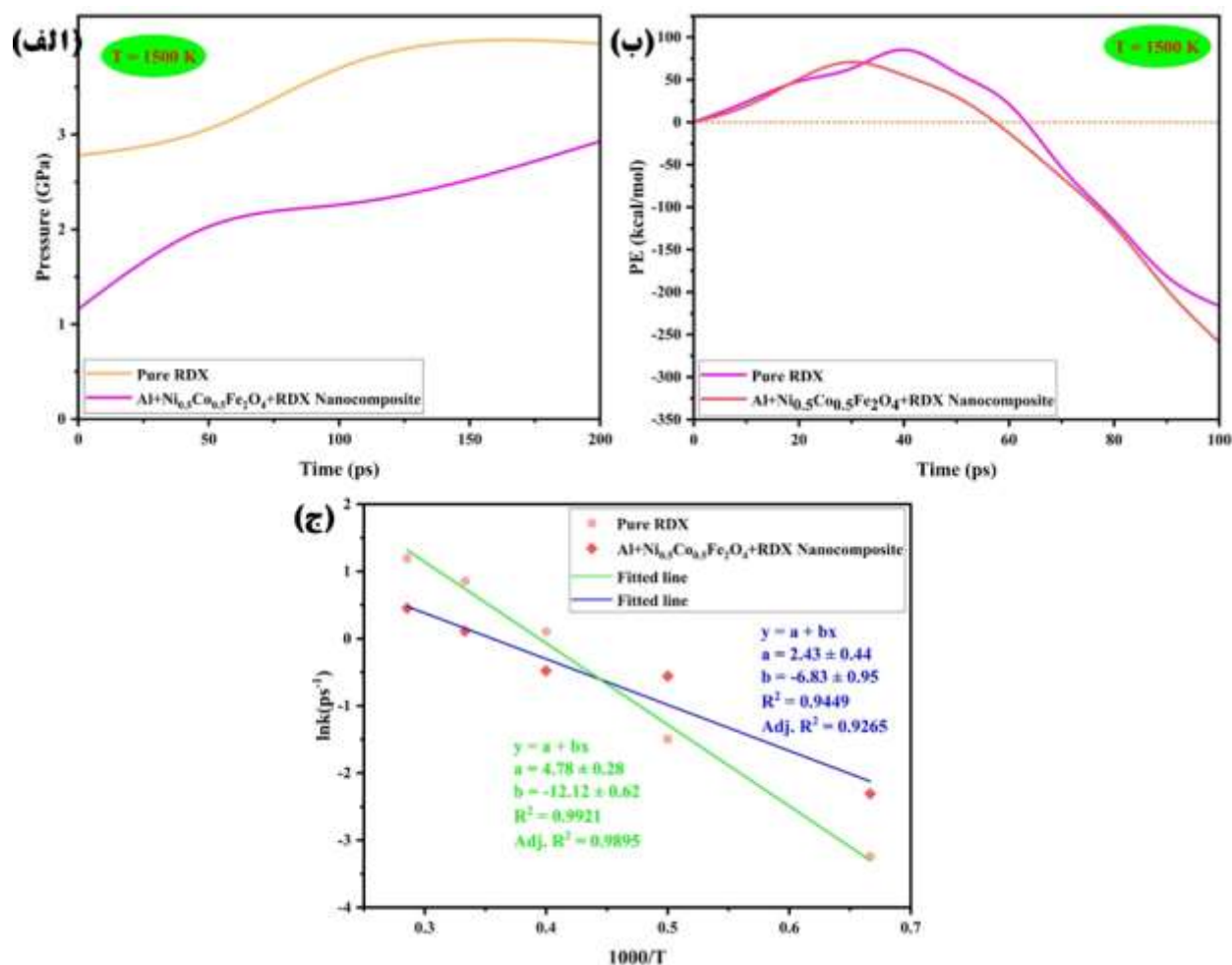
شکل (۲): (الف و ب) تصاویر مدل‌های ترکیب RDX خالص و نانو کامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ به ترتیب در زمان‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ps.

دلیل تغییرات در پارامتر PE است [۳۰]. مطابق با شکل (۳-ب)، ابتدا برای هر دو نمونه پارامتر PE به سرعت به دلیل یک فرآیند گرماگیر برای ذوب یا شکستن پیوندهای (مانند N-N) ترکیب RDX به حداکثر مقدار افزایش می‌یابد [۳۱-۳۰]. همان‌طور که در شکل (۳-ب) نشان داده شده است، نانو کامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ در مقایسه با ترکیب RDX خالص، مقدار PE کمتری را نشان می‌دهد. همچنین، پارامتر PE نانو کامپوزیت در زمان کمتری نسبت به ترکیب RDX خالص به حداکثر مقدار می‌رسد. همان‌طور که در شکل (۳-ب) نشان داده شده است، مقدار PE به سرعت برای نمونه‌ها کاهش می‌یابد، در این مرحله واکنش‌هایی در حال انجام هستند [۳۰] که در آن مقدار PE نانو کامپوزیت کمتر از ترکیب RDX خالص است. به بیان ساده‌تر، هر چه تمایل به کاهش پارامتر PE بیشتر باشد، گرمای آزاد شده بیشتر می‌شود [۳۲]؛ بنابراین، احتمالاً مقدار گرمای آزاد شده از

شکل (۳-الف) تکامل فشار را در دمای K ۱۵۰۰ طی تجزیه نمونه‌ها نشان می‌دهد. محدوده فشار از ۲/۷۸ تا ۳/۹۶ GPa و از ۱/۱۶ تا ۲/۹۳ GPa به ترتیب برای ترکیب RDX خالص و نانو کامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ متغیر است؛ بنابراین، فشار ترکیب RDX با افزودن نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به دلیل تعداد کمتر گونه‌های گازی تولید شده توسط نانو کامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ نسبت به ترکیب RDX خالص کاهش می‌یابد. با این حال، نانو کامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{RDX}$ دارای نرخ افزایش فشار بالاتری نسبت به ترکیب RDX خالص است که این پدیده به دلیل تسریع تجزیه ترکیب RDX در حضور نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به عنوان یک کاتالیز است.

شکل (۳-ب) تکامل انرژی پتانسیل (PE^{p}) را در K ۱۵۰۰ برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. تغییرات حرارتی طی فرآیند احتراق به

نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ +RDX در مقایسه با ترکیب خالص بیشتر است و همچنین مقدار پارامتر E_a نانوکامپوزیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ +RDX نسبت به ترکیب RDX خالص، کمتر خواهد بود.



شکل (۳): (الف و ب) تکامل فشار و انرژی پتانسیل طی زمان و (ج) نمودار آرنیوس برای نمونه‌ها.

[۲۹] است. با این حال، مقدار E_a برآورد شده در مطالعات تجربی پیشین نسبت به مقدار E_a تخمین زده شده در این پژوهش بالاتر است [۳۳-۳۶]. به بیان ساده، مقدار E_a تجزیه حرارتی نمونه‌ها به طور چشمگیری تحت تأثیر عوامل مهمی از جمله فشار، دما و فاز (گاز، مایع و جامد) قرار دارد [۳۰]. در این پژوهش، در شبیه‌سازی MD، مقادیر E_a نمونه‌ها با استفاده از روش هم‌دمایی و مرتبه اول محاسبه شده است، در حالی که

یک رابطه خطی مناسب بین $\ln k$ و $1000/T$ برای نمونه‌ها به دست آمده است (شکل ۳-ج). مقدار پارامتر E_a برای ترکیب خالص طی فرایند تجزیه حرارتی برابر $56/78 \text{ kJ/mol}$ $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ +RDX نانوکامپوزیت است که $1/77$ برابر بیشتر از $56/78 \text{ kJ/mol}$ است. مقدار پارامتر E_a برای ترکیب خالص محاسبه شده در این پژوهش مطابق با مطالعه شبیه‌سازی MD پیشین

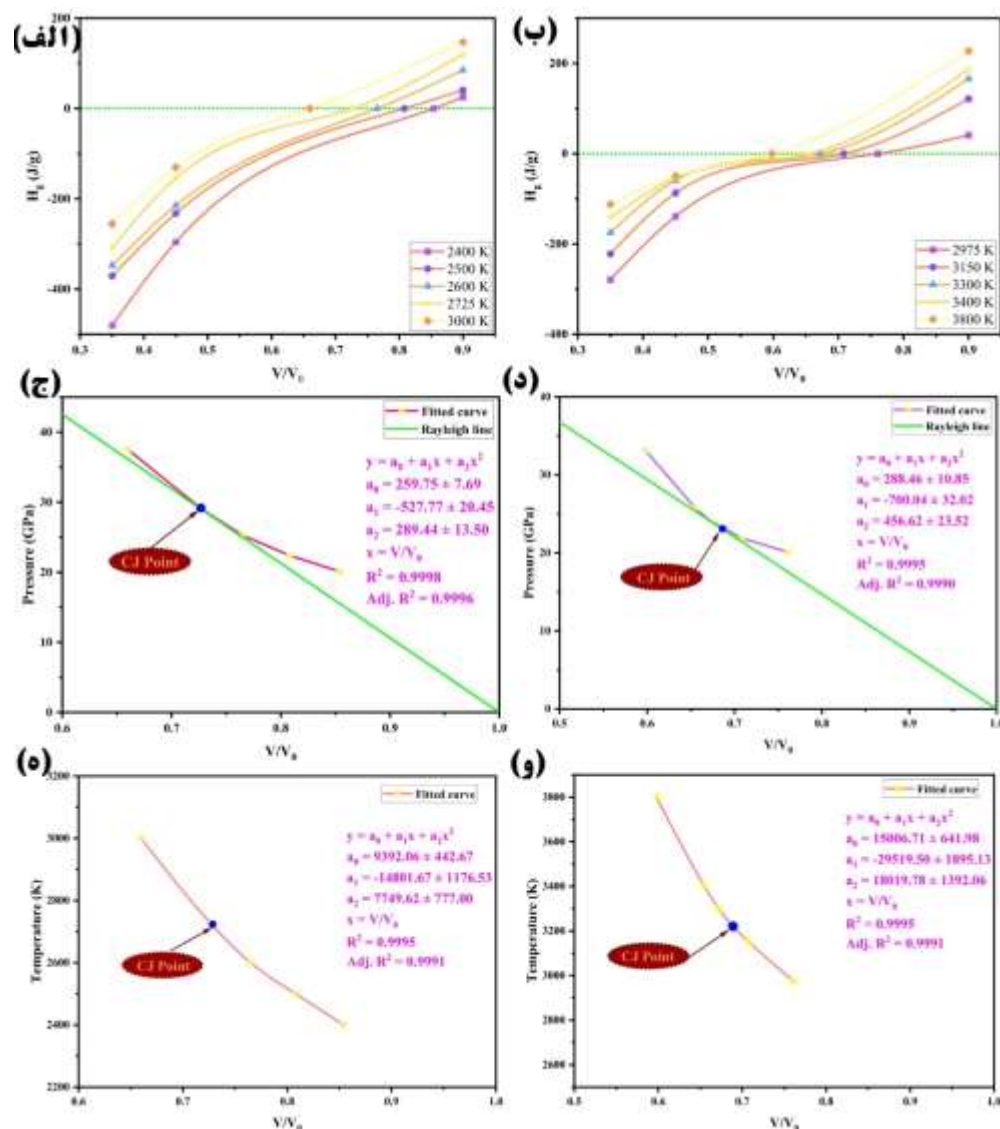
جدول (۱): پارامترهای مهم ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ MD.

Parameter	Sample	
	RDX	Nanocomposite
ρ_0 (g/cm ³)	1.861	1.794
E_a (kJ/mol)	100.76	56.78
E_{b1} (kcal/mol)	85.33	70.88
Final of the PE (kcal/mol)	-216.33	-259.09
P_{CJ} (GPa)	28.94	23.05
T_{CJ} (K)	2723.62	3217.52
D_{CJ} (m/s)	7560.16	6411.26

علاوه بر این، مقادیر D_{CJ} نمونه‌ها با توجه به مقادیر V/V_0 و P_{CJ} محاسبه شده است. مقدار D_{CJ} ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ترتیب 7560.16 و 6411.26 m/s است که در جدول (۱) ذکر شده است؛ بنابراین، مقادیر P_{CJ} و D_{CJ} نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ترتیب حدود 20.4% و 15.2% کمتر از ترکیب RDX خالص است. مقدار D_{CJ} کمتر نانوکامپوزیت احتمالاً به دلیل اثرات نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ است [۳۷]. این پدیده می‌تواند به دلیل تولید محصولات گازی نسبتاً کم نانوکامپوزیت باشد که باعث کاهش مقدار P_{CJ} می‌شود. با این حال، ترکیب RDX خالص تمایل به تشکیل تعداد زیادی از محصولات گازی دارد که باعث افزایش مقدار P_{CJ} می‌گردد.

در روش تجربی، این پارامتر از روش غیر هم‌دمایی در نرخ ثابت گرمادهی برآورد شده است.

مطابق شکل (۴-الف و ب) می‌توان برای به دست آوردن نسبت‌های حجم ویژه (V/V_0) مختلف از منحنی‌های ایزوترم در یک دمای خاص استفاده کرد. مقادیر V/V_0 نهایی با استفاده از تقاطع بین محور $H_g = 0$ و منحنی‌های ایزوترم تعیین می‌شود. همان‌طور که در شکل (۴-ج و د) نشان داده شده است، رابطه بین فشار و مقادیر V/V_0 کاملاً واکنش داده شده توسط منحنی انفجار H_g به دست می‌آید. نقطه مماس بین منحنی H_g و خط رایلی برای تعیین نقطه CJ استفاده می‌شود، همان‌طور که با نقاط آبی رنگ در شکل (۴-ج و د) نشان داده شده است؛ بنابراین، نقطه CJ در $P_{CJ} = 28.94$ GPa و $V/V_0 = 0.73$ برای ترکیب RDX خالص و همچنین در $P_{CJ} = 23.05$ GPa و $V/V_0 = 0.69$ برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ حاصل شده است، همان‌طور که در شکل (۴-ج و د) و جدول (۱) نشان داده شده است.



شکل (۴): (الف و ب) ارتباط بین تابع H_g و V/V_0 در پنج دمای مختلف، (ج و د) منحنی H_g برای حالت‌های کاملاً منفجر شده و نقطه P_{CJ} (نقطه آبی) و (ه و و) منحنی H_g برای حالت‌های کاملاً منفجر شده و نقطه T_{CJ} (نقطه آبی) به ترتیب برای ترکیب خالص و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

بنابراین، مقدار T_{CJ} نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ حدود $1/13$ بیشتر از ترکیب خالص RDX تخمین زده شده است. این تفاوت بالا می‌تواند به علت حضور نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در نانوکامپوزیت باشد زیرا این نانوترمیت ممکن است بر انتقال گرما و جرم تأثیر گذار باشد؛ زیرا این پدیده‌ها به دلیل مقیاس نانومتری Al و $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در تماس نزدیک با ترکیب RDX تحت تأثیر قرار می‌گیرند؛ بنابراین، واکنش‌های شدیدی

علاوه بر این، برای تعیین مقدار T_{CJ} یک تابع چند جمله‌ای درجه دوم نیز برای تعیین رابطه بین دما و نسبت حجم ویژه در حالت کاملاً منفجر شده، همان‌طور که در شکل ۹ (e-f) نشان داده شده است، استخراج شده است؛ بنابراین، نقطه CJ در دمای $T_{CJ} = 2723/62 \text{ K}$ برای ترکیب خالص و همچنین در مادی $T_{CJ} = 3217/52 \text{ K}$ برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ حاصل شده است، همان‌طور که در شکل (۴-ه و و) و جدول (۱) نشان داده شده است؛

کم‌تر هستند و پارامتر T_{CJ} نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نسبت به نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{MoO}_3$ ($3079/73 \text{ K}$) بیشتر است.

علاوه بر این، نتایج شبیه‌سازی به‌دست‌آمده در مرجع [۴۰] برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، با نتایج تحقیق حاضر مقایسه شدند. نتایج نشان می‌دهند که برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، مشخص است که پارامترهای E_{b1} و E_{a} برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نسبت به نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (به ترتیب $65/50 \text{ kJ/mol}$ و $73/15 \text{ kcal/mol}$) کم‌تر هستند که نشان‌دهنده فعالیت کاتالیزوری بالاتر نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر ترکیب RDX است. همچنین، پارامترهای P_{CJ} و D_{CJ} نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نیز نسبت به نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (به ترتیب $27/14 \text{ GPa}$ و $7389/74 \text{ kcal/mol}$) کم‌تر هستند و پارامتر T_{CJ} نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نسبت به نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($3138/51 \text{ K}$) بیشتر است.

به‌طور کلی، این نتایج نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نسبت به نانوکامپوزیت‌های $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و $\text{RDX}+\text{Al}+\text{MoO}_3$ جایگزین شدن به‌جای مواد منفجره اولیه نظیر ترکیب آزید سرب مناسب‌تر است، زیرا مقدار پارامتر D_{CJ} نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و ترکیب آزید سرب مطابقت بیشتری دارند. علاوه بر این، مقدار پارامتر T_{CJ} نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بالاتر است که می‌تواند برای آغازش نازل‌های متصل به کپسول‌های سطحی قابل کاربرد در معادن، شرایط بهتری را فراهم نماید.

به‌دلیل انتقال و انباشت حرارت بالا و همچنین انتقال جرم و فاصله نفوذ کمتر رخ می‌دهند.

نتایج تجربی و شبیه‌سازی به‌دست‌آمده در مراجع [۲۵، ۳۸] برای RDX خالص با پارامترهای CJ برآورد شده در این پژوهش مقایسه شدند. هیچ داده تجربی و شبیه‌سازی برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ وجود ندارد. مقادیر گزارش شده در مرجع [۲۵] برای RDX خالص با چگالی $1/836 \text{ g/cm}^3$ ، برابر $P_{\text{CJ}} = 32/5 \text{ GPa}$ و $D_{\text{CJ}} = 8239 \text{ m/s}$ هستند. مقادیر P_{CJ} و D_{CJ} به‌دست‌آمده از نتایج تجربی، در مقایسه با نتایج شبیه‌سازی در این پژوهش، کاهش می‌یابند. علاوه بر این، مقادیر $P_{\text{CJ}} = 28/62 \text{ GPa}$ و $D_{\text{CJ}} = 8266 \text{ m/s}$ برای ترکیب RDX خالص با چگالی $1/76 \text{ g/cm}^3$ در مرجع [۲۷] گزارش شده است. نتایج شبیه‌سازی MD در این پژوهش با نتایج شبیه‌سازی به‌دست‌آمده در مرجع [۲۷]، مطابقت نسبتاً خوبی دارند؛ بنابراین، نتایج شبیه‌سازی MD در این پژوهش با داده‌های تجربی و شبیه‌سازی پیشین مطابقت دارد و در نتیجه، نتایج شبیه‌سازی MD در این پژوهش را تأیید می‌کند. لازم به ذکر است که استخراج دقیق پارامترهای CJ تحت شرایط فشار و دمای بالا، برای ناحیه واکنش بسیار پیچیده با معادلات حالت پیچیده برای مواد در فاز متراکم، به‌دلیل عدم قطعیت در داده‌های منتشر شده بسیار دشوار است [۳۹].

با توجه به نتایج حاصل از جدول (۱) برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و مرجع [۲۲] برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{MoO}_3$ ، مشخص است که پارامترهای E_{b1} و E_{a} برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نسبت به نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{MoO}_3$ (به ترتیب $62/11 \text{ kJ/mol}$ و $77/92 \text{ kcal/mol}$) کم‌تر هستند که نشان‌دهنده فعالیت کاتالیزوری بالاتر نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر ترکیب RDX است. علاوه بر این، پارامترهای P_{CJ} و D_{CJ} نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نیز نسبت به نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{MoO}_3$ (به ترتیب $26/12 \text{ GPa}$ و $26/12 \text{ kcal/mol}$)

[3] J. Wang, B. Zheng, Z. Qiao, J. Chen, L. Zhang, L. Zhang, Z. Li, X. Zhang & G. Yang, "Construct 3D porous hollow Co_3O_4 micro-sphere: A potential oxidizer of nano-energetic materials with superior reactivity", *Applied Surface Science*, vol. 442, 2018.

[4] M. B. Poudel & H. J. Kim, "Confinement of Zn-Mg-Al-layered double hydroxide and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods on hollow porous carbon nanofibers: A free-standing electrode for solid-state symmetric supercapacitors", *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, 2022.

[5] Y. Wang, F. Li, Y. Shen, C. A. Wang, Z. Zhang, J. Xu, Y. Ye & R. Shen, "Fabrication of high electrostatic safety metastable Al/CuO nanocomposites doped with nitro-functionalized graphene with fast initiation ability and tunable reaction performance", *Combustion and Flame*, vol. 233, 2021.

[6] C. Rossi, "Two decades of research on nano-energetic materials, Propellants", *Explosives, Pyrotechnics*, vol. 39, no. 3, 2014.

[7] E. L. Dreizin, "Metal-based reactive nanomaterials", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, no. 2, 2009.

[8] S. Junghare, S. Kumari, A. Chaudhary, R. Kumar & S. Rayalu, "Thermite reaction driven pyrotechnic formulation with promising functional performance and reduced emissions", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 424, 2022.

[9] Q. Nguyen, C. Huang, M. Schoenitz, K. T. Sullivan & E. L. Dreizin, "Nanocomposite thermite powders with improved flowability prepared by mechanical milling", *Powder Technology*, vol. 327, 2018.

[10] V. Goetz, P. Gibot & D. Spitzer, "Spark sensitivity and light signature mitigation of an Al/SnO₂ nanothermite by the controlled addition of a conductive polymer", *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, 2022.

[11] M. Comet, C. Martin, F. Schnell & D. Spitzer, "Nanothermites: A short Review. Factsheet for Experimenters, Present and Future Challenges", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 44, no. 1, pp. 18-36, 2019.

[12] Y. Q. Zhao, Y. Zhang & K. Z. Xu, "Effect of precursor on the morphology and supercapacitor

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش شبیه‌سازی MD برای بررسی و ارزیابی اثرات نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر عملکرد احتراقی و انفجاری ترکیب RDX استفاده شد. پارامترهایی مانند E_a و حالت CJ برای ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ تحت شرایط مختلف تجزیه و تحلیل شدند. فعالیت کاتالیزوری بالای نانوترمیت $\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر عملکرد ترکیب RDX به خوبی توسط شبیه‌سازی‌های MD مشخص شد. علاوه بر این، مشخص شد که پارامترهای P_{CJ} و D_{CJ} برای نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ کاملاً محترق شده در مقایسه با ترکیب RDX خالص کم‌تر هستند؛ درحالی‌که پارامتر T_{CJ} نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ترکیب RDX خالص بالاتر است. این تغییرات احتمالاً به دلیل اثرات نانوترمیت $\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بر مکانیسم انتقال حرارت و جرم است.

با توجه به این نتایج، نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ قابل کاربرد به جای مواد منفجره اولیه نظیر آزید سرب است. علاوه بر این، به‌طور کلی نانوکامپوزیت $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نسبت به نانوکامپوزیت‌های $\text{RDX}+\text{Al}+\text{MoO}_3$ و $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ شرایط بهتری را برای جایگزین شدن به جای ترکیب آزید سرب فراهم می‌نماید.

۵- منابع

- [1] Y. Gao, W. Ao, L. K. B. Li, S. Zhou, W. He, P. Liu & Q. L. Yan, "Catalyzed combustion of a nanofluid fuel droplet containing polydopamine-coated metastable intermixed composite n-Al/CuO", *Aerospace Science and Technology*, vol. 118, p. 107005, 2021.
- [2] A. Habibi-Yangjeh, S. Asadzadeh-Khaneghah, S. Feizpoor & A. Rouhi, "Review on heterogeneous photocatalytic disinfection of waterborne, airborne, and foodborne viruses: Can we win against pathogenic viruses?", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 580, pp. 503-514, 2020.

- [22] E. Ayoman & H. Abdoos, "Effect of Al + MoO_3 nanothermite on RDX performance: An experimental, molecular dynamic and numerical investigation", *Chemical Engineering Journal*, vol. 493, 2024.
- [23] Y. Liu, J. Yin, Z. Wang, X. Zhang & G. Bi, "The EFP formation and penetration capability of double-layer shaped charge with wave shaper", *Materials*, vol. 13, no. 20, 2020.
- [24] Z. Mei, Q. An, F. Q. Zhao, S. Y. Xu & X. H. Ju, "Reactive molecular dynamics simulation of thermal decomposition for nano-aluminized explosives", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 46, 2018.
- [25] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III & W. M. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 25, pp. 10024-10035, 1992.
- [26] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant & W. A. Goddard III, "Reax FF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 41, 2001.
- [27] D. Guo, S. V. Zybin, Q. An, W. A. Goddard III & F. Huang, "Prediction of the Chapman-Jouguet chemical equilibrium state in a detonation wave from first principles based reactive molecular dynamics", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 3, 2016.
- [28] D. Guo, D. Guo, F. Huang & Q. An, "Influence of Silicon on the Detonation Performance of Energetic Materials from First-Principles Molecular Dynamics Simulations", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 42, 2018.
- [29] W. Hao, L. Niu, R. Gou & C. Zhang, "Influence of Al and Al_2O_3 Nanoparticles on the Thermal Decay of 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane (RDX): Reactive Molecular Dynamics Simulations", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 22, 2019.
- [30] C. Wang, C. Zhang & X. Xue, "Pressure and Polymorph Dependent Thermal Decomposition Mechanism of Molecular Materials: A Case of 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazine", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 126, no. 4, 2022.
- [31] L. Xiao, L. Zhao, X. Ke, T. Zhang, G. Hao, Y. Hu, G. Zhang, H. Guo & W. Jiang, "Energetic metastable Al/CuO/PVDF/RDX microspheres with performance of CuCo_2O_4 ", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 14, no. 4, 2019.
- [13] H. Qin, Y. He, P. Xu, D. Huang, Z. Wang, H. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, Q. Tian & C. Wang, "Spinel ferrites (MFe_2O_4): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 294, 2021.
- [14] M. Chen, X. Huang, C. Chen, W. Hou & Y. Xu, "M-Dependent activity of MCo_2O_4 spinels for water splitting and H_2 production on $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ under visible light", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 298, 2021.
- [15] J. Chen, B. Huang, Y. Liu, Z. Qiao, X. Li, G. Lv & G. Yang, "3D Hierarchically ordered porous carbon entrapped Ni nanoparticles as a highly active catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Energetic Materials Frontiers*, vol. 2, no. 1, 2021.
- [16] J. Wang, X. Lian, S. Chen, H. Li & K. Xu, "Effect of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite on the combustion and catalytic decomposition of energetic materials: An efficient catalyst with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ carrier", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 610, 2022.
- [17] D. Xu, T. Xia, H. Xu, W. Fan & W. Shi, "Synthesis of ternary spinel MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$)/ BiVO_4 photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting", *Chemical Engineering Journal*, vol. 392, 2020.
- [18] Y. Chen, W. Zhang, C. Yu, D. Ni, K. Ma & J. Ye, "Controllable synthesis of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Al}$ core-shell nanowires thermite film with excellent heat release and short ignition time", *Materials & Design*, vol. 155, 2018.
- [19] F. Xu, B. Hirt, P. Biswas, D. J. Kline, Y. Yang, H. Wang, A. Sehirlioglu & M. R. Zachariah, "Superior reactivity of ferroelectric Bi_2WO_6 /aluminum metastable intermolecular composite", *Chemical Engineering Science*, vol. 247, 2022.
- [20] G. Meurant, "Detection and correction of silent errors in the conjugate gradient algorithm", *Numerical Algorithms*, vol. 92, no. 1, 2023.
- [21] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics", *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, 1995.

green primary explosive: $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{RDX}$ hybrid nanocomposites", Defence Technology, vol. 22, 2023.

[38] D. Guo, S. V. Zybin, Q. An, W. A. Goddard III & F. Huang, "Prediction of the Chapman–Jouguet Chemical Equilibrium State in a Detonation Wave from First Principles Based Reactive Molecular Dynamics", Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 18, 2016.

[39] D. Guo, S. V. Zybin, A. P. Chafin, W. A. Goddard III, "Increasing Oxygen Balance Leads to Enhanced Performance in Environmentally Acceptable High-Energy Density Materials: Predictions from First-Principles Molecular Dynamics Simulations", ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 14, no. 4, pp. 5257-5264, 2022.

[40] E. Ayoman, "Detonation performance of $\text{RDX}+\text{Al}+\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite predicted from reactive molecular dynamics simulations", Fuel and Combustion, vol. 17, no. 3, 2024.

۶- پی‌نوشت

- [1] Reactive Force Field-Molecular Dynamics
- [2] Lammmps
- [3] Activation Energy
- [4] Chapman–Jouguet
- [5] Detonation Pressure
- [6] Detonation Velocity
- [7] Detonation Temperature
- [8] Conjugate Gradient
- [9] Potential Energy

enhanced combustion performance", Chemical Engineering Science, vol. 231, 2021.

[32] W. Li, X. Zhang, R. Liu, S. Xu, S. Xu, Y. Lan, Y. Fu, Y. Zhang, Y. Feng & W. Cao, "Thermal decomposition, flame propagation, and combustion reactions behaviours of stearic acid by experiments and molecular dynamic simulation", Chemical Engineering Journal, vol. 461, 2023.

[33] Z. Mei, Q. An, F. Q. Zhao, S. Y. Xu & X. H. Ju, "Reactive Molecular Dynamics Simulation of Thermal Decomposition for Nano-aluminized Explosives", Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 20, 2018.

[34] C. Hou, X. Geng, C. An, J. Wang, W. Xu & X. Li, "Preparation of Al Nanoparticles and Their Influence on the Thermal Decomposition of RDX", Cent. Eur. J. Energ. Mater, vol. 10, 2013.

[35] N. Wang, J. Peng, A. Pang, T. He, F. Du & A. Jaramillo-Botero, "Thermodynamic Simulation of the RDX–Aluminum Interface Using ReaxFF Molecular Dynamics", J. Phys. Chem C, vol. 121, 2017.

[36] L. Xiao, Y. Zhang, X. Wang, G. Hao, J. Liu, X. Ke, T. Chen & W. Jiang, "Preparation of a Superfine RDX/Al Composite as an Energetic Material by Mechanical Ball-Milling Method and the Study of its Thermal Properties", RSC Adv, vol. 8, 2018.

[37] Q. P. Luo, X. P. Long, F. D. Nie, G. X. Liu & C. Wu, "Deflagration to detonation transition in weakly confined conditions for a type of potentially novel

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی خواص اپتیکی شیشه‌های لانتانیم باریوم فلوریدی با استفاده از آلایند تریبوم فلورید

مقاله پژوهشی

آیدا فایقی نیا*

۱- دانشیار گروه سرامیک‌های مهندسی، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی.

* a.faeghinia@merc.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۲	شیشه‌های لانتانوم باریوم فلوراید LaBaF که با عناصر خاکی نادر آلایند شده‌اند، یک طبقه از مواد با خواص نوری جالب هستند. این شیشه‌ها انرژی‌های فوتون پایینی دارند که آنها را برای کاربردهای مادون قرمز IR مانند فیبر نوری، تقویت کننده‌های نوری و سیستم‌های لیزر مناسب می‌سازد. در کار حاضر شیشه $TbF_3(x = 0.8, 1, 1.5\%), LaF_3(11 - X), BaF_2, 15, K_2O, 10, CaO, 4, Al_2O_3, 15, SiO_2, 45$ با روش ذوب و کونچ تهیه شد و آزمون‌های اسپکتروسکوپی و آنالیز حرارتی و فوتولومینسانس بر روی نمونه‌ها انجام شد. طبق محاسبات مربوط به نمودارهای جذب، انرژی باند ممنوعه مستقیم، برای شیشه‌هایی با ۰ و ۰/۸ و ۱/۵ درصد وزنی تریبوم فلورید، به ترتیب ۳/۶۸ و ۳/۸۲ و ۳/۱ الکترون‌ولت و غیرمستقیم ۴/۰۱ و ۳/۸۲ و ۳/۳۳ الکترون‌ولت می‌باشند. با توجه به محاسبات، حجم مولی شیشه با افزایش تریبوم فلورید کاهش می‌یابد که همین امر در باند ممنوعه تأثیر می‌گذارد. طبق آنالیز لومینسانس تهیج شیشه‌ها با ۲۵۰ نانومتر منجر به نشر در بازه طول موج ۴۹۱ و ۵۴۳ نانومتر در نمونه دوپ شده می‌رسد. با افزایش تریبوم تا ۱/۵ درصد مولی شدت پاسخ نوری نمونه شیشه کاهش می‌یابد. عملیات حرارتی برای تولید شیشه سرامیک با ۰/۸ مول درصد Tb منجر به انتشار سبز مشخصه تحت تحریک ۳۵۸ نانومتر شد. با این حال، افزایش محتوای دوپ به ۱/۵ درصد مولی منجر به کاهش شدت نورتایی نور شد. کاهش شدت فوتولومینسانس در غلظت‌های بالاتر دوپ احتمالاً به دلیل قطبش کمتر شیشه است. این مطالعه تعامل پیچیده بین غلظت ناخالصی، ساختار شیشه و خواص نوری را نشان می‌دهد و اهمیت کنترل ترکیب دقیق را در طراحی این مواد برای کاربردهای خاص برجسته می‌کند.

Investigation of Optical Properties of Lanthanum Barium Fluoride Glasses

Ayda Ayoman^{1*}

1. Asco.Prof of Ceramic Division, Materials and Energy Research Centere.

* a.faeghinia@merc.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Glass

Lanthanum Barium Fluoride

Luminescence

Optical Properties.

Abstract

Glasses with the chemical composition of $LaF_3, 11BaF_2, 15SiO_2, 15Al_2O_3, 4CaO, 10K_2O, TbF_3(x=0.8, 1, 1.5\%)$ were prepared. The boundary gap of glasses with 0, 0.8, and 1.5 % wt% of terbium fluoride are 3.68, 3.82 and 3.1 eV. The photoluminescence response of glasses by 250 nm excitation, are weak corresponded to nan radiative relaxation. In the case of 0.5 mol Tb addition the blue and green emission resulted from 4D5-4F3 energy transition levels were observed but in the case of excitation by 230nm CTS mechanism caused to blue emission. by heat treating and producing glass-ceramic in the case of 0.8 mol Tb the characteristic green emission by 250 nm wavelength were observed which the pl intensity decrease by increasing the Tb content up to 1.5% mol. resulted from the decreased optical basicity and low polarity of related glass composition.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Ayda Faeghinia, Investigation of Optical Properties of Lanthanum Barium Fluoride Glasses, New Process in Material Engineering, 2025, 19(3), 25-35.

۱- مقدمه

یون‌های نادر خاکی می‌توانند از طریق روش‌های مختلفی مانند ذوب و سرد کردن یا تکنیک‌های سل-ژل به شیشه‌های سیلیکاتی اضافه شوند. این روش‌ها امکان غلظت دهی کنترل شده و توزیع یون‌های خاکی نادر را فراهم می‌کنند [۱]. شیشه‌های لانتانوم باریوم فلوراید (LaBaF) که با عناصر خاکی نادر آلاییده شده‌اند، یک طبقه از مواد با خواص نوری جالب هستند. این شیشه‌ها انرژی‌های فونون پایینی دارند که آنها را برای کاربردهای مادون قرمز (IR)^۱ مانند فیبر نوری، تقویت کننده‌های نوری و سیستم‌های لیزر مناسب می‌سازد [۲]. اضافه کردن یون‌های خاکی نادر مانند نئودیمیوم (Nd)، اربیوم (Er) یا تولیم (Tm) می‌تواند خواص لومینسانسی را به ماتریس شیشه‌ای LaBaF ببخشد. این امکان را به مواد می‌دهد تا در لیزرهای تبدیل بالا که می‌توانند نور مادون قرمز با انرژی پایین را به نور قابل مشاهده با انرژی بالاتر تبدیل کنند، استفاده شوند. انرژی فونون پایین شیشه‌های LaBaF همچنین به کمینه کردن آسایش غیر تابشی یون‌های نادر خاکی تهییج شده کمک کند که منجر به بهبود کارایی لومینسانس می‌شود. این مواد برای کاربردهای نورپردازی جامد، ارتباطات نوری و تصویربرداری پزشکی جذاب می‌کند. تحقیقات در مورد شیشه‌های LaBaF آلاییده شده با عناصر نادر خاکی یک حوزه فعال از مطالعه است، زیرا دانشمندان بهینه‌سازی ترکیب و فراوری این مواد را برای افزایش عملکرد نوری آنها بررسی کنند [۳]. شیشه-سرامیک‌های لانتانوم باریوم فلوراید (LaBaF) مواد پیشرفته‌ای هستند که به دلیل خواص منحصربه‌فرد و کاربردهای بالقوه‌شان توجه زیادی جلب کرده‌اند. در زمینه مواد نوری، شیشه سرامیک‌های LaBaF ویژگی‌های قابل توجهی مانند شفافیت بالا، ضریب شکست پایین و مقاومت مکانیکی برتر نشان می‌دهند. طیف جذب یون‌های نادر خاکی در شیشه‌های سیلیکاتی توسط پیک‌های تیزی مشخص می‌شوند که متناظر با گذارهای الکترونی بین سطوح انرژی^۲ مختلف هستند [۴]. یکی از یون‌های نادر خاکی که می‌تواند به شیشه‌های سیلیکاتی اضافه

شود، تریوم (Tb) است. یون‌های Tb در شیشه‌ها گذارهای الکترونی مشخصی را به دلیل گذاره معمولاً در حدود ۴۸۸ نانومتر، ۵۴۳ نانومتر و ۵۸۴ نانومتر نشان می‌دهند که با انتقال بین سطوح انرژی مختلف در داخل یون Tb³⁺ مطابقت دارند. علاوه بر این، شیشه‌های دوپ شده با Tb نیز نوار نشر در طیف مناطق سبز و آبی را به دلیل انتقالات الکترون f-f در داخل یون Tb³⁺ نشان می‌دهند. طیف‌های نشر شیشه‌های دوپ شده با Tb می‌توانند تحت تأثیر عواملی مانند ترکیب شیشه، غلظت Tb و طول‌موج تحریک قرار گیرند [۵]. به‌طور کلی، انتقالات الکترونی یون‌های Tb در شیشه‌ها نقش حیاتی در تعیین ویژگی‌های نوری شیشه‌های دوپ شده با Tb ایفا می‌کنند. به‌طور کلی، بررسی ویژگی‌های نوری یون‌های تریوم در شیشه‌های فلوریدی کاربردهای آینده آنها در زمینه‌هایی مانند فوتوالکترونیک، نورپردازی و دستگاه‌های حسگر ارائه می‌دهد. یون‌های Tb هنگامی که به شیشه‌های سیلیکات اضافه می‌شوند به سبب نقاط جذب مشخصه خود در طیف UV شناخته شده‌اند [۶]. نقاط جذب موجودیت یون‌های Tb در طیف UV شیشه‌های سیلیکات معمولاً از ۴۸۰ نانومتر تا ۵۵۰ نانومتر متغیر است [۷]. این نقاط نتیجه انتقالات الکترونی در سطوح انرژی یون Tb هنگام تابیده به نور هستند. با تجزیه و تحلیل طیف جذب شیشه‌های دوپ شده با Tb در شیشه‌های سیلیکات، پژوهشگران می‌توانند به دستاوردهای ارزشمندی درباره محیط موضعی و کئوردیناسیون یون‌های Tb در ماتریس شیشه دست یابند. نقاط دقیق جذب یون‌های Tb ممکن است بسته به ترکیب خاص شیشه سیلیکات و غلظت دوپینگ Tb متغیر باشد. با این حال، از طریق اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی دقیق و تجزیه و تحلیل، این نقاط می‌توانند به دقت تعیین شوند و برای توصیف ویژگی‌های نوری شیشه‌های دوپ شده با Tb استفاده شوند. یون‌های تریوم به دلیل انتقالات الکترونی در سطوح انرژی f-f^۴ خود نشر قوی نزدیک به مادون قرمز را نشان می‌دهند.

۲- روش تحقیق

ممنوعه انرژی و انرژی Urbach از دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش Perkin Elmer-lambda 25 استفاده شد. برای اینکه سطح نمونه‌ها صاف و صیقلی باشند تحت عملیات سنباده‌زنی تا مش ۲۵۰۰ قرار گرفتند.

۲-۳- طیف نشر نورتایی

نمونه‌های شیشه جهت بررسی طول‌موج‌های نشر، تحت آنالیز طیف نورتایی با دستگاه Perkin-elmer Ls-5 واقع در پژوهشگاه مواد و انرژی که مجهز به لامپ زنون و طول‌موج تحریک ۲۵۰-۷۰۰ nm می‌باشد قرار گرفتند.

۲-۴- باند ممنوعه نوری

بر اساس نظریه تائوک می‌توان در اکثر مواد آمورف نمودار تغییرات ضریب جذب را در محدوده مرئی و فرابنفش برحسب انرژی فوتون به سه بخش تقسیم کرد: ناحیه اول اغلب مربوط به انتقالات فوتونی است و به علت انرژی کمتر نسبت به باند ممنوعه، انتقالات فوتونی در آن دیده نمی‌شود. ناحیه دوم (ناحیه تائوک) مربوط به جذب بالای ناشی از باند ممنوعه نوری و انتقالات بین بانندی است و ناحیه سوم ناحیه اوربج نام دارد [۸]. برای محاسبه خواص اپتیکی غیرخطی داشتن اطلاعاتی در مورد ضریب جذب ضروری است. با استفاده از رابطه (۱) می‌توان ضریب جذب را محاسبه کرد:

$$\alpha = 2.303 (A/d) \quad (1)$$

در این رابطه A میزان جذب است که از آنالیز UV-Vis به دست می‌آید و d ضخامت نمونه است. جذب نور توسط مواد جامد آمورف به انرژی فوتون برخوردی و باند ممنوعه نوری بستگی دارد. بنابراین با رابطه (۲) می‌توان باند ممنوعه نوری را محاسبه کرد:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{opt})^n \quad (2)$$

مواد اولیه از شرکت آلدريج^۳ و ترکیب شیمیایی شیشه‌های تهیه شده با درصد مولی با مشخصات ذیل تهیه شد:

جدول (۱): آنالیز شیمیایی و ترکیب شیشه‌های تهیه شده به تفکیک نمونه‌ها.

اکسید	فلزی	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	BaF ₂	LaF ₃	TbF ₃
نمونه	%	%	%	%	%	%	%	%
۰	۱۱	۱۵	۴	۱۰	۱۵	۰	۰	۰
۰/۵	۱۰/۵	۱۵	۴	۱۰	۱۵	۰/۵	۰	۰
۰/۸	۱۰/۲	۱۵	۴	۱۰	۱۵	۰/۸	۰	۰
۱	۱۰	۱۵	۴	۱۰	۱۵	۱	۰	۰
۱/۵	۹/۵	۱۵	۴	۱۰	۱۵	۱/۵	۰	۰

سیلیس اسید شویی شده از معدن ازندریان همدان بود. بچ شیشه به مقدار ۱۰ گرم وزن شد و در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد ذوب کامل شد در نهایت شیشه بی‌رنگ تشکیل شد. با فرض خروج کربنات‌ها از سیستم مذاب شیشه، محاسبات بر مبنای ایجاد درصدهای مولی مختلف تریوم فلورید در شیشه انجام شد.

۲-۱- آنالیز حرارتی

به منظور بررسی رفتار حرارتی هر یک از نمونه‌های شیشه، دمای انتقال به حالت شیشه‌ای (T_g)، دمای جوش (T_n)، دمای تبلور (T_c) و دمای شروع پیک تبلور (T_x) با استفاده از آنالیز حرارتی DTA تعیین شدند. برای این منظور شیشه خرد شده و از مش ۳۰ عبور داده می‌شود و خرده‌شیشه‌هایی که روی مش ۴۰ باقی ماند، به میزان ۱g برای آنالیز DTA استفاده شد. ماده مرجع دستگاه مذکور α-آلومینا بوده و نرخ افزایش دما در دستگاه ۱۰ min/°C و دمای نهایی در آزمون نیز ۱۲۰۰°C انتخاب شد.

۲-۲- طیف جذبی UV-Vis^۴

به منظور بررسی میزان شفافیت، طیف جذب و تعیین ضرایب جذب شیشه حاصله، همچنین انجام محاسبات مربوط به باند

۲-۶- محاسبات حجم مولی

وزن مولکولی فریت‌ها نیز به روشی که توضیح داده شد محاسبه شد و با استفاده از وزن و چگالی مولکولی می‌توان حجم مولی فریت‌ها را از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (5)$$

در اینجا، V_m حجم مولی، ρ چگالی نمونه و M وزن مولکولی نمونه است. چگالی فریت‌ها با هلیوم پیکنومتری اندازه‌گیری شد؛ که نتایج آن در جدول (۲) ارائه شده است:

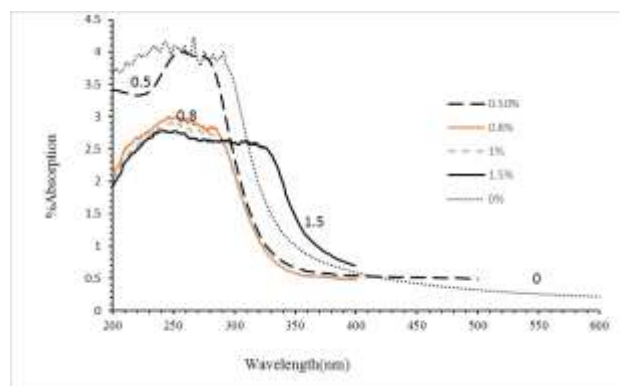
جدول (۲): مقایسه دانسیته مولی و حجم مولار شیشه‌های به‌دست آمده.

نمونه	حجم مولار cm ³	وزن مولکولی (g)	دانسیته g/cm ³
%۰	۳۳/۸۲	۱۰۱/۸	۳/۰۱
%۰/۴	۳۳/۲۸	۱۰۲/۶۶	۳/۳۹
%۰/۵	۳۰/۰۷	۱۰۲/۸۸	۳/۳۵
%۰/۸	۳۰/۲۶	۱۰۳/۵۲	۳/۴۲
%۱/۵	۳۳/۰۱۲	۱۰۵	۳/۲۸

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج جذب UV

برای مقایسه خواص فیزیکی و جذب و عبور نور در ناحیه مرئی و فرابنفش از شیشه‌های تهیه شده آزمون جذب نوری به عمل آمد و نتایج آن در شکل (۱) ارائه شده است.



شکل (۱): نتایج جذب با اسپکتروسپی UV برای نمونه‌های شیشه‌ای با درصدهای مختلف تریوم فلورید.

در این رابطه A ثابت پسماند است و $h\nu$ انرژی فوتون برخوردی و E_{opt} باند ممنوعه نوری می‌باشد n توانی با مقادیر مختلف که به 0.5 ، 1 و $1/5$ است که به ترتیب مربوط به انتقالات غیرمستقیم مجاز، مستقیم ممنوع، مستقیم مجاز است [۹]. اصطلاحات مجاز/ممنوعه و غیرمستقیم/مستقیم به ترتیب مربوط به امکان یا عدم امکان جذب یا نشر انرژی کوانتومی مشخص در حین انتقالات الکترونی و وجود داشتن یا نداشتن انتقالات فونونی در حین انتقالات الکترونی است.

با رسم نمودارهای $(\alpha h\nu)^{1/n}$ برحسب انرژی فوتون (نمودارهای تائوک) و برازش خطی ناحیه‌ای که بیشترین شیب را دارد و یافتن عرض از مبدأ آن باند ممنوعه به دست می‌آید همان‌گونه که در بخش قبل گفته شد ناحیه سوم نمودارهای تائوک مربوط به انرژی اورباخ است. قانون تجربی اوربچ بهترین رابطه (۳) که برای این ناحیه ارائه شده است:

$$\alpha = K \exp (h\nu/EU) \quad (3)$$

E_U پهنای حالت‌های موضعی است و با افزایش بی‌نظمی افزایش می‌یابد و اصطلاحاً انرژی اورباخ^۵ نامیده می‌شود. به عبارتی اگر نظم شبکه آمورف افزایش یابد انرژی اوربچ کاهش می‌یابد [۱۰].

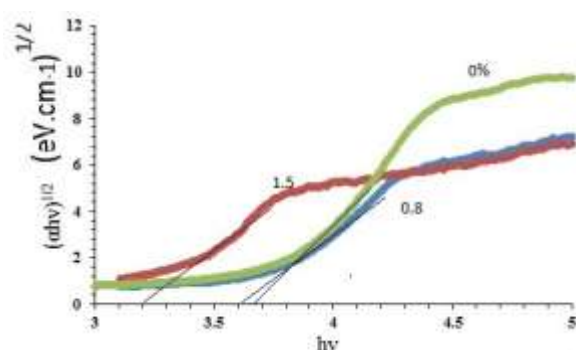
در نهایت با لگاریتم‌گیری از رابطه (۳) و رسم نمودار $\ln \alpha$ برحسب انرژی فوتون و عکس کردن شیب نمودار انرژی اورباخ به دست می‌آید:

$$\ln \alpha = \ln K + h\nu/EU \quad (4)$$

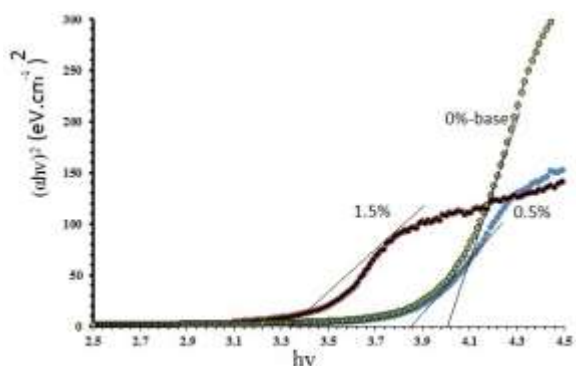
۵-۲- چگالی

برای اندازه‌گیری چگالی از روش پیکنومتری گازی از دستگاه پیکنومتر گازی^۶ مطابق با استاندارد ASTM-D5550 استفاده شد. برای هر نمونه ۱۰ بار اندازه‌گیری چگالی انجام گردید سپس عدد میانگین گزارش شد.

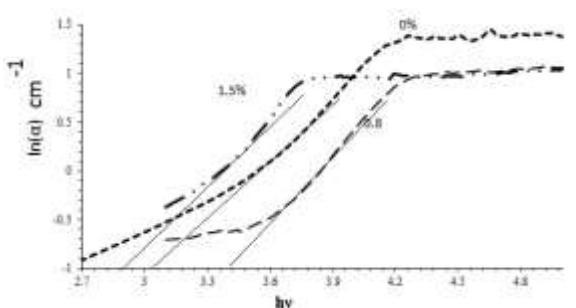
باند ممنوعه انجام شد و نتایج آن در شکل‌های (۲) تا (۴) ارائه شده است:



شکل (۲): بررسی رفتار تغییرات $(\alpha hv)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ در سه نمونه مختلف.



شکل (۳): بررسی رفتار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$.



شکل (۴): بررسی رفتار تغییرات $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$.

می‌دانیم که در یک ماده نیمه‌رسانا (مانند شیشه)، شکاف نواری می‌تواند ابتدا افزایش یابد و سپس با افزودن مواد ناخالصی (مانند یوروپیم) کاهش یابد [۱۰]. طبق نتایج جدول (۳) در

همان‌طوری که مشاهده می‌شود عبور نور در طول‌موج بالاتر از ۲۹۲ نانومتر در این شیشه‌ها انجام می‌شود و شیشه در طول‌موج بالاتر از ۲۹۲ نانومتر شفاف است. رنگ این شیشه‌ها بی‌رنگ است. طبق تحقیقات قبلی، شیشه سیلیسی آلایند شده با تریبوم با مقدار تریبوم کمتر از ۰/۵ مول بی‌رنگ و حداکثر جذب f^{-4} ۵ d تریبوم از ۲۱۸ تا ۲۳۲ نانومتر متغیر است که با افزایش تریبوم در محدوده ۰/۵ تا ۱ جذب شیشه‌ها به طول‌موج کوتاه‌تر از جذب زمینه شیشه‌ای می‌رسد ولی در مورد نمونه ۱/۵٪ این مسئله برعکس است و طول‌موج شکست به ۳۲۸ نانومتر می‌رسد. برای به دست آوردن نقاط دقیق جذب در محدوده ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر با سرعت اسکن بسیار آهسته از نمونه‌های آزمون جذب به عمل آمد.

در یک زمینه شیشه‌ای، برهمکنش بین BaF_2 ، LaF_3 و شبکه سیلیکاتی می‌تواند بر توزیع کلی و محیط موضعی یون‌های Tb^{3+} تأثیر بگذارد. این مسئله می‌تواند منجر به تغییرات در مشخصات جذب شود، به عنوان مثال، پهن شدن پیک‌های جذب یا جابجایی در طول‌موج دقیق به دلیل تغییر در قدرت میدان در اطراف یون‌های تریبوم است. محیط کم انرژی که کارایی تابشی یون‌های کمیاب خاکی مانند Tb^{3+} را حفظ می‌کند، ممکن است به جای تأثیر منفی بر جذب، شدت نشر را افزایش دهد. مؤلفه BaF_2 می‌تواند تغییرات جزئی در شبکه شیشه‌ای ایجاد کند که بر تقارن موضعی یون‌های Tb^{3+} تأثیر می‌گذارد و بر سطوح انرژی دقیق درگیر در انتقال $f-f$ تأثیر می‌گذارد. این مسئله می‌تواند پیک جذب را کمی تغییر دهد، اما احتمالاً جذب جدید قابل توجهی را ایجاد نمی‌کند. از طرف دیگر، LaF_3 به دلیل توانایی خود در عمل به عنوان میزبان خوبی برای یون‌های خاکی کمیاب به دلیل شبکه یونی پایدار و توانایی برای قرار دادن یون‌ها بدون ایجاد اختلال قابل توجه در ساختار آن شناخته شده است. این مسئله می‌تواند به حفظ ویژگی‌های جذب واضح و مشخص Tb^{3+} کمک کند. مطابق با روابط (۲)، (۳) و (۴) در بخش قبل محاسبات مربوط به اندازه‌گیری انرژی

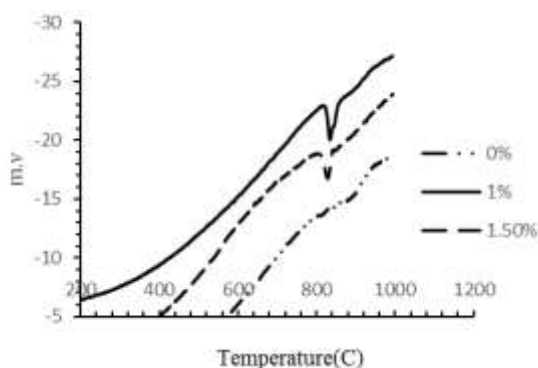
یا همپوشانی حالت، سطح بی‌نظمی‌ها کاهش می‌یابد و انرژی اورباخ کاهش می‌یابد.

جدول (۳): نتایج انرژی اورباخ و باند ممنوعه مستقیم و غیرمستقیم.

Energy) eV (Samples	Eg (Direct)	Eg (Indirect)	ΔE (Urbach energy)
0%	4.01	3.68	3.02
0.8%	3.82	3.82	3.42
1.5%	3.33	3.1	2.88

۳-۲- نتایج آنالیز حرارتی

جهت مقایسه رفتار شیشه‌ای شدن دو شیشه پایه و دوپ شده ۱ و ۱/۵٪ آنالیز حرارتی از آنها به عمل آمد که نتایج آن در شکل (۵) ارائه شده است.



شکل (۵): نتایج DTA برای سه نمونه با درصد دوپانت‌های مختلف.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود دمای تبلور نمونه ۱/۵٪ در دمای ۸۲۸ درجه سانتی‌گراد و نمونه ۱٪ در دمای ۸۳۷ درجه سانتی‌گراد است دمای شیشه‌ای شدن نیز حدود ۵۹۲ درجه سانتی‌گراد با توجه به پیک جزئی گرمازا برآورد شد به عبارت دیگر شیشه‌سازی نمونه پایه بیشتر از نمونه دوپ شده است پس می‌توان نتیجه گرفت استفاده از تریبوم فلورید در شیشه به ضرر شیشه‌سازی و به نفع تبلور عمل کرده است. با عملیات حرارتی در دمای کمتر همه نمونه‌ها متبلور شدند که نتایج XRD نمونه‌ها در ادامه ارائه می‌شود.

۳-۳- ارزیابی فازی شیشه‌های عملیات حرارتی شده

نمونه‌های شیشه‌ای با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۶۲۰ که ۳۰ درجه بالاتر از دمای شیشه‌ای شدن بود

مراحل اولیه افزودن مواد ناخالص در حالت ۰/۸ درصد مول، اتم‌های ناخالص وارد شبکه می‌شوند و می‌توانند فاصله نواری شیشه پایه را از ۳/۶۸ به ۳/۸۲ الکترون‌ولت تغییر دهند. این ممکن است به دلیل تغییرات در ساختار الکترونیکی و برهمکنش‌های الکترون باشد که منجر به افزایش شکاف باند می‌شود [۱۱]. با این حال، با افزایش بیشتر غلظت ناخالص به ۱/۵٪ مول، تداخل بین اتم‌های ناخالص ممکن است منجر به تشکیل سطوح الکترونیکی جدید در شکاف باند شود و باعث کاهش شکاف باند به ۳/۱ الکترون‌ولت شود. اگر انرژی Urbach در یک ماده در ابتدا افزایش یابد (به ۳/۴۲ الکترون‌ولت) و سپس کاهش یابد (۲/۸۸ الکترون‌ولت)، این رفتار ممکن است نشان‌دهنده تغییرات در بی‌نظمی ساختاری و الکترونیکی ماده باشد. انرژی Urbach مربوط به لبه‌های جذب ماده است و با بی‌نظمی در شبکه و وجود حالت‌های موضعی در شکاف نواری همراه است. تغییرات در این انرژی به افزایش بی‌نظمی‌های ساختاری مربوط می‌شود. در مراحل اولیه (افزودن تریبوم فلوراید ناخالصی) و تغییرات در ساختار مواد، افزایش انرژی Urbach ممکن است به دلیل افزایش بی‌نظمی شبکه یا ساختار مواد باشد. این بی‌نظمی‌ها حالت‌های موضعی را در شکاف باند ایجاد می‌کند و انرژی Urbach را به ۳/۴۲ الکترون‌ولت افزایش می‌دهد. افزایش اولیه انرژی Urbach در مورد ۰/۸ mol ممکن است نشان‌دهنده افزایش تعداد حالت‌های موضعی در شکاف باند باشد که جذب نوری ماده را تغییر می‌دهد [۱۲]. این حالت‌ها جذب فوتون‌ها را با انرژی کمتر از شکاف نواری افزایش می‌دهند. اگر پس از افزایش اولیه، انرژی Urbach دوباره در مورد ۱/۵ mol کاهش یابد، این ممکن است نشان‌دهنده بهبود در ساختار ماده باشد. با غلظت‌های بالاتر تریبوم فلوراید ناخالصی یا تحت شرایط خاص، ممکن است مواد به حالت‌های منظم‌تری منتقل شوند که منجر به کاهش بی‌نظمی‌ها و نقص‌ها و در نتیجه کاهش انرژی Urbach به ۲/۸۸ الکترون‌ولت می‌شود. این بهبود ممکن است به دلیل بازآرایی اتمی باشد؛ اما بعداً به دلیل بازآرایی‌های اتمی

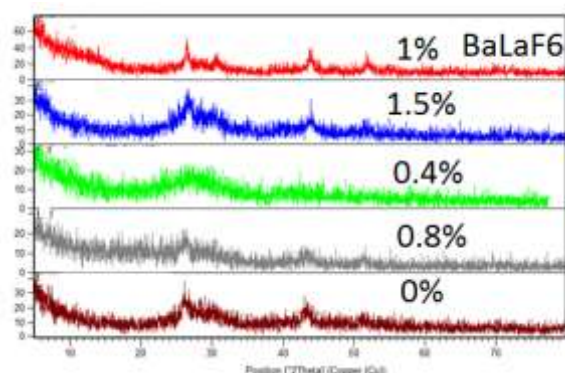
بی‌نظمی باعث افزایش تعداد حالات ارتعاشی موضعی می‌شود که در نتیجه، پیک‌های رامان پهن‌تر می‌شوند. در مواد بی‌نظم مانند شیشه، ارتعاشات حالت‌های مختلف به هم نزدیک‌تر و گسترده‌تر هستند که این مسئله منجر به پهن شدن پیک‌ها شود. افزودن دوپانت‌ها می‌تواند برهم‌کنش‌های بین ارتعاشات مولکولی یا یونی را افزایش دهد. این افزایش برهم‌کنش‌ها به گستردگی انرژی ارتعاشات منجر می‌شود که به صورت پهن‌تر شدن پیک‌های رامان در طیف مشاهده می‌شود. همچنین، ممکن است برخی حالت‌های جدید ارتعاشی به دلیل حضور دوپانت‌ها در ساختار شیشه ایجاد شوند که بر شدت پیک‌ها اثر می‌گذارند.

۲. اثر فونون-دوپانت: دوپانت‌ها می‌توانند با فونون‌ها (ارتعاشات شبکه) در ماده برهم‌کنش کنند [۱۳]. این برهم‌کنش‌ها می‌تواند منجر به تغییر در توزیع ارتعاشات و همچنین پهن شدن پیک‌های رامان شود. در مواد شیشه‌ای دوپ شده، فونون‌ها بیشتر پراکنده می‌شوند و این مسئله باعث می‌شود که پیک‌های رامان گسترده‌تر و شدت آن‌ها بیشتر شود. افزودن دوپانت‌ها می‌تواند ویژگی‌های نوری شیشه را تغییر دهد، مانند ضریب شکست و جذب نوری [۱۴] که این تغییرات می‌توانند بر برهم‌کنش‌های نوری رامان اثر گذاشته و باعث افزایش شدت پیک‌ها شوند. دوپانت‌ها می‌توانند به عنوان مراکز پراکندگی بیشتر عمل کنند که پراکندگی رامان را تقویت می‌کنند و منجر به افزایش شدت پیک‌ها می‌شوند.

۳-۵ نتایج نورتایی

طبق نتایج طیف‌سنجی جذب ماورای بنفش، شیشه‌های آلاییده شده در محدوده ۲۵۰ نانومتر جذب از خود نشان می‌دهند در نتیجه برای آزمون نورتایی نمونه‌ها با این طول‌موج تحریک شدند شکل (۸) نتایج لومینسانس را در این شیشه‌ها نشان می‌دهد.

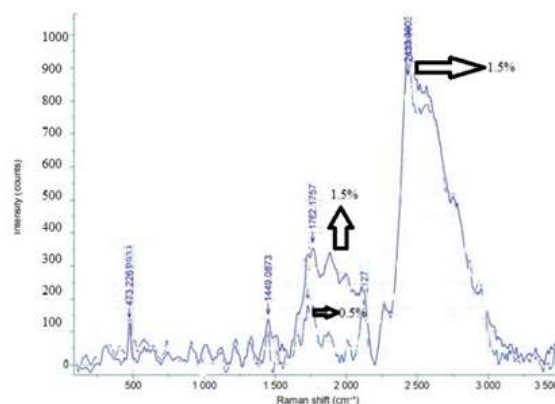
عملیات حرارتی شده و سپس در این دما به مدت ۲ ساعت باقی ماند و سپس نمونه‌ها تا دمای اتاق سرد شدند نمونه‌ها پودر شده و ارزیابی فازی شدند.



شکل (۶): نتایج XRD بر روی نمونه‌های شیشه‌ای و سرامیکی که در دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد ۰/۰، ۰/۸، ۰/۵ و ۰/۵ عملیات حرارتی شده.

۳-۴ نتایج رامان

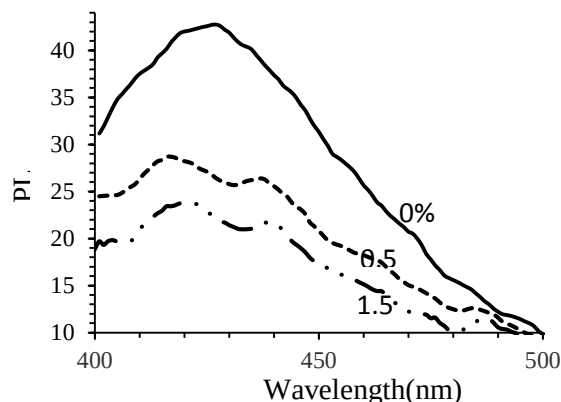
جهت ارزیابی پیوندهای موجود در شیشه‌ها از نمونه‌های ۰/۵٪ و ۰/۵٪ آزمون رامان به عمل آمد شکل (۷) به ارائه نتایج آزمون می‌پردازد.



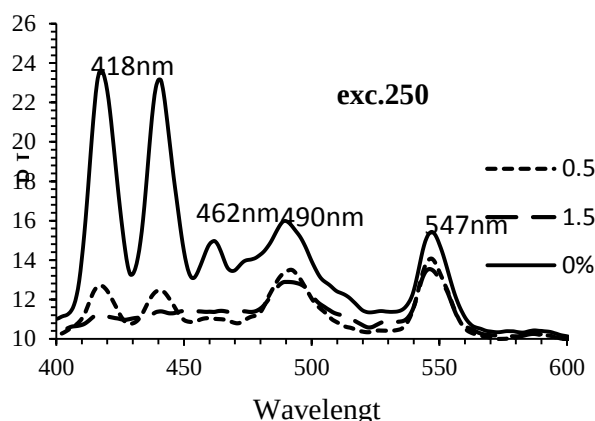
شکل (۷): نتایج رامان برای نمونه‌های ۰/۵٪ و ۱/۵٪.

افزایش شدت و پهن شدن پیک‌های رامان در محدوده ۱۵۰۰ تا ۲۰۰۰ بر سانتی‌متر در شیشه دوپ شده می‌تواند به چند دلیل کلیدی رخ دهد:

۱. افزایش بی‌نظمی ساختاری: دوپانت‌ها می‌توانند به ساختار شبکه بلوری شیشه وارد شده و آن را بی‌نظم‌تر کنند. این



شکل (۹): نتایج لومینسانس نمونه‌های شیشه‌ای با درصدهای مختلف تریوم با طول موج تحریک ۳۵۸ نانومتر.



شکل (۸): نتایج لومینسانس نمونه‌های شیشه‌ای با درصدهای مختلف تریوم با طول موج تحریک ۲۵۰ نانومتر.

در مورد تهیج با طول موج ۳۵۸ نانومتری، رفتار اشباعی از شدت‌های نشر سبز با نسبت دو برابر کمتر از انتظار مشاهده می‌شود. این مسئله می‌تواند ناشی از کم شدن جمعیت بار در حالت زمینه باشد [۱۸]. هنگامی که باریم فلوراید (BaF_2) و لانتانیم فلوراید (LaF_3) بخشی از یک زمینه شیشه‌ای هستند که شامل TbF_3 نیز می‌شود، حضور آنها می‌تواند بر رفتار جذب یون‌های تریوم (Tb^{3+}) تأثیر بگذارد، زیرا این فلورایدها بر محیط الکترونیکی تأثیر می‌گذارند. نحوه تأثیر آنها بر جذب تریوم بدین صورت است:

اثر میدان کریستال: LaF_3 و BaF_2 که هر دو فلوراید هستند و معمولاً محیط‌هایی با قطبش کم هستند. این امر منجر به اشتقاق میدان کریستالی ضعیف سطوح انرژی یون تریوم در مقایسه با اکسیدها یا محیط‌های قطبی‌تر می‌شود. محیط با قطبیت پایین ارائه شده توسط فلورایدها تمایل به حفظ انتقال مشخصه $f-f_4$ Tb^{3+} را دارد که نسبت به زمینه اطراف حساسیت کمتری دارند [۱۹-۲۱]. با این حال، تغییرات کوچک در باندهای جذب می‌تواند به دلیل تغییرات جزئی در قدرت میدان موضعی ایجاد شده توسط یون Ba^{2+} و La^{3+} رخ دهد. هر دو ماده BaF_2 و LaF_3 در محدوده UV و مرئی بسیار شفاف هستند، به این معنی که نور را در محدوده‌ای که تریوم جذب می‌کند (معمولاً ۲۵۰-۳۵۰ نانومتر و سبز قابل مشاهده در ۴۸۵ نانومتر و ۵۴۵

همان‌طوری که مشاهده می‌شود هنگام تهیج با طول موج ۲۵۰ نانومتر، شیشه‌های حاوی تریوم (Tb) دامنه‌ای از انتشارات لومینسانس را نشان می‌دهد که انتشار سبز $^7\text{F}_J \rightarrow \text{D}_4$ به‌ویژه شدید است، بهره کوانتومی این انتشار سبز توسط موقعیت طیفی جذب d^5f_7 تحت تأثیر قرار می‌گیرد، انتشار سبز توسط افزایش غلظت یون‌های Tb^{3+} در زمینه شیشه افزایش می‌یابد، بهره کوانتومی انتشار سبز تریوم با تحریک ۲۵۰ بالا است و این بهره به شدت به موقعیت طیفی جذب d^5f_7 به دلیل جذب رقابتی آلایند در ۲۵۰ نانومتر وابستگی دارد [۱۵]. تحت تحریک موجود در ۲۵۰ نانومتر، انتشار سبز شدید از سطح D^4 در شیشه‌های ۰/۵٪ و ۱/۵٪ با Tb^{3+} مشاهده می‌شود که در شدت با نشر آبی شروع شده از سطح D^3 در شیشه ۰٪ قابل مقایسه است. شدت انتشار سبز یون Tb^{3+} با افزایش درصد مولی تریوم افزایش می‌یابد [۱۶].

در انتقالات $\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=4,5,6$)، نشر سبز از طریق تقویت متقابل $[\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_3) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_6) \rightarrow \text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_0)]$ بین دو یون Tb^{3+} به شدت افزایش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که شیشه‌های دوپ شده با Tb^{3+} ممکن است مواد پرتانسیلی برای مصرف در تصویربرداری پرتوایکس استاتیک باشند [۱۷].

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه یافته‌های ارزشمندی را در مورد خواص نوری شیشه‌های لانتانیم باریوم فلورید دوپ شده با تریوم فلورید (TbF_3) ارائه می‌دهد. یافته‌های کلیدی را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد: شکاف باند نوری شیشه‌ها با غلظت TbF_3 متفاوت بوده و روند غیرخطی را نشان می‌دهد. شکاف باند از 3.68 eV برای شیشه بدون دوپانت به 3.8 eV برای 0.8% درصد وزنی TbF_3 افزایش یافت، سپس به 3.1 eV برای 1.5% درصد وزنی TbF_3 کاهش یافت و پاسخ لومینسانس تحت تحریک 250 nm نانومتر به‌طور کلی ضعیف بود که نشان‌دهنده افزایش تلفات غیر تابشی است. پاسخ نوری شیشه با افزودن 1% درصد مولی Tb منجر به انتشار آبی و سبز شد که به انتقال انرژی $D_5 - F_3^4$ نسبت داده شد. عملیات حرارتی برای تولید شیشه سرامیک با 0.8% مول درصد Tb منجر به انتشار سبز مشخصه تحت تحریک 358 nm نانومتر شد. با این حال، افزایش محتوای دوپ به 1.5% درصد مولی منجر به کاهش شدت نورتابی نور شد. کاهش شدت فوتولومینسانس در غلظت‌های بالاتر دوپ احتمالاً به دلیل قطبش کمتر شیشه است. این مطالعه تعامل پیچیده بین غلظت ناخالصی، ساختار شیشه و خواص نوری را نشان می‌دهد و اهمیت کنترل ترکیب دقیق را در طراحی این مواد برای کاربردهای خاص برجسته می‌کند.

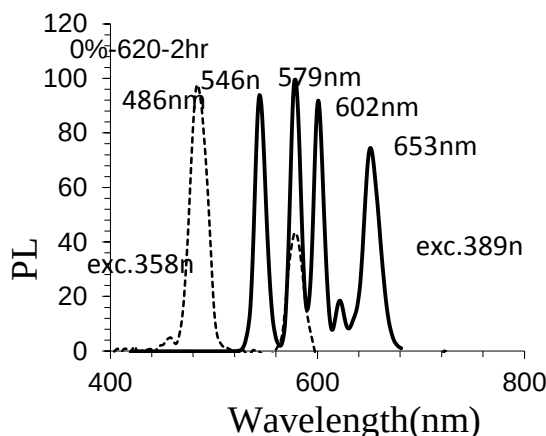
۵- منابع

- [1] H. Fu, X. Qiao, S. Cui, Q. Luo, J. Qian, X. Fan & X. Zhang, "Tunable white light emission from glass-ceramics containing Eu^{2+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} co-doped $SrLaF_5$ nanocrystals", Materials Letters, vol. 71, pp. 15-17, 2012.
- [2] S. Arora, V. Kundu, D. R. Goyal & A. S. Maan, "Effect of Annealing on Optical Properties of Glasses", Spectroscopy, vol. 3, 2012.
- [3] T. Zhao, L. Hu & J. Ren, "Fluorophosphate Upconversion-Luminescent Glass-Ceramics Containing $Ba_2LaF_7:Er^{3+}$ Nanocrystals: An Advanced Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study", Journal of Physical Chemistry C, vol. 125, no. 48, pp. 26901-26915, 2021.

نانومتر) به‌طور قابل توجهی جذب نمی‌کنند. این شفافیت تضمین می‌کند که هرگونه جذب مشاهده شده در درجه اول به دلیل یون‌های Tb^{3+} است.

۳-۶- رفتار نورتابی شیشه - سرامیک‌ها

در شیشه‌های باریوم لانتانیم فلورید حاوی Tb^{3+} با افزایش دماهای عملیات حرارت از 620 به 690 درجه سانتی‌گراد، شدت نشر یون Tb^{3+} افزایش می‌یابد. بدین ترتیب نشان داده می‌شود ابتدا تعداد کمی از یون‌های Tb^{3+} در فاز ذرات Ba_2LaF_7 تشکیل می‌شود و یون‌های باقیمانده Tb^{3+} در فاز زمینه شیشه‌ای بودند. این پدیده به تغییرات در Tb^{3+} یعنی $Tb^{3+} ({}^5D_3) + Tb^{3+} ({}^7F_6) \rightarrow Tb^{3+} ({}^5D_4) + Tb^{3+} ({}^7F_0)$ یا آسایش تقابل ناشی از غلظت خاموشی از یون‌های Tb^{3+} $({}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{6,5})$ می‌باشد که باعث تولید حداکثر انتشار Tb^{3+} نزدیک به 543 nm نانومتر $D^4 \rightarrow F_5^7$ می‌شود که در شکل (۱۰) نشان داده شده است. علاوه بر این، کارایی نوری یون‌های Tb^{3+} را افزایش می‌دهد، به‌ویژه انتشار سبز مربوط به گذار $D_4 \rightarrow F_5^7$ ، با تجزیه و تفکیک یون‌های تربیم و احتمالاً ترکیب توابع موجی با پاریت‌های مخالف، منجر به افزایش کارایی کوانتومی و نوری می‌شود.



شکل (۱۰): نتایج لومینسانس نمونه‌های شیشه-سرامیک با درصد‌های مختلف تریوم با طول موج تحریک 358 nm و 389 nm نانومتر.

Phosphor for White-Light LEDs", Inorganic Chemistry, vol 53, Issue 21, 2014.

[14] L. V. Pieterse, M. F. Reid & A. Meijerink, "4f-4f-15d transitions of the light lanthanides: Experiment and theory", Phys. Rev. Lett., vol. 65, p. 045113, 2002,

[15] Q. Y. Meng, B. J. Chen, W. Xu, Y. M. Yang, X. X. Zhao, W. H. Di, S. Z. Lu, X. J. Wang, J. S. Sun, L. H. Cheng, T. Yu & Y. Peng, "Size -dependent excitation spectra and energy transfer in Tb³⁺-doped Y₂O₃ nanocrystalline", J. Appl. Phys, vol. 102, pp. 1-6, 2007.

[16] T. Tsuboi, "Optical properties of Ce³⁺/Tb³⁺-codoped borosilicate glass*", Eur. Phys. J Appl. Phys, vol. 26, no. 2, pp. 95-101, 2004.

[17] C. Zuo, L. Zhu, Z. Zhou, A. Xiao, S. Liu, L. Li, L. Wan & L. Zheng, "Photoluminescence of Tb³⁺-doped LiF-BaF₂-Lu₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glasses", Opt. Mater, vol. 110, p. 110513, 2020.

[18] T. O. Sales, R. J. Amjad, C. Jacinto & M. R. Dousti, "Concentration dependent luminescence and cross-relaxation energy transfers in Tb³⁺ doped fluoroborate glasses", Journal of Luminescence, vol. 205, pp. 282-286, 2019.

[19] N. Deopa & A. S. Rao, "Spectroscopic studies of single near ultraviolet pumped Tb³⁺ doped Lithium Lead Alumino Borate glasses for green lasers and tricolour w-LEDs", Journal of Luminescence, vol. 194, pp. 56-63, 2018.

[۲۰] م. ملک پور جرقویه، س. ع. حسن زاده تبریزی و ع. صفار، "سنتر و بررسی خواص لومینسانس نانو ذرات اسپینل آلومینات منیزیم دوپ شده با ساماریوم به روش هم رسوبی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۲، سال ۱۲، صفحه ۱۳۱-۱۳۸، ۱۳۹۷.

[۲۱] ش. کلانتری و ع. شکوه فر، "سنتر با روش سونوشیمی نانو کامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یوروپیم با عملکرد فتوکاتالستی بالا در حذف آلایند آلی رنگی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۱، سال ۱۷، صفحه ۷۱-۸۲، ۱۴۰۲.

[4] A. Kumar, M. K. Sahu, S. Dahiya, N. Deop, A. Malik & R. Punia, "Spectral characteristic of Tb³⁺-doped ZnF₂-K₂O-Al₂O₃-B₂O₃ glasses for epoxy-fretricolor W-LED and visible green laser application", Journal of Luminescence, vol. 244, pp. 11876, 2018.

[5] S. Ouyang, W. Zhang, Z. Zhang & Y. Zhang, "Near-Green-Emitting Tb³⁺-Doped Transparent Glass Ceramics Containing Ba₂LaF₇ Nanocrystals for Application in White Light-Emitting Diodes", Journal of Applied Spectroscopy, vol. 83, pp. 123-130, 2016.

[6] L. Farahinia, M. Rezvani & A. Ahmadi Kordlar, "Influences of GdF₃ content on the optical properties of Gd³⁺/Tb³⁺-codoped oxyfluoride glasses and glass ceramics containing BaF₂", Ceramics International, vol. 50, no. 27, pp. 17624-17635, 2024.

[7] X. Yang, M. Zhang, H. Ma, X. Xu & X. Yu, "Self-Crystallized Ba₂LaF₇ Glass Ceramics with High Thermal-Stability for White Light-Emitting-Diodes and Field Emission Displays", Journal of Solid State Science and Technology, vol. 10, 2019.

[8] S. Wageh, M. El-Nahas, A. Higazy & A. M. Mahmoud, "Preparation and characterization of a novel system of CdS nanoparticles embedded in borophosphate glass matrix", Alloys and Compounds, vol. 555, pp. 161-168, 2012.

[9] Z. Strnad, "Glass-Ceramic Materials Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses", Elsevier, -Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, vol. 8, p. 268, 1986.

[10] S. Bhattacharyya, T. Höche, N. Hemono, M. J. Pascual, P. A. van Aken, J. Cryst, "Nano-crystallization in LaF₃-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass", Growth, vol. 311 pp. 4350-4355, 2009.

[11] H. Hosono, Z. Zhang, Y. Abe, J. Am. Ceram. "Porous Glass-Ceramic in the CaO-TiO₂-P₂O₅ System", Soc, vol. 72, pp. 1587-1590, 1989.

[12] J. W. Wang, H. W. Song, B. J. Sun, X. G. Ren, B. J. Chen & W. Xu, "Light-induced luminescent enhancement and structural change in cubic nanocrystalline Y₂O₃:Tb", Chemical Physics Letters, vol. 379, no. 5-6, pp. 507-511, 2003.

[13] J. Chen, Y. Liu, M. Fang, Z. Huang, "Luminescence Properties and Energy Transfer of Eu/Mn-Coactivated Mg₂Al₄Si₅O₁₈ as a Potential

۶- پی‌نوشت

- [1] Infra Red
- [2] Energy State
- [3] Aldrich
- [4] UV Visible Spectroscopy
- [5] Urbach

[7] Phonon-Dopant Interaction

[6] Gas Pycnometer

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

اثر افزایش کبالت بر بهبود رفتار سایشی آلیاژ آنتروپی بالای FeNiCrMnCo_x تولید شده به روش SPS

مقاله پژوهشی

عرفان بیگدلوئی وطن^۱، مهدی سلیمی^{۲*}

۱- گروه علوم و مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲- گروه علوم و مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی زنجان، زنجان، ایران.

* mehdi.salimi1383@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱	آلیاژ آنتروپی بالای FeNiCrMnCo_x به روش آسیاب گلوله‌ای و SPS در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در درصد‌های مختلف کبالت (۰/۳ و ۰/۱) ساخته شد. نتایج حاصل از ساختاری فازی نشان داد برای نمونه آسیاب شده صفحات مربوط به محل جامد FCC ایجاد شده است و در اثر فرآیند SPS پیک‌های مذکور ایجاد شده است با این تفاوت که پیک‌های مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) مقداری به سمت راست شیف‌ت پیدا کرده‌اند. نتایج حاصل از میکروسختی نشان داد افزایش کبالت در محلول جامد باعث افزایش ۳۰ درصدی میکروسختی می‌شود. این افزایش در میکروسختی تنها مکانیسمی است که مقاومت در برابر سایش را برای نمونه HEA-0.1Co افزایش می‌دهد. نتایج ضربه اصطکاک نیز نشان داد مقدار آن از ۰/۷ به ۰/۶ برای نمونه HEA-0.3Co کاهش پیدا کرده است که این نشان‌دهنده افزایش مقاومت در برابر سایش برای نمونه HEA-0.3Co است. همچنین مکانیسم سایش برای نمونه HEA-0.1Co از نوع ترکیبی از لایه اکسیدی و سایش خراشان بود درحالی‌که افزایش مقدار کبالت باعث تغییر مکانیسم سایش از خراشی به لایه اکسیدی می‌شود.
پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۱۵	
کلید واژگان:	
آلیاژ آنتروپی بالا	
اسپارک پلاسما سینترینگ	
سایش	
آسیاب گلوله‌ای.	

The Effect of Cobalt Addition on the Improvement of Wear Behavior of FeNiCrMnCo_x High Entropy Alloy Produced by SPS Method

Erfan Bigdeloyevatan¹, Mehdi Salimi^{2*}

1. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

2. Department of Materials Science and Engineering, Islamic Azad university of Zanjan, Zanjan, Iran.

* mehdi.salimi1383@gmail.com

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

High Entropy Alloy

Spark Plasma Sintering

Wear

Ball Milling.

Abstract

The FeNiCrMnCo_x high entropy alloy (HEA) was fabricated using mechanical alloying and Spark Plasma Sintering (SPS) at a temperature of 1100°C with different cobalt contents (0.1 and 0.3). The results from phase structural analysis indicated that the milled samples exhibited FCC solid solution phases, and after the SPS process, the corresponding peaks were formed, with the (111) and (200) peaks shifting slightly to the right. Microhardness tests showed that increasing the cobalt content in the solid solution led to a 30% increase in microhardness. This increase in microhardness is the main mechanism contributing to the wear resistance of the HEA-0.1Co sample. The friction coefficient results also revealed a decrease from 0.7 to 0.6 for the HEA-0.3Co sample, indicating improved wear resistance for this composition. Furthermore, the wear mechanism for the HEA-0.1Co sample was a combination of oxide layer and abrasive wear, while increasing the cobalt content changed the wear mechanism from abrasive to oxide layer wear.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Erfan Bigdeloyevatan, Mehdi Salimi, The Effect of Cobalt Addition on the Improvement of Wear Behavior of FeNiCrMnCo_x High Entropy Alloy Produced by SPS Method, New Process in Material Engineering, 2025, 19(3), 37-43.

۱- مقدمه

مفهوم طراحی سیستم‌های آلیاژی سنتی که شامل یک یا دو عنصر به عنوان عنصر اصلی و مقدار کمی از عناصر آلیاژی است، به شدت توسعه سیستم‌های آلیاژی را محدود کرده است. این سیستم‌های آلیاژی محدود توانسته‌اند نیازهای علم و فناوری مدرن را برای عملکرد مواد فلزی برآورده کنند. در سال ۲۰۰۴، آلیاژهای با آنترویی بالا معرفی شدند. مفهوم طراحی عناصر اصلی متعدد (پنج یا بیشتر) درجه آزادی ترکیب آلیاژ را افزایش می‌دهد و این امر موجب می‌شود که آلیاژها در ناحیه مرکزی نمودار فاز به ناحیه‌ای قابل کاوش تبدیل شوند و سیستم آلیاژی را گسترش دهد [۱-۲]. در عین حال، HEAs دارای خواص منحصر به فردی هستند که با خواص آلیاژهای سنتی متفاوت است، از جمله اثر آنترویی بالا (ترمودینامیکی)، انتشار هیستریسی (کینتیکی)، اثر اعوجاج شبکه (ساختاری) و اثر کوکتل (عملکردی). این ویژگی‌ها باعث می‌شود آلیاژهای با آنترویی بالا خواص ساختاری و عملکردی برتری نسبت به آلیاژهای سنتی از خود نشان دهند، مانند استحکام بالا، چقرمگی زیاد، مقاومت خوب در برابر خوردگی، مقاومت عالی در برابر خستگی و خواص ضد تابش [۳]. مقاومت به سایش یکی از خواص حیاتی HEAs است که به دلیل ترکیب چند عنصری و ساختارهای میکروسکوپی ویژه‌ای که دارند، به وجود می‌آید. این آلیاژها معمولاً ترکیبی از عناصر مختلف را شامل می‌شوند که باعث بهبود خواص مکانیکی و مقاومتی آنها می‌شود. از جمله مشخصه‌های سایش HEAs می‌توان سختی بالا، پایداری حرارتی، توزیع یکنواخت عناصر و مکانیسم‌های تقویت HEAs را اشاره کرد. آلیاژهای HEA اغلب دارای سختی بالایی هستند که به کاهش نرخ سایش کمک می‌کند. ترکیب چند عنصر و وجود فازهای مختلف می‌تواند به سختی و مقاومت در برابر خراش‌های سطحی منجر شود [۴]. بسیاری از HEAs در دماهای بالا عملکرد مناسبی دارند، که این امر موجب افزایش دوام آنها در شرایط عملیاتی سخت می‌شود. توزیع یکنواخت عناصر در ساختار

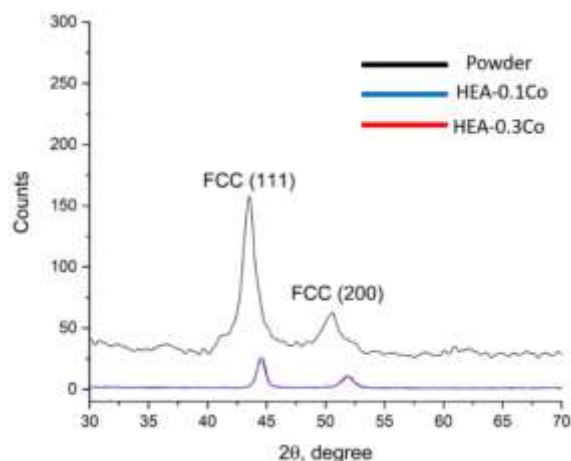
میکروسکوپی HEAs به مقاومت بهتر آنها در برابر سایش کمک می‌کند [۳]. این توزیع به بهبود پایداری و کاهش نقاط ضعف در ساختار آلیاژ منجر می‌شود. همچنین وجود مکانیسم‌های تقویت، مانند تقویت بین سطحی و رسوب، می‌تواند به افزایش مقاومت به سایش در HEAs کمک کند. این مکانیسم‌ها موجب افزایش مقاومت در برابر آسیب‌های ناشی از سایش می‌شوند. از طرفی، این آلیاژها به دلیل ترکیب متنوع خود، معمولاً در برابر شرایط محیطی مختلف، از جمله خوردگی و اکسیداسیون، مقاوم‌تر هستند که این ویژگی نیز به کاهش سایش کمک می‌کند [۵]. این خواص باعث می‌شود که آلیاژهای HEA به عنوان گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای صنعتی با نیاز به مقاومت بالا در برابر سایش شناخته شوند. به طور کلی مکانیسم‌هایی که می‌توانند در آلیاژهای آنترویی بالا مورد مطالعه قرار گیرند شامل مکانیسم‌های هال-پچ، نابجایی، محلول جامد و پراکنده سختی است [۶].

در پژوهش‌های پیشین خواص سایشی آلیاژهای مختلفی مانند AlCoCrFeNiMo0.5Ni [۷]، CoCrFeNiCu [۸]، AlCoCrCuFeNi [۹]، AlCrFeNiTi [۱۰] و CoCrFeMnNi [۱۱] مورد بررسی قرار گرفته است؛ که معمولاً با متغیر قرار دادن یکی از عناصر رفتار سایشی آلیاژ HEA را مورد بررسی قرار دادند. همچنین در کارهای جدیدتر از تقویت‌کننده‌های سرامیکی مانند گرافن [۱۲]، کاربید تنگستن [۱۳]، کاربید تیتانیوم [۱۴]، زیرکونیا [۱۵] و کاربید سیلیکون [۱۶] به منظور بهبود مقاومت در برابر سایش با استفاده از مکانیسم پراکنده سختی در اثر کامپوزیت سازی استفاده شده است. در میان روش‌های مختلف روش SPS برای ساخت آلیاژهای HEA به دلیل اصلاح میکروساختار، کاهش عیوب ساختاری، سرعت فرآیند و کنترل بهتر بر روی ترکیب و نسبت عنصری نسبت به روش‌های ریخته‌گری ترجیح داده می‌شود [۱۷]. تا آنجایی که ما می‌دانیم تاکنون رفتار سایشی آلیاژ FeCoNiCrMn مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش برای اولین بار مقاومت در برابر سایش آلیاژ FeNiCrMnCo_x با متغیر قرار دادن عنصر کبالت در درصدهای مختلف (۰/۱ و ۰/۳) مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر

پین آزمایشی استوانه‌ای با قطر ۶ میلی‌متر بود. نمونه‌ها قبل از آزمون سایش به‌طور کامل سنباده‌زنی شدند و سطح آن‌ها آینه‌ای شد تا مرحله آب‌بندی اولیه^۲ مسافت کمتری را به خود اختصاص دهد. سپس نمونه‌ها توسط آب مقطر و الکل شسته شده و خشک شدند تا سطح آن‌ها عاری از چربی و هر آلودگی باشد.

۳- نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه پودری آسیاب شده در ۳۰ ساعت و نمونه‌های SPS شده در دمای ۱۱۰۰ درجه در شکل (۱) نشان داده شد. نتایج نشان داد در حالت پودری محلول جامد FCC در صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) ایجاد شده است. در نمونه‌های جامد پیک‌ها مقداری به سمت راست شیفت پیدا شده است دلیل این امر نسبت داده می‌شود به دلیل کرنش در اثر عملیات SPS نسبت داده می‌شود [۱۸]. در نمونه‌های آلیاژ آنترویی بالا تفاوتی در شدت و پهنای پیک‌ها بین‌های فولادی با روش پین روی ایجاد نشده است. در اثر SPS نیز محلول جامد ایجاد شده FCC نسبت به نمونه پودری تفاوت قابل توجهی پیدا نکرده است. در شکل (۲)، طیف EDS حاصل از پودر نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد تمامی عناصر Fe, Co, Cr, Ni, Mn در ترکیب موجود می‌باشد. تأثیر نقش افزایش عنصر کبالت میکروسختی متوسط HEA-0.1Co و HEA-0.3Co به ترتیب حدود ۴۳۴ و ۵۶۳ ویکرز است. افزایش سختی به دلیل افزایش مقدار کبالت در زمینه آلیاژ منجر به افزایش سختی شده است.

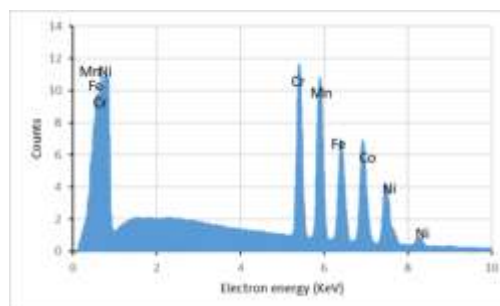


آن بر خواص ریزساختاری و تریبولوژی آلیاژ FeCoNiCrMn مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

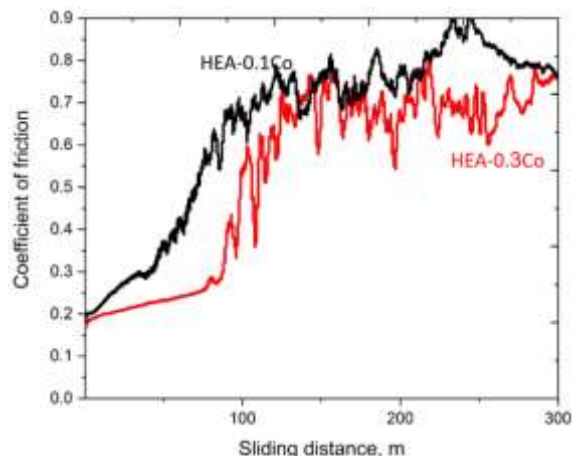
در این مطالعه، پودرهای آلیاژ FeCoNiCrMn ، به روش آسیاب گلوله‌ای مخلوط شده، سپس تحت عملیات آسیاب گلوله‌ای توسط دستگاه آسیاب سیاره‌ای قرار گرفتند. جنس گلوله‌ها و دیواره محفظه آسیاب، از جنس فولاد زنگ نزن استفاده شد. برای جلوگیری از چسبندگی مخلوط پودری کلوخه شدن از ۱ درصد وزنی استاریک اسید استفاده شد. آسیاب گلوله‌ای یا آسیاب سیاره‌ای با نسبت وزنی ساچمه به پودر ۱۵:۱ در اتمسفر آرگون، با سرعت چرخش ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ ساعت انجام شد. برای ساخت نمونه‌های جامد از روش SPS استفاده شد. مخلوط پودری، در محفظه درون قالب گرافیتی با قطر ۱/۵ سانتی‌متر و ضخامت ۶ میلی‌متر قرار گرفت. قالب حاوی مخلوط پودری، در محفظه دستگاه قرار گرفت. سپس با توجه به نقطه ذوب مخلوط پودری، دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به همراه فشار ۲۰ مگاپاسکال در مدت زمان ۵ دقیقه، به مخلوط پودری در محفظه خلأ وارد شد. سطوح این نمونه‌های جامد حاوی اکسید فلزی بودند و باید قبل از انجام هر مشخصه‌یابی و آزمون از بین می‌رفتند. به همین منظور نمونه‌ها با ورق‌های سنباده سلیکون کاربید تحت عملیات سنباده‌زنی قرار گرفتند و سپس پولیش شدند. مورفولوژی سطحی و آنالیز عنصری نمونه‌های پودری و نمونه‌های جامد توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی روبشی مجهز به تفکیک انرژی پرتوایکس مدل MIRA3 ساخت کشور چک، کمپانی TESCAN مشخصه‌یابی شد. به‌منظور مطالعه فازی و همچنین اثبات تشکیل محلول جامد مربوط به آلیاژ HEA، از آزمون پراش اشعه ایکس توسط دستگاه مدل D8 advanced Bruker استفاده شد. آلیاژهای آنترویی بالا ساخته‌شده به روش SPS، تحت نیرو ۱۰ نیوتن در معرض سایش لغزشی در برابر ساینده دیسک^۱ (سیستم آزمون سایش اصطکاکی متقابل)، مدل Neo-Tribo RFW160 قرار گرفتند. جسم ساینده

شکل (۱): طیف XRD از مخلوط پودر ۳۰ ساعت آسیاب شده.



شکل (۲): آنالیز عنصری از مخلوط پودر آسیاب شده.

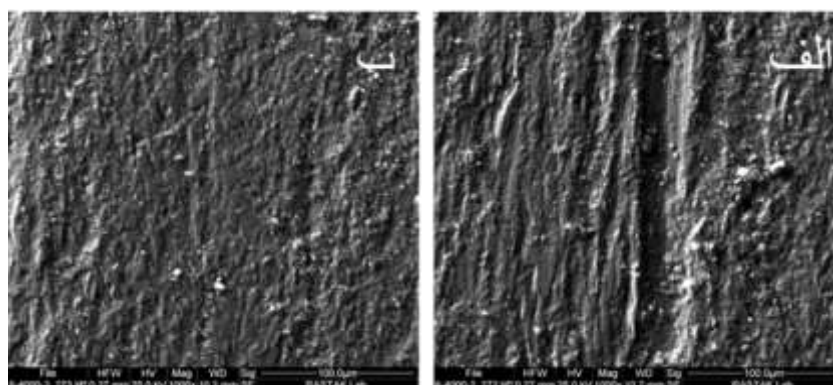
فصل مشترک همانند روانکار جامد^۴ عمل کرده و از تماس مستقیم بین ساینده با سطح سایش^۵ جلوگیری می کند در نتیجه ضریب اصطکاک کاهش می یابد [۲۲].



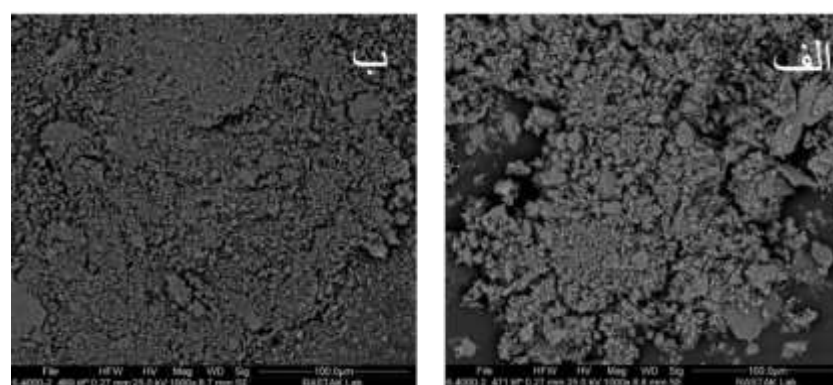
شکل (۳): تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب مسافت لغزشی برای نمونه های HEA-0.1Co و HEA-0.3Co.

در شکل ۴، سطوح سایش مربوط به نمونه های HEA-0.1Co و HEA-0.3Co تحت نیروی نرمال ۱۰ نیوتن نشان داده شد. ظاهراً لایه اکسیدی در روی سطح هر دو نمونه ایجاد شده است. با این حال، در نمونه HEA-0.1Co خراش مشاهده می شود؛ یعنی احتمالاً سایش خراشان در این حالت ایجاد شده است. با توجه به شکل (۳) و (۴) مقاومت در برابر سایش برای نمونه HEA-0.3Co افزایش پیدا کرده است. تنها عاملی که می تواند باعث افزایش مقاومت در برابر سایش نمونه HEA-0.3Co شود افزایش میکروسختی ۳۰ درصدی نمونه HEA-0.3Co نسبت به نمونه HEA-0.1Co است. براده های سایشی حاصل از نمونه های HEA-0.1Co و HEA-0.3Co پس از سایش در برابر ساینده فولاد ۵۲۱۰۰ به ترتیب در شکل ۵ الف و ب نشان داده شد. به دلیل اینکه نمونه HEA-0.1Co مقاومت در برابر سایش کمتری دارد تغییر شکل پلاستیک بیشتری رخ داده و براده های تولید شده با اندازه بزرگ تری به دست می آید.

در شکل (۳)، تغییرات ضریب اصطکاک به عنوان تابعی از فاصله لغزشی (۳۰۰ متر) برای آلیاژهای HEA-0.1Co و HEA-0.3Co تحت نیروی نرمال ۱۰ نیوتن در برابر ساینده فولاد ۵۲۱۰۰ نشان داده شد. نمودار ضریب اصطکاک مربوط به هر دو نمونه رفتار کاملاً یکسانی در تمامی مسافت های لغزشی از خود نشان می دهند. به طور کلی، مقدار متوسط ضریب اصطکاک برای نمونه HEA-0.3Co مقدار پایین تری می باشد. به عبارتی نشان دهنده مقاومت در برابر سایش بهتری است. با توجه به شکل (۳) مشاهده می شود تمام نمودارها دارای سه مرحله است: ۱- مرحله آب بندی اولیه ۲- ایجاد لایه تریبولوژیکی ۳- پایدار شدن لایه اکسیدی (لایه تریبولوژیکی). در نمودارهای نشان داده شده در شکل ۳، سه مرحله مذکور مشاهده می شود. البته محدوده مسافت لغزشی برای این مراحل، در نیروهای مختلف مقداری متفاوت است. مرحله آب بندی اولیه به این صورت است که در متراژ اولیه سایش، زبری سطح متمایل می شود و سطح عاری از هر ناخالصی و آلودگی شده و بکر می شود. با ادامه لغزش گرمای اصطکاکی افزایش یافته و لایه اکسیدی ایجاد می شود، لایه اکسیدی ایجاد شده ناپایدار بوده و با ادامه سایش، لایه ناپایدار شکسته شده و جزیره های تریبولوژیکی ایجاد می شود [۱۹-۲۱]. این مرحله ادامه پیدا می کند تا ضخامت لایه اکسیدی افزایش یافته و به یک حالت پایدار برسد. در نتیجه باعث متمایل شدن ضریب اصطکاک در سیکل های لغزشی بیشتر می شود. ایجاد لایه تریبولوژیکی (لایه اکسیدی) به دلیل کاهش استحکام برشی^۳



شکل (۴): سطح سایشی مربوط به نمونه‌های HEA-0.1Co (الف) و HEA-0.3Co (ب).



شکل (۵): مورفولوژی براده‌های سایشی مربوط به نمونه‌های HEA-0.1Co (الف) و HEA-0.3Co (ب).

حاصل از سطح سایش نشان داد در نمونه HEA-0.1Co مقداری سایش خراشان مشاهده شد درحالی‌که در اثر افزایش مقدار کبالت سایش خراشان بر روی سطح مشاهده نشد.

۵- منابع

- [1] E. P. George, D. Raabe & R. O. Ritchie, "High-entropy alloys", Nat. Rev. Mater, vol. 4, pp. 515–534, 2019.
- [2] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu & Y. Yang, "High-entropy alloy: challenges and prospects", Mater. Today, vol. 19, 349–362, 2016.
- [3] D. Kumar, "Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review", Prog. Mater. Sci, vol. 136, p. 101106, 2023.
- [4] S. Alvi & F. Akhtar, "High temperature tribology of CuMoTaWV high entropy alloy", Wear, vol. 426, pp. 412–419, 2019.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، آلیاژ HEA-0.1Co و HEA-0.3Co به روش آسیاب گلوله‌ای و SPS ساخته شدند. نتایج نشان داد در اثر آسیاب گلوله‌ای محلول جامد FCC مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) تشکیل شده است. در نمونه‌های SPS نیز همان پیک‌ها تشکیل شده است با این تفاوت که پیک‌ها به دلیل کرنش حاصل از SPS مقداری به سمت راست شیف‌ت داده شدند. به منظور بررسی خواص سایشی آزمون‌های ضریب اصطکاک و تصویر SEM از سطح سایش و براده‌های سایشی گرفته شده است. نتایج حاصل از مقاومت در برابر سایش نشان می‌دهد با افزایش ۳۰ درصدی نمونه HEA-0.1Co نسبت به نمونه HEA-0.3Co و کاهش ضریب اصطکاک از ۰/۷ به ۰/۶ افزایش می‌یابد مقاومت در برابر سایش برای نمونه HEA-0.3Co که این افزایش نسبت داده می‌شود به افزایش کبالت در زمینه آلیاژ آنترویی بالا. نتایج

- [15] M. Ghanbariha, M. Farvizi, T. Ebadzadeh & A. A. Samiyan, "Effect of ZrO₂ particles on the nanomechanical properties and wear behavior of AlCoCrFeNi-ZrO₂ high entropy alloy composites", *Wear*, Vol. 484, p. 204032, 2021.
- [16] Y. Gu, M. Yi, Y. Chen, J. Tu, Z. Zhou & J. Luo, "Effect of the amount of SiC particles on the microstructure, mechanical and wear properties of FeMnCoCr high entropy alloy composites", *Mater. Charact.*, vol. 193, p. 112300, 2022.
- [17] P. Moazzen, M. R. Toroghinejad, P. Cavaliere, "Effect of Iron content on the microstructure evolution, mechanical properties and wear resistance of FeXCoCrNi high-entropy alloy system produced via MA-SPS", *J. Alloys Compd.*, vol. 870, p. 159410, 2021.
- [18] F. Akbaripannah, M. Sabbaghian, N. Fakhar, P. Minárik, J. Veselý, P. T. Hung, G. Kapoor, O. Renk, K. Máthis, J. Gubicza & J. Eckert, "Influence of high pressure torsion on microstructure evolution and mechanical properties of AZ80/SiC magnesium matrix composites", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 826, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141916>.
- [19] T. D. Vo, B. Tran, A. K. Tieu, D. Wexler, G. Deng & C. Nguyen, "Effects of oxidation on friction and wear properties of eutectic high-entropy alloy AlCoCrFeNi_{2.1}", *Tribol. Int.*, vol. 160, p. 107017, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107017>.
- [20] Y. Geng, J. Chen, H. Tan, J. Cheng, J. Yang & W. Liu, "Vacuum tribological behaviors of CoCrFeNi high entropy alloy at elevated temperatures", *Wear*, vol. 456–457, p. 203368, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203368>.
- [21] M. Pole, M. Sadeghilaridjani, J. Shittu, A. Ayyagari & S. Mukherjee, "High temperature wear behavior of refractory high entropy alloys based on 4-5-6 elemental palette", *J. Alloys Compd.*, vol. 843, p. 156004, 2020.
- [22] A. Mahamood, H. A. Ahmad, T. Mayyas, A. Alrashdan & A. M. T. Hayajneh, "Wear behavior of Al – Cu and Al – Cu / SiC components produced by powder metallurgy", pp. 5368–5375, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2760-5>.
- [5] M. Kafali, K. M. Doleker, A. Erdogan, S. E. Sunbul, K. Icin, A. Yildiz & M. S. Gok, "Wear, corrosion and oxidation characteristics of consolidated and laser remelted high entropy alloys manufactured via powder metallurgy", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 467, p. 129704, 2023.
- [6] I. Basu & J. T. M. De Hosson, "Strengthening mechanisms in high entropy alloys: fundamental issues", *Scr. Mater.*, vol. 187, pp. 148–156, 2020.
- [7] Y. Wang, Y. Yang, H. Yang, M. Zhang, S. Ma & J. Qiao, "Microstructure and wear properties of nitrided AlCoCrFeNi high-entropy alloy", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 233–239, 2018.
- [8] A. Verma, P. Tarate, A. C. Abhyankar, M. R. Mohape, D. S. Gowtam, V. P. Deshmukh & T. Shanmugasundaram, "High temperature wear in CoCrFeNiCu_x high entropy alloys: The role of Cu", *Scr. Mater.*, vol. 161, pp. 28–31, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.007>.
- [9] G. Prabu, M. Duraiselvam, N. Jeyaprakash & C. H. Yang, "Microstructural evolution and wear behavior of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy on Ti–6Al–4V through laser surface alloying", *Met. Mater. Int.*, vol. 27, pp. 2328–2340, 2021.
- [10] Z. S. Nong, Y. N. Lei & J. C. Zhu, "Wear and oxidation resistances of AlCrFeNiTi-based high entropy alloys", *Intermetallics*, vol. 101, pp. 144–151, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.07.017>.
- [11] J. Joseph, N. Haghdadi, K. Shamlaye, P. Hodgson, M. Barnett & D. Fabijanic, "The sliding wear behaviour of CoCrFeMnNi and Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at elevated temperatures", *Wear*, vol. 428–429, pp. 32–44, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.03.002>.
- [12] W. Ye, Q. Zhou, Y. Shi, M. Xie, B. Chen, H. Wang & W. Liu, "Robust wear performance of graphene-reinforced high entropy alloy composites", *Carbon N. Y.*, vol. 224, p. 119040, 2024.
- [13] R. Zhou, G. Chen, B. Liu, J. Wang, L. Han & Y. Liu, "Microstructures and wear behaviour of (FeCoCrNi)_{1-x}(WC)_x high entropy alloy composites", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 75, pp. 56–62, 2018.
- [14] Y. Cai, L. Zhu, Y. Cui, M. Shan, H. Li, Y. Xin & J. Han, "Fracture and wear mechanisms of FeMnCrNiCo₊ x (TiC) composite high-entropy alloy cladding layers", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 543, p. 148794, 2021.

۶- پي نوشت

- [1] Pin on disk

[4] Solid Lubricant
[5] Wear Surface

[2] Running in
[3] Shear Strength

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مروری بر سרمت‌ها و کاربیدهای سمانته

مقاله پژوهشی

رضا ایران‌خواه^۱، هادی اصغری^{۲*}

۱- استادیار، گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.
* r.irankhah@semnan.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۳	در سال‌های اخیر استفاده از سرمت‌ها به دلیل خواص جالب آن‌ها که ترکیبی از خواص سرامیک‌ها و فلزات است، رشد قابل توجهی در صنایع مختلف یافته است. انواع متفاوتی از سرمت‌ها، بسته به ترکیب شیمیایی آن‌ها، وجود دارند. در این مقاله، اطلاعاتی خلاصه از سرمت‌ها و کاربیدهای سمانته ارائه شده است. کاربیدهای سمانته دارای طیف وسیعی از کاربردها در صنایع مختلف مانند ابزار برش در ماشین کاری، اجزاء مته‌ها، ابزار برش سنگ و معدن کاری، قالب‌های کشش سیم و... می‌باشند. برخی از کاربیدهای سمانته معرفی شده به صورت محصولات تجاری و برخی دیگر نیز مانند سرمت‌های پایه کاربید نیوبیم در حد تحقیقاتی بوده که در آینده برای حل مشکلات مرتبط مورد استفاده قرار خواهند گرفت. از جمله کاربیدهای سمانته تجاری می‌توان به کاربیدهای ریزدانه یا کاربیدهای حاوی فاز گاما و کاربیدهای گرادانی عاری از فاز گاما اشاره نمود. هدف اصلی مقاله ارائه اطلاعاتی در مورد سرمت‌ها و کاربیدهای سمانته برای مهندسان، محققین و علاقه‌مندان به این حوزه است.
پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۲۹	
کلید واژگان:	
سرمت	
کاربید سمانته	
کاربید تنگستن - کبالت	
کاربید گرادانی	
بایندر	
اینسرت	
ساخت افزایشی	

Overview of the Cermets and Cemented Carbides

Reza Irankhah¹, Hadi Asghari^{2*}

1. Assistant prof, Department of Ceramic, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.
 2. MSc student of Materials Engineering, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.
- * r.irankhah@semnan.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Cermet
Cemented Carbide
WC-Co
Gradient Carbide
Binder
Insert
Additive Manufacturing.

Abstract

In recent years, the use of cermets has shown significant growth in the industry due to their interesting features that combine properties of metals and ceramics. There are different possible types of cermets, depending on their compositions. In this article, we have presented brief information about cermets and cemented carbides. Cemented carbides cover a wide range of applications in many relevant industries, i.e., cutting tools for machining, components of drill bits, rock tools and mining, or as wear parts in wire drawing dies and etc. Some of the introduced cemented carbides are established in products (i.e., fine-grained or γ -phase containing carbides; γ -phase free gradient carbides) and other microstructures are research trends focusing on solving present and future needs (i.e., NbC-cermets). The paper aim is to serve as an introduction to cemented carbide and cermets for engineers, researchers and scientists.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Reza Irankhah, Hadi Asghari, Overview of the Cermets and Cemented Carbides, New Process in Material Engineering, 2025, 19(3), 45-76.

۱- مقدمه

۱-۱- هارد متال‌ها و کاربیدهای سمانته

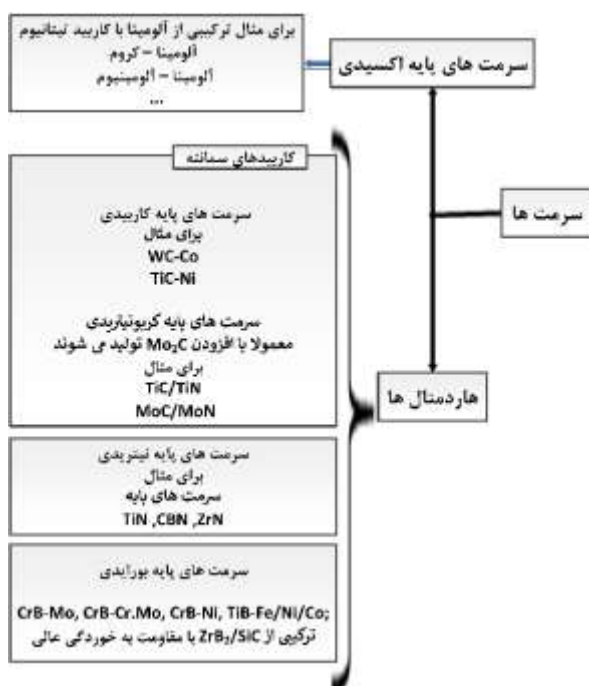
هارد متال^۱ و کاربید سمانته^۲ دو عبارت کاملاً معادل یکدیگر می‌باشند؛ اما اصطلاح "هارد متال" بیشتر در اروپا (در آلمان) و اصطلاح "کاربید سمانته" بیشتر در امریکا و همچنین در منابع انگلیسی اروپایی استفاده می‌شود. در صنعت ماشین‌کاری، هارد متال‌های حاوی فاز غالب WC، از زمان کشف آن‌ها توسط شرودر^۳، معمولاً با نام "کاربیدهای سمانته" شناخته می‌شوند. هارد متال‌ها بر اساس کمیته ایزو TC29 در آوریل ۱۹۵۸ و استاندارد آلمانی DIN4990 در سال ۱۹۴۸ طبقه‌بندی شده‌اند [۱].

۱-۲- سרمت‌ها

تعاریف متفاوتی برای سرمت^۴ وجود دارد. تعریف سرمت توسط جرمن^۵: یک سرمت کامپوزیتی است که متشکل از ذرات سرامیکی پیوند یافته با زمینه فلزی باشد [۲]. در تعریفی دیگر که توسط گولسکا و اتمیر^۶ ارائه شده است، سرمت‌ها به‌طور خلاصه به‌عنوان هارد متال‌هایی تف‌جوشی شده بر پایه TiC, Ti(CN) می‌باشند که عاری از WC-Co باشند [۳]. ماری^۷ سרمت‌ها را بدین گونه تعریف می‌کند: نام سرمت از نظر تاریخی برای هارد متال‌های پایه TiC به کار برده می‌شود که در آن‌ها بر مشخصه مهم سرامیک TiC (هدایت الکتریکی کمتر) در مقایسه با WC تأکید می‌گردد. در بین کاربیدهای سمانته، سیستم‌های پایه WC-Co بسیار گسترده هستند، در حالی که سرمت‌های پایه TiC شامل ترکیباتی محدود با فرمول شیمیایی $TiC_xNi_{1-x}-Mo-Ni$ می‌باشند [۴]. در نهایت، لنگویر^۸ تعریفی دقیق‌تر از سرمت را به صورت زیر ارائه داده است: سرمت‌ها بر پایه $Ti(C,N)$ می‌باشند که دارای یک فاز سخت خالص و مکعبی هستند. این مواد در نرخ‌های برش بالا، در مقایسه با هارد متال‌های WC-Co، مقاومت به سایش بالاتری دارند. آن‌ها همچنین دارای طول عمر بالایی بوده و کیفیت سطحی خوبی در مواد ماشین‌کاری شده ایجاد می‌کنند. ذرات سخت سرمت‌ها معمولاً دارای ساختار هسته - حلقه^۹ بوده که در اثر برهم‌کنش بین فاز اتصال‌دهنده (چسب یا بایندر)^{۱۰} فلزی و

فازهای سخت در فرآیند تف‌جوشی در فاز مایع تشکیل می‌شوند. هسته‌های ذرات سخت، غنی از نیتروژن بوده که توسط حلقه‌هایی غنی از مولیبدن و تنگستن محاصره می‌شوند. تشکیل چنین حلقه‌هایی منجر به بهبود ترشوندگی^{۱۱} توسط بایندر فلزی و بنابراین ایجاد خواص عالی در آن‌ها خواهد شد [۵]. در این مقاله، برخی از معروف‌ترین سیستم‌های سرمت، ساختار آن‌ها، روش‌های ساخت، و کاربردهای متعدد این مواد مرور خواهند شد.

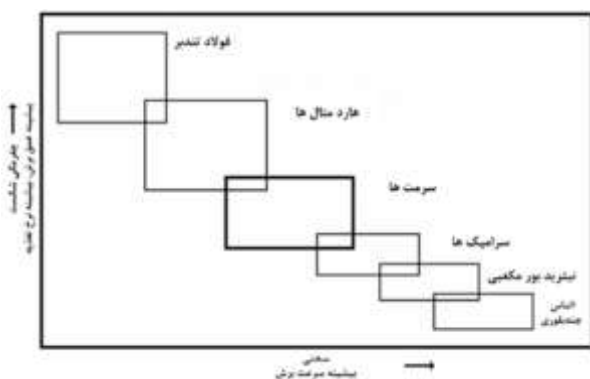
سرمت‌ها کامپوزیت‌هایی متشکل از یک زمینه سرامیکی اتصال یافته با یک بایندر فلزی هستند [۶]. به عبارت دیگر، سرمت ترکیبی از یک فاز سخت و شکننده (سرامیک) به همراه یک فاز انعطاف‌پذیر (فلز) به‌عنوان بایندر برای تشکیل یک ماده کامپوزیتی است [۷]. سרمت‌ها را می‌توان در دو گروه کلی دسته‌بندی نمود که شامل: هارد متال‌ها (معمولاً بر پایه کاربیدها) و سرمت‌های اکسیدی می‌باشند. دسته‌بندی کلی سرمت‌ها در شکل (۱) نشان داده شده است [۸].



شکل (۱): دسته‌بندی سرمت‌ها [۸].

کاربیدهای سمانته و سرمت‌ها از جمله محصولات متالورژی پودر می‌باشند که دارای کاربردهای بسیار گسترده‌ای هستند.

پایه کبالت، نیکل، یا کبالت - نیکل شناخته می‌شود؛ بنابراین در صنعت مربوط به ابزار برش، نام سرمته‌ها از "هاردمتال‌ها" (اصطلاح انگلیسی) که به "کاربیدهای سمانته" (اصطلاح آمریکایی) نیز معروف هستند، متمایز می‌شود [۷]. لازم به ذکر است که ۶۵ درصد از کاربردهای سمانته در ابزارهای برش مورد استفاده قرار می‌گیرند. ۱۵ درصد از بازار کار این مواد متعلق به حوزه‌هایی مانند معدن‌کاری، حفاری چاه‌های نفت، و صنایع برش سنگ، و ۱۰ درصد از آن‌ها متعلق به صنایع ساخت و ساز و صنایع چوب می‌باشد [۱۴]. البته هر دو نوع مواد در فرآیندهای برش فلزات به کار می‌روند. سرمته‌ها از نظر عملکرد سرویس‌دهی همواره با کاربردهای سمانته مقایسه می‌شوند. به‌طور کلی سرمته‌ها نسبت به هاردمتال‌ها، تردتر بوده و انعطاف‌پذیری کمتری دارند و از نظر چقرمگی و سختی، بین سرامیک‌ها و هاردمتال‌ها قرار می‌گیرند (شکل ۲). در جدول (۱) مزایا و معایب سرمته‌ها در مقایسه با هاردمتال‌ها آورده شده است [۷].



شکل (۲): مقایسه چقرمگی شکست و نرخ تغذیه در مقابل سختی و سرعت برش مواد متفاوت برای کاربرد در ابزارهای برش. سرمته‌ها در بین سرامیک‌های شکننده و هارد متال‌های انعطاف‌پذیر قرار دارند [۷].

دلیل آن را می‌توان به ترکیبی از خواص مانند سختی و چقرمگی برجسته آن‌ها در مقایسه با موادی نظیر الماس و یا فولادهای تندبر نسبت داد [۹].

اولین ثبت اختراع در زمینه کاربردهای سمانته در سال ۱۹۲۳ مربوط به یک شرکت آلمانی به نام Osram بوده که توانست مواد سخت را توسط فشردن و تف‌جوشی پودرها تولید نماید. در این اختراع، کاربرد تنگستن (WC) به همراه فلزاتی نظیر آهن، نیکل و کبالت در فاز مایع تف‌جوشی و در نتیجه بدنه‌هایی جامد و چگال تهیه شدند [۹].

حدود چهار سال پس از ساخت هارد متال‌ها در سال ۱۹۲۶ [۱۰]، کامپوزیت‌های پایه TiC تولید و با نام تجاری تیتانیت S به بازار عرضه شدند [۱۱]. بهترین ترکیب در این اختراع شامل ۶۲ درصد تیتانیا - ۲۷ درصد کاربرد مولیبدن - ۱۰ درصد نیکل - ۱ درصد کروم بوده است. در آن زمان به این مواد هارد متال‌های بدون تنگستن گفته می‌شد. حدود ۲۰ سال بعد کلمه سرمته وارد صنعت برش فلزات شد [۱۲].

کاربیدهای سمانته کامپوزیت‌هایی با خواصی عالی هستند که در حوزه‌های مختلف تحقیقاتی و صنعتی مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. این کامپوزیت‌ها خواصی ترکیبی از کاربردها و بایندهای فلزی، یعنی سختی و چقرمگی را به‌طور هم‌زمان دارا می‌باشند. معمولاً کاربردهای سمانته به سه نوع کلی شامل کاربردهای سمانته پایه WC با باینده کبالت، پایه WC در ترکیب با کاربرد تانتالیم و کاربرد نیوبیم و پایه TiC با باینده کبالت دسته‌بندی می‌شوند [۱۳]. در صنایع مربوط به برش فلزات، سرمته همیشه به‌عنوان یک کامپوزیت پایه TiC یا Ti(C,N) با ساختار FCC و باینده

جدول (۱): خواص سرمته‌ها در مقایسه با هارد متال‌ها [۷].

خواص	چقرمگی	سختی	چگالی مخصوص	هدایت حرارتی	زنجیره تولید	مشخصه یابی	عمق برش
هاردمتال	+	-	-	+	+	+	+
سرمته	-	+	+	-	-	-	-
خواص	سایش لبه ابزار	سایش سطح ابزار	اصطکاک، تعامل ابزار و قطعه	دقت ابعادی قطعات ساخته شده	ریسک تأمین مواد اولیه	نرخ تغذیه	سرعت برش
هاردمتال	+	-	-	-	-	+	-
سرمته	-	+	+	+	+	-	+

از دهه ۱۹۸۰ به بعد، افزایش قابل توجهی در عملکرد ابزارهای برش از طریق ایجاد پوشش‌هایی از نوع کاربید فلزات دیرگداز و آلومینا بر روی آن‌ها ایجاد شده است. با استفاده از فرآیندهای پوشش‌دهی نظیر رسوب شیمیایی بخار^{۱۲} یا رسوب فیزیکی بخار^{۱۳}، پوشش‌های سختی همچون TiC ، TiN ، $Ti(C,N)$ بر روی سطوح کاربیدهای سمانته پوشش‌دهی شده‌اند [۱۵-۱۷]. در ۳۰ سال اخیر تولید کاربیدهای سمانته رشد قابل توجهی یافته‌اند؛ به نحوی که در سال ۱۹۹۳ مقدار تولید آن‌ها ۲۰ هزار تن و در سال ۲۰۰۸ مقدار آن‌ها ۶۰ هزار تن بوده است. این روند به شدت افزایشی بوده به نحوی که در کشوری مانند چین مقدار تولید کاربیدهای سمانته در سال ۲۰۱۷ برابر ۲۸ هزار تن بوده است [۱۸]. در شکل (۳) تعدادی از انواع قطعات هاردمتال پوشش‌دهی شده آورده شده است [۱۹].

سمانته مبتنی بر تیتانیوم در سال ۱۹۳۱ اختراع شد که متشکل از آلیاژ $(Ti,Mo)C_x$ و بایندر نیکل بوده است [۲۳]. در اواسط دهه ۱۹۵۰، شرکت فورد کاربید مولیبدن (Mo_2C) را به کاربید تیتانیوم (TiC) و نیکل افزود. بخشی از کاربید مولیبدن در نیکل حل و موجب سخت شدن فاز بایندر می‌شود. بخشی دیگر از آن با ذرات TiC واکنش داده و $(Ti,Mo)C$ را تشکیل داده که منجر به ترشوندگی بهتر با بایندر می‌شود [۲۴-۲۵]. در دهه ۱۹۷۰ برخی از محققین از TiN در کنار TiC استفاده نمودند که منجر به رشد دانه کم [۲۶]، خواص مکانیکی مناسب و مقاومت به فرسایش و اکسیداسیون آن گردید [۲۷]. نسبت TiN/TiC برابر ۰/۴ تا ۰/۵ منجر به بیشترین طول عمر در ابزارهای ساخته شده از این ترکیب شده است [۲۸]. سרمت‌های پایه $Ti(C,N)$ در دهه ۱۹۸۰ رشد قابل توجهی پیدا کردند [۲۹]. از اجزاء دیگری نظیر Co ، VC ، NbC ، TaC و WC در ترکیب این سرمت‌ها استفاده می‌شود. NbC و TaC منجر به افزایش مقاومت به شوک حرارتی می‌شوند. درحالی‌که حل شدن WC منجر به سخت شدن فاز بایندر و بهبود ترشوندگی بین کاربیدهای تیتانیوم و کبالت گردید. VC و Cr_3C_2 نیز انحلال‌پذیری بالایی در بایندر داشته‌اند، اما به‌عنوان ممانعت‌کننده رشد دانه فاز سخت نیز عمل می‌نمایند [۳۰-۳۲]. در دهه ۱۹۹۰، نسل جدیدی از سرمت‌ها بر پایه $Ti(C,N)-WC-Co$ توسعه داده شدند [۳۳]. در این سرمت‌ها، نیکل به‌طور کامل جایگزین کبالت شد [۳۴]. اما این ماده دارای مقاومت به تغییر فرم پلاستیک کمی بوده که با افزودن کاربید تانتالیوم، مقاومت آن افزایش یافت [۳۵]. البته به دلیل قیمت بالای تانتالیوم، این ماده با کاربید نیوبیوم جایگزین شد [۳۶]. در شکل (۴) تصویری از ریزساختار یک سرمت با ترکیب $Ti(C,N)-WC-NbC-Co$ نشان داده شده است.

از دهه ۱۹۸۰ به بعد، افزایش قابل توجهی در عملکرد ابزارهای برش از طریق ایجاد پوشش‌هایی از نوع کاربید فلزات دیرگداز و آلومینا بر روی آن‌ها ایجاد شده است. با استفاده از فرآیندهای پوشش‌دهی نظیر رسوب شیمیایی بخار^{۱۲} یا رسوب فیزیکی بخار^{۱۳}، پوشش‌های سختی همچون TiC ، TiN ، $Ti(C,N)$ بر روی سطوح کاربیدهای سمانته پوشش‌دهی شده‌اند [۱۵-۱۷]. در ۳۰ سال اخیر تولید کاربیدهای سمانته رشد قابل توجهی یافته‌اند؛ به نحوی که در سال ۱۹۹۳ مقدار تولید آن‌ها ۲۰ هزار تن و در سال ۲۰۰۸ مقدار آن‌ها ۶۰ هزار تن بوده است. این روند به شدت افزایشی بوده به نحوی که در کشوری مانند چین مقدار تولید کاربیدهای سمانته در سال ۲۰۱۷ برابر ۲۸ هزار تن بوده است [۱۸]. در شکل (۳) تعدادی از انواع قطعات هاردمتال پوشش‌دهی شده آورده شده است [۱۹].



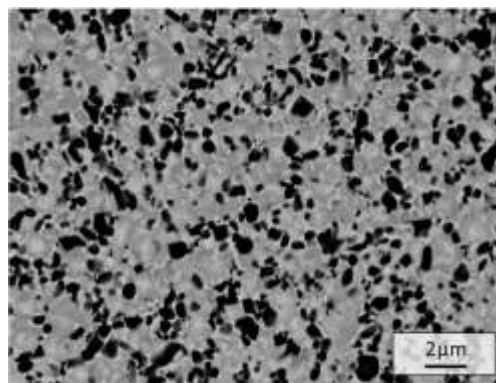
شکل (۳): برخی از قطعات هاردمتال که پوشش‌دهی نیز شده‌اند [۱۹].

اصلی‌ترین و مهم‌ترین فاز سخت در سرمت‌ها شامل کاربید مکعبی پایه تیتانیوم، نیتريد تیتانیوم و کربونیتريد تیتانیوم می‌باشد. این فاز معمولاً دارای ساختار هسته - حلقه است. در این ساختارها، حلقه توسط مکانیزم انحلال - رسوب ایجاد می‌شود [۲۰] که یک محلول جامد با ترکیب (Me) مولیبدن / تنگستن / تانتالیوم / نیوبیوم ($(Ti,Me)(C,N)$) بوده و ساختاری مشابه با هسته دارد [۲۱]. البته حلقه می‌تواند به دو بخش دیگر شامل بخش داخلی و بخش خارجی تقسیم‌بندی شود. در سرمت‌ها هیچگونه فاز WC در ریزساختار وجود ندارد، اما تنگستن می‌تواند بخشی از ساختار هسته - حلقه را تشکیل دهد [۲۲]. اولین کاربید

ضعیف آن‌ها، به‌ویژه در دماهای پائین، است. این مواد هدایت حرارتی کم و ضریب انبساط حرارتی بالایی در مقایسه با کاربیدهای سمانته دارند. این خواص باعث خواهند شد که سרمت‌ها به ترک‌های ترمومکانیکی حساس باشند [۴۰-۴۲]. سרمت‌های پایه $Ti(C,N)$ نانوساختار دارای مقاومت به اکسیداسیون و سایش بهتری در مقایسه با سرمت‌های دانه‌درشت می‌باشند. البته این نوع از سرمت‌ها هنوز تجاری‌سازی نشده‌اند [۴۳].

۲- فرآوری و تهیه سرمت‌ها

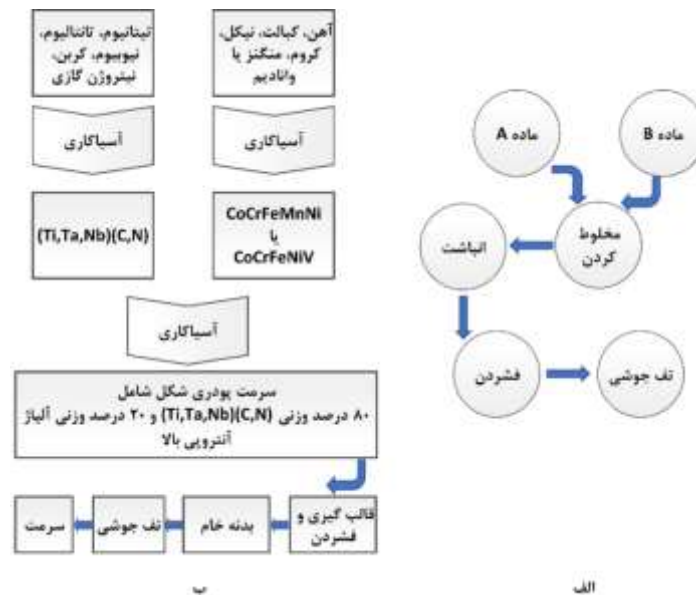
تهیه سرمت‌ها و کاربیدهای سمانته، از جمله موضوعات چالشی برای محققان بوده است. فرآیندهای سنتز و ساخت سرمت‌ها، نقش مستقیمی در تعیین خواص آن‌ها دارد. هر کدام از روش‌های سنتز و تهیه سرمت‌ها ممکن است دارای محدودیت‌هایی نیز باشد، اما محققان همواره در تلاش‌اند تا بهترین روش‌ها را برای ساخت انواع سرمت‌ها شناسایی کنند [۴۴]. تا به امروز، روش‌های زیادی برای سنتز سرمت‌ها معرفی شده‌اند که هر کدام دارای مزایا و معایبی بوده‌اند. روش‌های مرسوم و پیشرفته‌ای برای سنتز سرمت‌های کاربیدی وجود دارند که عمدتاً مبتنی بر روش متالورژی پودر می‌باشند. در شکل (۵) شماتیکی از دو روش سنتز مرسوم و پیشرفته و پارامترهای مؤثر بر آن‌ها نشان داده شده است [۴۵-۴۶].



شکل (۴): سرمت با ترکیب $Ti(C,N)-WC-NbC-Co$ هسته

سرمت متشکل از $Ti(C,N)$ حل‌نشده می‌باشد. حلقه داخلی متشکل از $(Ti,Nb,W)(C,N)$ غنی از تنگستن و قسمت بیرونی حلقه متشکل از $(Ti,Nb,W)(C,N)$ و بایندر کبالت است [۳۶].

اخیراً محققان بر تهیه سرمت‌های مبتنی بر $Ti(C,N)$ فوق‌ریزدانه تأکید دارند، چراکه این مواد دارای سختی، استحکام مکانیکی، چقرمگی و مقاومت به سایش بالایی می‌باشند. این مواد را می‌توان با استفاده از پودرهای نانومقیاس و روش‌های سریع تف‌جوشی تولید نمود [۳۱، ۳۷]. سرمت‌ها به دلیل پایداری شیمیایی بالا و سختی مناسب در دماهای بالا، عمدتاً برای ابزارهای برش، در مقایسه با کاربیدهای سمانته پایه WC ، استفاده می‌شوند. اگرچه که کاربیدهای سمانته پوشش‌دهی شده با رسوب فیزیکی بخار نیز می‌توانند در این حوزه‌های کاربردی استفاده شوند، اما سرمت‌های پایه $Ti(C,N)$ دارای دقت ابعادی بالاتری در حین کار می‌باشند [۳۸-۳۹]. عیب عمده سرمت‌ها، چقرمگی



شکل (۵): مراحل سنتز سرمته‌ها: الف) روش مرسوم و ب) روش پیشرفته [۴۵-۴۶].

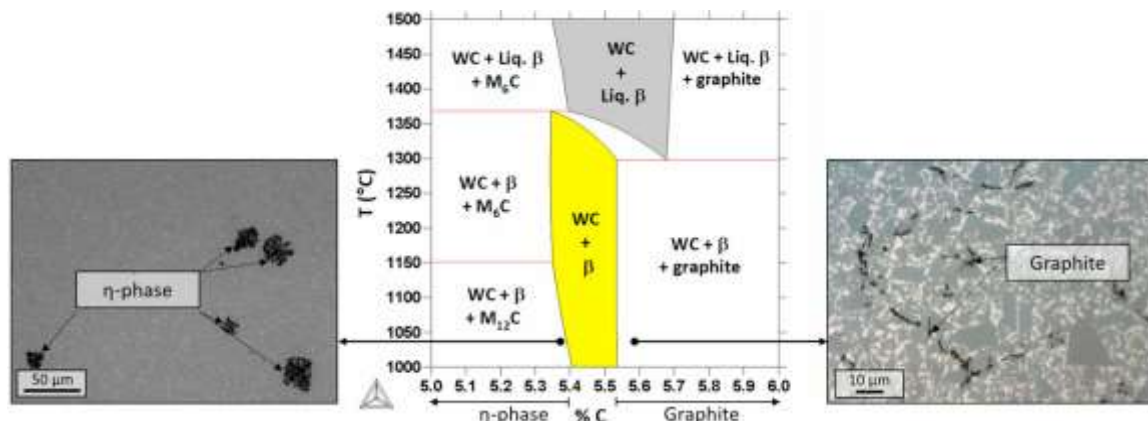
دما کاهش یافته و مواد حل شده در بایندر شروع به رسوب مجدد بر روی دانه‌های حل نشده می‌کنند. چگالش به دلیل بازآرایی ذرات افزایش می‌یابد که در نهایت انقباض بیشتری در قطعه صورت می‌گیرد. در مرحله سوم، قطعه به دمای ذوب فاز بایندر (مثلاً برای کاربید سمانته WC-Co، این دما تقریباً ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) می‌رسد و تف‌جوشی فاز مایع شروع می‌شود [۵۰-۵۱]. در مرحله چهارم (سرمايش)، فاز بایندر انجماد می‌یابد. معمولاً تف‌جوشی در کوره‌های تف‌جوشی تحت کنترل دما، اتمسفر، فشار، و... انجام می‌شود. فرآورده‌های دیگری مانند تف‌جوشی ماکروویو، و تف‌جوشی جرقه پلازما^{۱۵} نیز توسعه یافته‌اند اما هنوز صنعتی نشده‌اند [۵۲].

به‌طور کلی، کاربردهای سمانته از طریق فرآیند تف‌جوشی در فاز مایع تهیه می‌شوند که اغلب منجر به رشد ناخواسته دانه‌های کاربریدی (کاربید تنگستن)، حتی در حضور ممانعت‌کننده‌های رشد دانه نظیر VC و Cr_3C_2 خواهد شد [۵۳]. در کاربردهای سمانته WC-Co، اندازه دانه WC به‌طور جدی بر روی خواص مکانیکی قطعه نهایی تأثیرگذار می‌باشند [۵۴]. برخی از محققین این مشکل را با روش‌های شیمیایی برطرف نموده‌اند. برای مثال سنتز پودرهای نانوساختار در محلول‌های آبی با اندازه ذرات ۳۰ تا ۵۰

تولید محصولات کاربید سمانته یک فرآیند متالورژی پودر می‌باشد که متشکل از تولید پودر، مخلوط کردن و آسیا کاری، خشک‌کن پاششی برای ایجاد گرانوله‌های پودر، فشرودن، اکستروژن یا قالب‌گیری اشکال نهایی، واکس زدایی و پیش‌پخت، تف‌جوشی (تف‌جوشی فاز مایع، تف‌جوشی - فشرودن ایزواستاتیک داغ^{۱۴}، تف‌جوشی گرادیانی)، عملیات بعد از تف‌جوشی (ماشین‌کاری) و در نهایت عملیات اتمام‌کاری می‌باشد. برای اختلاط فیزیکی معمولاً روش آسیا کاری گلوله‌ای به کار گرفته می‌شود که اغلب از یک افزودنی نیز جهت جلوگیری از کلوخه شدن پودرها استفاده می‌شود [۴۷]. به‌منظور دستیابی به خواص مکانیکی و ریزساختار مطلوب، بایستی تف‌جوشی کاربردهای سمانته با دقت بالایی انجام گیرد. کاربردهای سمانته معمولاً با تف‌جوشی در فاز مایع تهیه می‌شوند. در تف‌جوشی آنها معمولاً ۴ مرحله اصلی اتفاق می‌افتد [۴۸-۴۹]. در مرحله اول احیاء اکسیدها و خروج گازهای بایندر و ناخالصی‌ها اتفاق می‌افتد و بنابراین با انقباض اولیه در قطعه همراه است. در مرحله دوم با افزایش دما، تف‌جوشی در فاز جامد شروع می‌شود. فاز بایندر شروع به تر نمودن دانه‌های فاز سخت مانند کاربید (کاربید تنگستن) نموده و انحلال و انتقال جرم توسط نفوذ حالت جامد انجام می‌گیرد. تخلخل‌ها با افزایش

این فاز منجر به کاهش چقرمگی کاربردهای سمانته، به ویژه هنگامی که به صورت دندریتهای بزرگ رسوب نمایند، خواهد شد. البته در صورتی که کاربردهای سمانته دارای کربن بالایی باشند، کربن اضافی به صورت گرافیت رسوب خواهد کرد که منجر به کاهش خواص مکانیکی آنها خواهد شد. شکل (۶) دیاگرام فازی کاربرد سمانته با ترکیب WC-10wt%Co را نشان می دهد. در سمت چپ و راست آن، تصاویری از ریزساختارهای کاربرد سمانته به همراه مناطقی از فازهای اتا و گرافیت مشاهده می شود. در این شکل، β فاز بایندر می باشد و منطقه زردرنگ یک منطقه دوفازی کاربرد سمانته و بایندر عاری از سایر فازها می باشد. لازم به ذکر است که حلالیت تنگستن در مذاب کبالت، با افزایش فعالیت کربن، کاهش می یابد. اگر مقدار کربن در کاربرد سمانته کمتر از حالت ایده آل (نسبت غلظت کربن به غلظت تنگستن = ۱) باشد، مقدار تنگستن حل شده در کبالت نیز افزایش می یابد. معمولاً مقدار کربن بایستی در فرآیند ساخت به صورت کنترل شده و در حدود ۰/۰۵ درصد وزنی باشد [۵۲].

نانومتر از جمله این روش هاست [۵۵-۵۶]. تفجوشی کاربردهای سمانته مستلزم دماهای بالایی بوده و بنابراین روش های نوینی برای کاهش اندازه دانه و کاهش دماهای تفجوشی برای دستیابی به مواد کاملاً چگال توسعه یافته اند [۵۷-۵۸]. برخی از این روش ها عبارت اند از: تفجوشی مقاومتی الکتریکی^{۱۶}، تفجوشی جرقه پلاسما، فشردن ایزواستاتیک داغ، تفجوشی حرارتی القایی بسامد بالا^{۱۷}، تفجوشی پالسی پلاسما^{۱۸}، و چگالش داغ در فشارهای بسیار بالا و سریع^{۱۹} [۵۹]. با استفاده از روش های معمولی (بدون فشار) تفجوشی، نمی توان کنترل مناسبی بر روی رشد دانه داشت؛ اما امروزه با جایگزین کردن روش های جدید مذکور، می توان رشد دانه را کنترل نمود [۶۰]. مزیت دیگر روش های تفجوشی تحت فشار مانند جرقه پلاسما نسبت به روش های معمولی، امکان اعمال فشار خارجی به ماده در حین تفجوشی می باشد که منجر به دستیابی به موادی بدون تخلخل و یا تخلخل بسیار پایین خواهد شد [۶۱]. در فرآیند تهیه کاربردهای سمانته بایستی مقدار کربن نیز کنترل شود. در مقادیر پائین کربن، فاز کاربردی غیراستوکیومتری با نام فاز اتا^{۲۰} تشکیل می شود.



شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ نوری از فازهای اتا و گرافیت در کاربرد سمانته WC-10%Co [۵۲].

به این موضوع، برای ساخت قطعات با اشکال هندسی پیچیده به روش متالورژی پودر، نیاز به ماشین کاری پس از تفجوشی می باشد که مستلزم هزینه ها و تجهیزات زیاد خواهد بود؛ بنابراین امروزه محققان، روش های دیگری نیز

یکی از معایب روش متالورژی پودر در تهیه سمرتها، محدودیت تولید قطعات با اشکال پیچیده می باشد. گاهی اوقات، پس از تولید قطعات به روش متالورژی پودر، ممکن است نیاز به شکل دهی آنها داشته باشیم که با توجه به سختی بالای مواد سمرت، این امر دشوار خواهد بود [۴۴]. با توجه

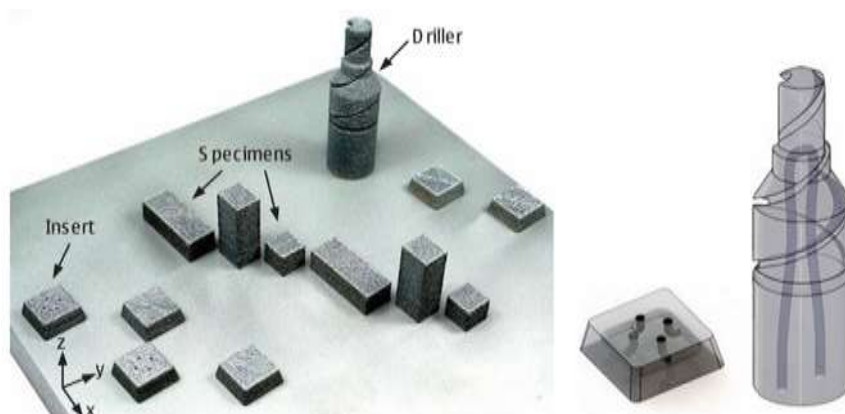
مانند ساخت افزایشی را معرفی کرده‌اند که در ادامه به آن‌ها اشاره خواهد شد [۶۲-۶۳].

۲-۱- ساخت افزایشی سرمته‌ها

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، روش‌های مرسوم و قدیمی ساخت سرمته‌ها، محدودیت‌هایی به همراه دارند و بنابراین برای ساخت سرمته‌های با اشکال هندسی پیچیده می‌توان از روش‌های ساخت افزایشی^{۲۱} استفاده نمود. در این روش‌ها، مواد به صورت سه‌بعدی اسکن شده (پرینت سه‌بعدی) و اغلب به صورت لایه‌لایه تولید می‌شوند [۶۴]. فرآیندهای ساخت افزایشی، به روش‌های مبتنی بر پودر، روش‌های مبتنی بر مایع (مذاب) و روش‌های مبتنی بر جامد تقسیم‌بندی می‌شوند که برای ساخت سرمته‌ها، اغلب از روش‌های مبتنی بر پودر استفاده می‌شود [۶۵]. دو روش ذوب لیزری انتخابی^{۲۲} و تف‌جوشی لیزری انتخابی^{۲۳} از جمله روش‌های ساخت افزایشی سرمته‌ها می‌باشند. روش ذوب لیزری انتخابی از جمله فرآیندهای مهم در ساخت افزایشی مواد مختلف و سرمته‌ها می‌باشد که بر پایه متالورژی پودر و فناوری لیزر عمل می‌کند [۶۶]. طی این فرآیند، پودر ماده بر روی یک بستر ریخته می‌شود و سپس یک پرتو لیزری پُر توان، بر روی نقاط مشخص شده از پودر تابانده می‌شود. حرارت ایجاد شده در پودر منجر به ذوب آن شده و در

نهایت حوضچه مذاب به سرعت منجمد می‌شود [۶۷]. در این روش ساخت ماده به صورت لایه به لایه انجام می‌شود [۶۸]. شکل (۷) برخی از محصولات تولید شده به روش ذوب لیزری انتخابی از جنس WC-Co را نشان می‌دهد [۶۹]. عوامل مختلفی نظیر مرفولوژی پودر، خلوص، اندازه ذرات، ترکیب شیمیایی و توزیع یکنواخت از جمله پارامترهای تأثیرگذار در خواص مواد تولید شده به این روش هستند [۷۰]. البته در بسیاری از سرمته‌های تولید شده با این روش، وجود ترک نیز گزارش شده است. خمیروف و همکارانش^{۲۴} [۶۸]، سرمته‌های پایه WC-Co با ترکیبات مختلف را به روش ذوب لیزری انتخابی تهیه نمودند. آن‌ها در این سرمته‌ها هیچگونه ترکی مشخصه نکردند. عدم وجود ترک نشان می‌دهد که ترکیب انتخابی ۲۵ درصد وزنی WC و ۷۵ درصد وزنی Co در برابر شوک‌های حرارتی لیزر، مقاوم بوده است.

روش تف‌جوشی لیزری انتخابی نیز مشابه با روش ذوب لیزری انتخابی عمل می‌کند، با این تفاوت که در روش تف‌جوشی لیزری انتخابی، پودرها تا دماهای پایین‌تر از نقطه ذوب آن‌ها حرارت‌دهی می‌شوند و ذوب کامل صورت نمی‌گیرد. احتمال وجود تخلخل‌های زیاد در ساختار قطعات تولیدی با این روش از جمله مشکلات اصلی در این روش‌ها می‌باشد [۷۱].

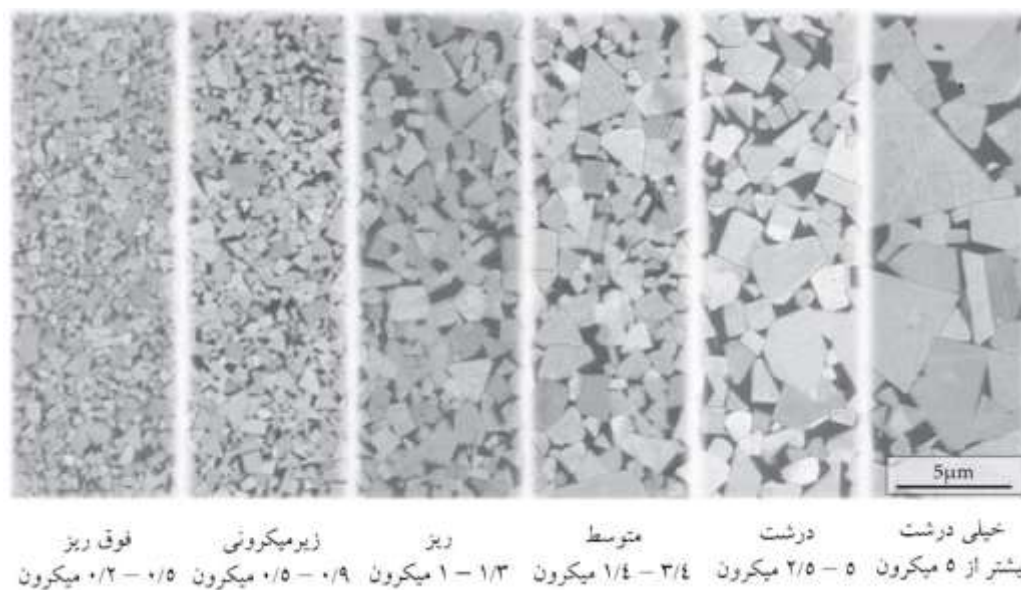


شکل (۷): تصویر برخی از قطعات تولید شده به روش ذوب لیزری انتخابی از جنس WC-Co [۶۹].

۳- کاربرد تنگستن و مرفولوژی آن

فرم پلاستیک نیز به کامپوزیت اعطا می‌کند. ترکیب این دو خاصیت به همراه ترشوندگی عالی کبالت با WC از عوامل مهم و تعیین‌کننده در خواص WC-Co می‌باشند. به عبارت دیگر، ریزساختار WC و درصد فاز بایندر در این کاربیدها، از اصلی‌ترین معیارهای تعیین خواص هستند. در شکل (۸) اندازه دانه‌های مختلف WC نشان داده شده است [۷۴].

کاربیدهای سمانته WC، از محبوب‌ترین و فراگیرترین مواد معرفی شده در حوزه مواد مقاوم به سایش هستند که از اهمیت بالایی برخوردارند [۷۲]. در کاربیدهای سمانته، کاربید تنگستن هگزاکونال فاز غالب را تشکیل می‌دهد [۷۳]. بیشتر از ۸۰ درصد کاربیدهای سمانته حاوی کاربید تنگستن می‌باشند [۷۴]. در کاربیدهای سمانته تف‌جوشی شده، فاز کاربید تنگستن علاوه بر ایجاد سختی بالا، تغییر

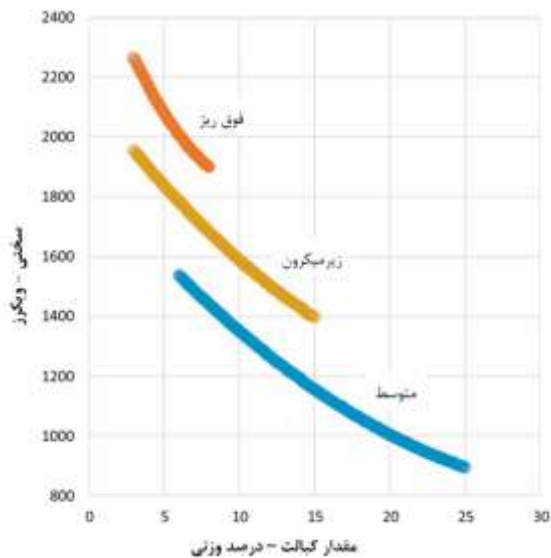


شکل (۸): ریزساختارهای کاربید سمانته WC-Co با اندازه دانه‌های مختلف WC [۹].

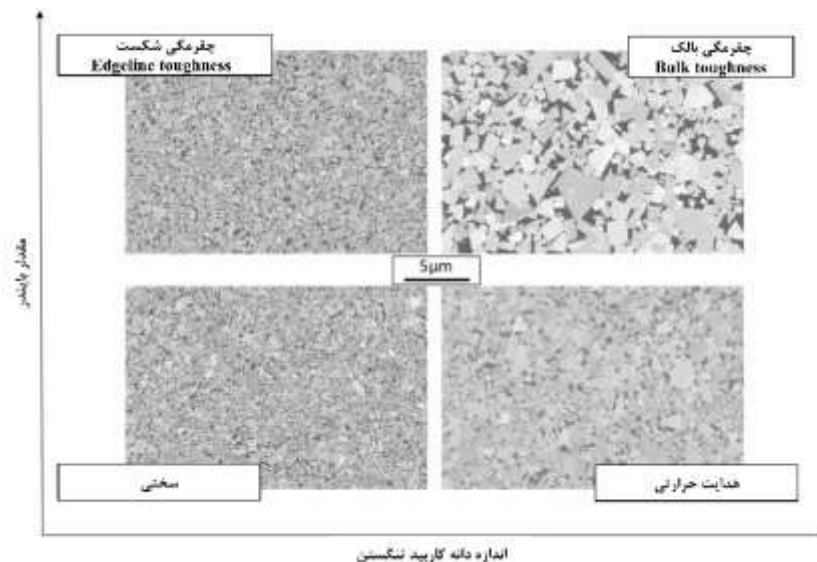
برای قالب‌های کشش سیم و قطعات مقاوم به سایش و ابزار برش مورد استفاده قرار گرفت [۷۶]. در سال‌های اولیه ساخت این محصول، محققین دریافتند که با افزودن کاربیدهای دیگر نظیر کاربید تیتانیوم (TiC) به آن، می‌توان خواص مرتبط با ماشین‌کاری را بهبود داد [۷۷-۷۹]. در کاربیدهای سمانته WC-Co، ریزدانه شدن WC و کاهش میزان کبالت، نقش اساسی در افزایش سختی آن دارد. برای مثال، همان‌طور که در شکل (۹) ملاحظه می‌شود، کاربیدهای سمانته ریزدانه با درصد کبالت پایین، سختی بالاتری از خود نشان داده‌اند. خلاصه اینکه، اکثر خواص کاربیدهای سمانته WC-Co را می‌توان با مقدار کبالت و / یا اندازه دانه میانگین کاربید تنگستن مرتبط دانست [۷۲]. با تنظیم مقدار بایندر و اندازه دانه کاربید تنگستن، می‌توان به

۳-۱-۳- کاربید سمانته WC-Co

فازهای کاربیدی و بایندر دو جزء اصلی تشکیل‌دهنده کاربیدهای سمانته WC-Co می‌باشند. دو فاز در این کاربید وجود دارند: (۱) کاربید تنگستن به نام فاز آلفا، (۲) بایندر کبالت به نام فاز بتا. مضاف بر این فازها، جزء سومی در این کاربیدها ممکن است وجود داشته باشد که معمولاً کاربیدهای مکعبی و کربونیت‌ریدها بوده که منجر به ایجاد خواص جدید در کاربیدهای سمانته خواهند شد. این کاربیدها در واقع ممانعت‌کننده‌های رشد دانه کاربید تنگستن هستند. این فازها را با نام فاز گاما می‌شناسند که در ادامه بررسی خواهند شد [۷۵]. سیستم WC-Co برای اولین بار در سال ۱۹۲۷ در آلمان تحت نام تجاری "WIDIA" (به زبان آلمانی Wie DIAMant یعنی مشابه الماس) معرفی و



شکل (۹): سختی کاربیدهای سمانته تابعی از اندازه دانه‌های WC و مقدار کبالت [۷۲].



شکل (۱۰): ارتباط بین مقدار بایندر و اندازه دانه کاربید تنگستن با برخی از خواص مهم در کاربیدهای سمانته [۷۲].

خواص مکانیکی (چقرمگی، سختی، و هدایت حرارتی) بهینه‌ای دست یافت (شکل (۱۰)). محتوای کبالت در کاربید سمانته WC-Co، می‌تواند از ۴ تا ۳۰ درصد وزنی متغیر باشد. این نکته را باید در نظر گرفت که با افزایش میزان کاربید، مقاومت به سایش بهتری حاصل می‌شود. اما از سوی دیگر مقدار چقرمگی ماده کاهش پیدا می‌کند که می‌تواند بسیار مضر باشد [۸۰].

شده و بنابراین با کاهش انرژی فصل مشترک به عنوان یک سد، از رشد دانه‌های WC جلوگیری می‌کند. البته تردی ناشی از رسوبات (V,W)C مکعبی در مرز دانه‌های کاربید تنگستن نیز بایستی مدنظر قرار گیرد [۸۲-۸۳]. روش‌های مرسوم تف جوشی برای تهیه کاربیدهای سمانته با میانگین اندازه دانه‌های کاربید تنگستن کمتر از ۰/۲ میکرون، با مشکلاتی همراه می‌باشند و بنابراین با استفاده از مواد اولیه ریزدانه‌تر و همچنین روش‌های تف جوشی دیگر، می‌توان این موضوع را مدیریت کرد. استفاده از روش‌های

همان‌طور که عنوان شد، خواص مکانیکی کاربیدهای سمانته WC-Co وابستگی شدیدی به اندازه دانه‌های WC دارد. با کاهش اندازه دانه‌های آن، سختی و استحکام فشاری کاربید سمانته نیز افزایش می‌یابد [۸۱]. امروزه از بازدارنده‌های رشد دانه نظیر وانادیم، تیتانیوم، کروم، تانتالیوم، مولیبدن، و نیوبیوم برای کنترل اندازه دانه‌های کاربید تنگستن استفاده می‌شود. بررسی‌ها نشان داده است که این بازدارنده‌ها منجر به تشکیل یک لایه مکعبی با ترکیب (M,W)C (M شامل کروم، وانادیم، تیتانیوم، و...) بر روی سطح دانه‌های WC

می‌باشد که منجر به افزایش مقاومت به ساییش WC-Co می‌شود [۴۳]. به دلیل بالا بودن مقدار سختی کاربید تیتانیوم در مقایسه با کاربید تنگستن، افزودن این کاربید باعث افزایش سختی آن خواهد شد. همچنین کاربید تانتالیوم، کاربید نیوبیوم، و کاربید زیرکونیوم منجر به بهبود مقاومت به تغییر فرم پلاستیک و افزایش مقاومت به اکسیداسیون در دماهای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد خواهد شد [۸۹]. به‌ویژه کاربید تانتالیوم که دارای مقاومت به ساییش و سختی بالاتری در دماهای بالا نیز می‌باشد. راهکارهای جایگزین کردن بخشی از کاربید تنگستن با کاربیدهای مخلوط مانند $(Ta, Nb)C + TiC$ نیز از جمله موضوعاتی است که مورد بررسی قرار گرفته است. البته به دلیل توسعه استفاده از فناوری‌های پیشرفته مانند رسوب شیمیایی بخار و رسوب فیزیکی بخار، امروزه استفاده از کاربیدهای مخلوط، محدودتر شده و به جای آن از فناوری‌ها مذکور برای پوشش‌دهی کاربردهای سمانته استفاده می‌شود [۸۹].

۴-۲- کاربردهای سمانته WC-Co با فاز اتا (η)

کاربیدهای سمانته دی‌کربوره شده در ریزساختارشان حاوی فاز اتا (η) می‌باشند که از آن‌ها به‌عنوان کاربردهای سمانته گراپانی استفاده می‌شود. فاز اتا (η) یک کاربید سه‌گانه از تنگستن، کبالت و کربن است که هنگام کمبود کربن در سیستم WC-Co تشکیل می‌شود. این فاز دارای دو شکل مختلف کاربیدی با نام‌های M_6C و $M_{12}C$ است. ترکیب شیمیایی کاربید M_6C (که در آن M شامل کبالت و تنگستن است) از $Co_{3.2}W_{2.8}C$ تا Co_2W_4C متغیر بوده و این فاز در دماهای پائین پایدار می‌باشد [۹۰]، درحالی‌که $M_{12}C$ دارای ترکیب شیمیایی ثابت Co_6W_6C بوده و در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار می‌باشد [۹۱]. هر دوی این فازها دارای ساختار مکعبی بوده اما M_6C می‌تواند توسط یک واکنش آهسته و درجا به صورت $M_6C \rightarrow binder + M_{12}C + WC$ تجزیه شود. مقدار کمبود کربن و نرخ سرمایش بر روی مقدار و شکل فاز اتا در آلیاژ تأثیرگذار است [۹۲].

۴-۳- کاربردهای سمانته مستحکم شده با ذرات

تف‌جوشی مبتنی بر جریان‌های پالسی و تف‌جوشی‌های تحت فشار از جمله راهکارهای کنترل اندازه دانه در این کاربردها می‌باشند [۸۴]. اخیراً روش آلاییدن (دوپ کردن) [۲۵] ساختار هگزآگونال WC نیز مورد بررسی قرار گرفته است. با دوپ کردن فلزات انتقالی گروه ۴، ۵ و ۷ در ساختار کاربید تنگستن می‌توان پودرهایی با ترکیب $(W, Me)C$ سنتز نمود. هدف از این روش، اصلاح خواص ذاتی کاربید تنگستن هگزآگونال و همچنین کنترل رشد دانه‌های کاربید تنگستن از طریق دوپ کردن می‌باشد. برای مثال استفاده از تانتالیوم به‌عنوان دوپنت در ساخت کاربید سمانته WC-Co مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داده است که مدول یانگ بلورهای دوپ شده نسبت به WC دوپ نشده کمتر بوده است. چالش اصلی هنگام دوپ کردن WC از منظر فرآیندی، کنترل رسوبات کاربیدهای مکعبی یا کربونیت‌ریدها در WC هگزآگونال دوپ شده می‌باشد زیرا این رسوبات بر روی چقرمگی محصولات تف‌جوشی شده تأثیر گذارند [۸۵-۸۶].

۴-۱- کاربردهای مکعبی و کاربردهای افزودنی

۴-۱-۱- کاربردهای سمانته WC-Co با فاز گاما (γ)

افزودن برخی از کاربیدها مانند TiC ، TaC ، NbC و در برخی موارد V_4C ، ZrC یا HfC به کاربردهای سمانته WC-Co منجر به تشکیل فازهای کاربیدی ثانویه مکعبی یا فاز گاما $(M, W)C$ خواهند شد (بسته به نوع کاربید افزوده شده: M شامل تیتانیوم، تانتالیوم، نیوبیوم، زیرکونیوم، هافنیم، وانادیم) [۸۷]. فاز ثانویه در کاربردهای مختلف می‌تواند مفید واقع شود، اما در صورتی که میزان آن کنترل نشود، مضر بوده و منجر به افزایش شکنندگی کاربید سمانته نیز خواهد شد [۸۸]. فاز گاما معمولاً در تصاویر میکروسکوپ نوری به صورت قهوه‌ای‌رنگ و کروی شکل دیده می‌شود [۸۹]. حلالیت این کاربیدها در فاز مایع، هنگام تف‌جوشی در فاز مایع، محدود می‌باشد و بنابراین ممکن است انحلال ناقص ذرات کاربید افزوده شده مشاهده شود. بنابراین مقدار مجاز استفاده از این کاربیدها بسیار محدود می‌باشد. کاربید تیتانیوم (TiC) یکی از کاربردهای بسیار سخت و پایدار

استحکام‌دهی زمینه کاربیدهای سمانته با افزودن دیگر فازهای سخت (مانند اکسیدها، سیلیسیدها، بوریدها به شکل ویسکر و یا ذرات توزیع شده) یکی دیگر از روش‌های مدیریت خواص در کاربیدهای سمانته است. استفاده از ذرات در زمینه، برخلاف فاز گاما، منجر به تشکیل اسکله کاربید سمانته نخواهد شد. اگرچه که این روش هنوز به صورت گسترده در صنایع به کار گرفته نشده است، اما خواص مهم این فرآیند بررسی شده است. تاکنون کاربیدهای سمانته WC-Ni مستحکم شده با نانو ویسکرهای SiC مورد بررسی قرار گرفته‌اند. چگالش کاربیدهای سمانته مستحکم شده با ذرات، به کسر حجمی ذرات افزوده شده وابسته است. نمونه‌های حاوی مقادیر کم از نانو ویسکرهای کاربید سیلیسیوم دارای چگالی بالایی بوده اما با افزایش مقدار آن‌ها، کلوخه شدن و غیریکنواختی توزیع آن‌ها منجر به کاهش خواص کاربیدهای سمانته می‌شود. افزودن ذرات نیتريد بور مکعبی (cBN) نیز منجر به بهبود خواص کاربیدهای سمانته پایه نیکل شده‌اند. برای مثال افزودن ذرات نیتريد بور مکعبی از صفر تا ۵۰ درصد حجمی در ترکیب کاربید سمانته 8wt%Ni-0.7/0.3wt%VC/TaC منجر به افزایش سختی آن از ۲۱۰۰ ویکرز به ۳۲۰۰ ویکرز و کاهش استحکام خمشی از ۱۹۵۰ به ۱۲۵۰ مگاپاسکال شده است. سרمت‌های پایه TiC مستحکم شده با ویسکرهای TiC در مقایسه با ویسکرهای SiC دارای مرفولوژی بهتر در فصل مشترک و همچنین استحکام پیوندی بهتر بوده‌اند [۹۳].

۴-۴-۴ سרمت‌های پایه NbC

سرمت‌های پایه کاربید نیوبوم (NbC) برای اولین بار در سال ۲۰۱۳ به عنوان مواد مقاوم به سایش گزارش شدند [۹۴]. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای بر روی جایگزینی WC با کاربیدهای دیگری مانند NbC انجام شده است. کاربید نیوبوم را می‌توان از طریق کربوترمال اکسید نیوبوم (Nb_2O_5) تهیه نمود [۹۵]. مضاف بر این، نیوبوم را می‌توان در استوکیومتری‌های مختلف به کاربید نیوبوم مکعبی و همچنین کاربید نیوبوم هگزاگونال (Nb₂C) تبدیل نمود [۹۶]. همانند کاربیدهای سمانته پایه WC، سרمت‌های پایه

NbC را نیز می‌توان با فلزات مشابه و با فرآیندهای مشابه تف جوشی نمود. همچنین کاربیدهای نیوبوم و اکسید نیوبوم هیچگونه خطری برای سلامتی انسان به همراه ندارند [۹۷]. تاکنون سרمت‌های NbC-Co و NbC-Co-B مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نتایج نشان داده است که با افزایش بور، مرفولوژی دانه‌های NbC از حالت هموار با لبه‌های گرد به حالت کروی درمی‌آیند [۹۸]. همچنین سرمت‌های NbC-Co در مقایسه با NbC-Ni دارای چقرمگی شکست کمتر و ترشوندگی بسیار ضعیف‌تر بوده‌اند. افزودن ممانعت‌کننده‌های رشد دانه نظیر آلومینیوم به آلیاژهای NbC-Fe و یا NbC-Ni و همچنین افزودن Mo₂C و یا VC به سرمت‌های NbC-Ni منجر به محدود کردن رشد دانه در آن‌ها شده است. کاربید نیوبوم دمای ذوب بالایی دارد و بنابراین محدودیت نرم شوندگی و تمایل به سایش چسبنده در آن محدود می‌شود. ضریب انبساط حرارتی بالاتر و مدول الاستیک پایین‌تر کاربید نیوبوم منجر به تنش‌های حرارتی کوچک‌تر بین کاربید و بایندر فلزی نسبت به کاربید تنگستن خواهد شد. اگرچه که سختی کاربید نیوبوم کمتر از کاربید تنگستن است، اما مدول الاستیک و سختی آن با افزایش دما تقریباً ثابت باقی می‌ماند. از این کاربید در کنار آهن نیز می‌توان استفاده نمود چرا که حلالیت آن در آهن پایین است. برخی از تحقیقات گزارش نموده‌اند که سرمت‌های پایه NbC را می‌توان به عنوان ابزار برش استفاده نمود؛ اما خواص مکانیکی آن‌ها همچنان نسبت به کاربیدهای سمانته پایه WC پایین‌تر است [۹۹].

۵- کاربیدهای سمانته گرادایانی

۵-۱-۱ کاربیدهای سمانته گرادایانی عاری از گاما

کاربیدهای سمانته گرادایانی، کاربیدهایی با خواص متفاوت در نواحی مختلف خود هستند. برای مثال می‌توان یک کاربید سمانته را طوری طراحی نمود که بخش‌های مختلف آن دارای خواص متفاوتی باشند. یک بدنه تف جوشی شده از کاربید سمانته گرادایانی می‌تواند هم‌زمان دارای خواص سختی بالا در یک ناحیه و چقرمگی بالا در ناحیه دیگر خود باشد [۱۰۰]. پرکاربردترین کاربیدهای سمانته گرادایانی،

کاربیده‌های عاری از فاز کاربید ثانویه مکعبی یا فاز گاما هستند [۱۰۱]. همان‌طور که ذکر شد، فاز گاما می‌تواند منجر به افزایش مقاومت به سایش و افزایش سختی کاربید سمانته شود [۱۰۲]، اما از سوی دیگر ممکن است شکنندگی ماده را نیز افزایش دهد [۱۰۳]. کاربیده‌های سمانته را می‌توان به گونه‌ای طراحی کرد که سطح آن تا ضخامت حدود ۳۰ میکرومتر، عاری از فاز گاما و بخش عمده آن حاوی فاز

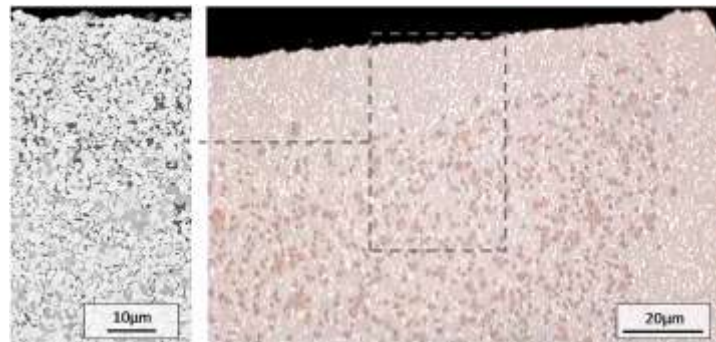
گاما باشد (شکل (۱۱)) [۱۰۴]. کاربیده‌های گراذیانی بسیار مرسوم که مواد گراذیانی عاری از فاز گاما (ضخامتی در حدود چند میکرومتر) نیز نامیده می‌شوند در صنعت برش فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰۱]. همچنین کاربیده‌های گراذیانی با سطوحی (حدود صد میکرومتر) عاری از کبالت نیز برای برش سنگ‌ها استفاده می‌شوند.



شکل (۱۱): ریزساختار کاربید سمانته گراذیانی تهیه شده از پودر W-Ti-C-N-Co (تف‌جوشی شده در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد) با سطح عاری از فاز گاما. ضخامت لایه گراذیانی سطحی حدود ۳۴ میکرون است [۱۰۴].

یکی از کاربیده‌های سمانته گراذیانی که بسیار در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد، کاربید گراذیانی عاری از فاز گاما است. نبود فاز گاما در مناطقی از سطح این کاربید (با ضخامت ۱۰ تا ۳۰ میکرون) منجر به افزایش چقرمگی آن نواحی خواهد شد. در کاربیده‌های سمانته پوشش‌دهی شده با فناوری رسوب شیمیایی بخار، لازم است تا از شوک‌های حرارتی در حین سرمایش نیز جلوگیری شود. در عین حال بایستی خواص مکانیکی عمق نمونه نیز برقرار باشد. چنین ریزساختارهایی در کاربیده‌های سمانته پایدار شده وجود دارند که به‌عنوان اینسرت‌های (مته، براده‌بردار) ^{۲۶} برش برای

تراشکاری فولادها مورد استفاده قرار می‌گیرند. تشکیل کاربیده‌های گراذیانی عاری از فاز گاما یک فرآیند کنترل شونده با نفوذ از نوع دی‌نیتراسیون است که معمولاً توسط فاز حاوی نیتروژن انجام می‌شود. این فرآیند منجر به نفوذ تیتانیوم به داخل و افزایش مقدار کبالت در سطح خواهد شد. علاوه بر این، فرآیند نفوذ منجر به تشکیل مخروطی غنی از فاز گاما در لبه‌های ابزار برش (اینسرت) و افزایش مقاومت به سایش آن‌ها خواهد شد (شکل (۱۲)) [۱۰۵-۱۰۶].



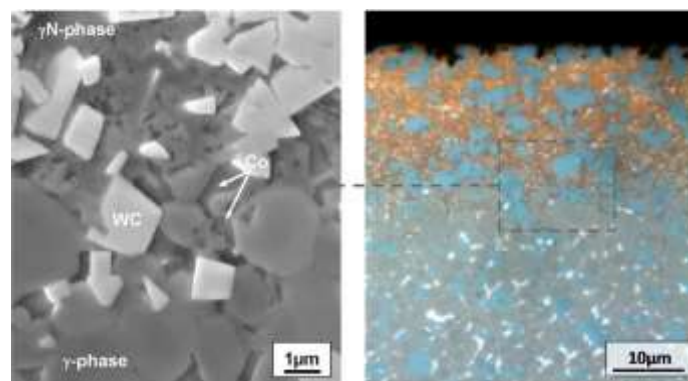
شکل (۱۲): تصویر میکروسکوپ نوری کاربید سمانته گرادانی WC-Ti-Ta-Nb-C-Co که در آن سطوح عاری از فاز گاما و گوشه غنی از فاز گاما در یک اینسرت نشان داده شده است. مناطق سفیدرنگ مربوط به بایندر کبالت، خاکستری مربوط به فاز زمینه (WC) و قهوه‌ای مربوط به فاز کاربید ثانویه (گاما) هستند. تصویر سمت چپ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از منطقه گرادانی سطح است [۸۹].

این تحقیق از کاربیدهای مکعبی (NbC, TaC, TiC)، برای تشکیل لایه‌های سطحی مقاوم به سایش استفاده شد. کاربیدهای سمانته حاوی کاربیدهای مکعبی بین ۵ تا ۳۳ درصد وزنی، در اتمسفر نیتروژن با فشار ۵ بار تف‌جوشی شدند. فرآیند نیتراسیون در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (تف‌جوشی در فاز مایع) و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد (تف‌جوشی در فاز جامد) انجام شد. تشکیل لایه‌های سطحی مقاوم در برابر سایش به نسبت $TiC/(Ta,Nb)C$ بستگی دارد. نیتریده کردن در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، منجر به تشکیل لایه‌های سطحی با محتوای TiC بالاتر از ۳ درصد شد [۱۱۰]. تشکیل لایه‌های گرادانی بر روی کاربیدهای سمانته، یک فرآیند کنترل شده با نفوذ است که در آن بایستی ترمودینامیک واکنش‌های بین Ti و نیتروژن نیز مدنظر قرار گیرد [۱۱۱]. نتایج این تحقیق نشان داد که لایه‌های سطحی سخت از کربونیتریدهای مکعبی و نیتروژن با هدف افزایش مقاومت به سایش ایجاد شدند (شکل (۱۳)). تأثیر ترکیب شیمیایی کاربیدهای مکعبی (TiC, TaC, NbC) و همچنین تأثیر دماهای تف‌جوشی بر تشکیل فاز گاما در کاربیدهای سمانته گزارش شده است. نتایج نشان داده است که ضخامت سطح خارجی غنی از فاز گاما با افزودن آهن به بایندهای کبالت و نیکل، افزایش یافته است [۱۱۲].

برای کاربیدهای سمانته حاوی نیتروژن از نوع WC-Ti(C,N)-Co، در طی تف‌جوشی در خلأ در دماهای ۱۱۰۰ تا ۱۳۸۰ درجه سانتی‌گراد، گاز نیتروژن در اثر تجزیه نیتریدها و یا کربونیتریدها به وجود می‌آید. امروزه محققین بر روی تولید، مشخصه‌یابی و مدل‌سازی کاربیدهای سمانته گرادانی عاری از فاز گاما از طریق: دی‌نیتراسیون کاربیدهای سمانته حاوی TiN در اتمسفر خلأ، نیتراسیون در مرحله‌ای از تف‌جوشی (که تخلخل‌ها از نوع باز باشند) و سپس دی‌نیتراسیون آن متمرکز شده‌اند. کاربیدهای سمانته گرادانی عاری از فاز گاما را می‌توان با تف‌جوشی نیتراسیونی تولید نمود [۱۰۷].

۲-۵- کاربیدهای سمانته گرادانی غنی از فاز گاما

نوع دیگری از کاربیدهای سمانته گرادانی که کاربردهای زیادی در ابزار برش پیدا کرده‌اند، گرادان‌های سطحی غنی از فاز گاما هستند [۱۰۸]. در این نوع کاربیدها، سطح کاربید از فاز گاما غنی می‌شود تا مقاومت به سایش آن افزایش یابد و بخش توده ماده، عاری از فاز گاما است [۱۰۹]. تولید سطوح گرادانی در کاربیدهای سمانته و سرمت‌ها از جمله مباحثی است که به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از راه‌های غنی‌سازی سطح کاربید با فاز گاما، نیتریده کردن آن است که امروزه به یکی از مهم‌ترین موضوعات تحقیقاتی تبدیل شده است. غنی‌سازی لایه‌های سطحی با فاز گاما توسط نیتریده کردن کاربیدهای سمانته توسط گارسیا و همکارانش^{۲۷} [۱۱۰] گزارش شده است. در



شکل (۱۳): تصویر میکروسکوپ نوری (سمت راست) کاربید سماتنه گرادایانی WC-Ti-Ta-Nb-C-Co که در آن بخشی از سطح غنی از فاز گاما و حاوی نیتروژن است (منطقه قهوه‌ای رنگ). تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فصل مشترک بین منطقه گرادایانی و توده ماده (سمت چپ) [۱۱۲].

۳-۵- کاربیدهای سماتنه با خواص دوگانه

در این نوع از کاربیدها، فاز بایندر طوری توزیع می‌شود که سطح ماده در مقایسه با درون آن خواص متفاوتی داشته باشد. برای مثال یک کاربید سماتنه WC-Co با خواص چندگانه و متشکل از سه منطقه متفاوت را می‌توان در نظر گرفت. این مناطق شامل سطح حاوی WC و کبالت کم و بنابراین سختی بالا، منطقه میانی متشکل از WC و مقدار کبالت بیشتر و بنابراین چقرمگی بالا و در نهایت مغز قطعه متشکل از WC و فاز اتا و مقادیری میانگین از کبالت؛ بنابراین می‌توان کاربیدهای سماتنه با توزیعی از خواص را تهیه نمود که سطوح آن‌ها دارای مقاومت به سایش بالاتر و مغز آن‌ها دارای چقرمگی بالاتر باشند. کاربیدهای سماتنه دو لایه نیز کاربیدهایی هستند که دارای اندازه ذرات متفاوتی از WC، مقدار متفاوتی از فاز بایندر و ترکیبات شیمیایی متفاوت در دو ناحیه از قطعه باشند. البته لازم به ذکر است که اعوجاج‌هایی در نتیجه اختلاف در مقدار انقباض در طی تف‌جوشی فاز مایع نیز در کامپوزیت‌های WC-Co دولا به وجود می‌آیند که با کنترل مقدار فاز بایندر و فرآیند تف‌جوشی می‌توان آن‌ها را مدیریت نمود [۱۱۳].

۶- بایندهای مورد استفاده در کاربیدهای سماتنه

بایندها، بخش فلزی سمرتها و کاربیدهای سماتنه را تشکیل می‌دهند و به مانند یک چسب فلزی در زمینه سرامیک عمل می‌کنند. بایندها چقرمگی سمرتها را

افزایش داده و مانع از شکندگی آن‌ها می‌شوند [۴۷]. بخش فلزی کاربیدهای سماتنه برای تشکیل مایع، در تف‌جوشی فاز مایع، بسیار ضروری است. همچنین این فاز مسئول چقرمگی در کاربیدهای سماتنه می‌باشد. مهم‌ترین فلزات مورد استفاده در این حوزه عبارت‌اند از کبالت، نیکل و سپس آهن می‌باشند. دلایل استفاده از کبالت، ترشوندگی بهتر WC، و همچنین ایجاد خواص مکانیکی برجسته مانند چقرمگی و استحکام بالا توسط آن می‌باشد. اما به علت برخی محدودیت‌ها (مانند سمی بودن کبالت)، تلاش‌ها در راستای جایگزین کردن کبالت با سایر بایندها افزایش یافته است [۱۱۴-۱۱۵]. کبالت هگزآگونال خالص تا دمای ۴۱۷ درجه سانتی‌گراد پایدار بوده و در دماهای بالاتر، فاز مکعبی آن (fcc) نیز پایدار است [۱۱۶]. پس از اتمام تف‌جوشی و تکمیل انجماد فاز بایندر، فاز کبالت fcc در ساختار به جا می‌ماند. انحلال تنگستن و انبساط حرارتی بیشتر کبالت در مقایسه با فاز سخت کاربید تنگستن، منجر به تحت کشش قرار گرفتن فاز بایندر پس از سرمایش خواهد شد. در نتیجه تنش‌های باقیمانده در آن منجر به ایجاد عیوب سطحی مانند دوقلویی، و نقص انباشتگی خواهد شد [۱۱۷]. بایندر نیکل به عنوان جایگزین کبالت پیشنهاد می‌شود؛ اما به دلیل انرژی نقص انباشتگی بالاتر آن (۱۲۵ میلی‌ژول بر مترمربع در مقایسه با ۲۰ میلی‌ژول بر مترمربع برای کبالت)، کار سختی متوسطی داشته و بنابراین در حین رشد و پیشروی ترک در این فاز، انرژی بسیار کمی از ترک اتلاف خواهد شد (ترک راحت تر رشد می‌نماید) [۱۱۸]. آهن نیز مقبولیت صنعتی

فوق سریع انجام شد. پس از بررسی‌های لازم، ملاحظه شد که افزودن عناصر تیتانیوم و وانادیم منجر به بهبود خواص مکانیکی سمرت WC-Co (نظیر سختی، چقرمگی و استحکام) شده است.

کاربیده‌های سمانته با بایندهای آهن - نیکل - کبالت به دلیل استحکام خستگی و چقرمگی بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند. هم‌اکنون بایندر مذکور تحت نام تجاری AMPERSINT تولید می‌شود [۱۲۶]. کاربیده‌های سمانته WC-Ni عملکرد بهتری در مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی نسبت به کاربیده‌های سمانته WC-Co دارند. بنابراین کاربیده‌های سمانته WC-Ni در قطعات مقاوم به سایش و خوردگی به‌طور هم‌زمان، کاربرد دارند. اما خواص مکانیکی این کاربیده‌ها (سختی و استحکام) نسبت به کاربیده‌های WC-Co نسبتاً متعادل‌تر می‌باشند. عیب اصلی آن‌ها استحکام مکانیکی کمتر در مقایسه با کاربیده‌های سمانته پایه کبالت است. البته عملکرد این نوع از کاربیده‌ها را می‌توان با تولید ریزساختارهای میکرو و تا حدودی نزدیک به نانو و همچنین ممانعت از رشد دانه‌های WC بهبود داد. با افزودن کاربیده‌های دیگر نیز می‌توان استحکام و یا سختی زمینه کاربیده‌های سمانته WC-Ni را افزایش داد. برای مثال تاکنون کاربیده‌های سمانته WC-Ni با افزودن VC و TaC به‌عنوان ممانعت‌کننده رشد دانه‌های WC توسط تف‌جوشی جرقه پلاسما تهیه شده‌اند که دارای ترکیبی از استحکام و سختی مناسب بوده‌اند [۱۲۷]. در این حوزه، تحقیقات متفاوتی مانند استفاده از فولادهای زنگ‌نزن پیش‌آلیاژی به‌عنوان بایندر با هدف بهبود مقاومت به خوردگی کاربیده‌های سمانته [۱۲۸]، استفاده از کروم و نیکل در کنار بایندر کبالت به‌منظور افزایش مقاومت به اکسیداسیون، استفاده از کروم - آهن [۱۲۹]، استفاده از سیلیسیم در کنار بایندر نیکل با هدف بهبود استحکام و چقرمگی شکست، در مقایسه با کاربیده‌های سمانته WC-Co انجام شده است [۱۳۰].

۶-۳- آلیاژهای آنتروپی بالا به‌عنوان بایندر

نداشته، چرا که در طی سرمایش، فاز مارتنزیت ایجاد می‌شود. البته با ترکیبی از کبالت، نیکل و آهن با نسبت‌های متفاوت نتایج قابل قبولی، به‌ویژه در کاربردهای برش چوب، حاصل شده است [۱۱۹]. فاز بایندر یا اتصال‌دهنده که جایگزین کبالت می‌شود، بایستی ترشوندگی مناسبی با WC داشته باشد و همچنین با آن واکنش ندهد. مضاف بر این، بایندر بایستی از تشکیل فازهای اضافی در کاربرد نیز جلوگیری نماید [۱۱۵]. امروزه اغلب از ترکیبات مختلفی شامل آهن، نیکل، کبالت، مولیبدن و کروم و همچنین آلیاژهای آن‌ها، به‌عنوان بایندر در سمرت‌های پایه کاربیدی [۱۲۰] و نیتریدی استفاده می‌شود [۱۲۱]. علاوه بر این، از دسته جدیدی از مواد که آلیاژهای آنتروپی بالا^{۲۸} نام دارند، امروزه به‌عنوان بایندر استفاده می‌شود. آلیاژهای آنتروپی بالا معمولاً از حداقل پنج عنصر تشکیل می‌شوند [۱۲۲]. آلیاژهای آنتروپی بالا، به دلیل ترشوندگی مناسب با زمینه سرامیکی، سختی مناسب در دماهای بالا و بهبود چقرمگی شکست، نقش مهمی در ساخت سمرت‌ها ایفا می‌کنند [۱۲۳].

۶-۱- بایندر آهن - نیکل - کبالت

اخیراً کاربیده‌های سمانته عاری از کبالت مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند، چرا که کبالت دارای مخاطراتی برای سلامتی انسان می‌باشد. کیم و همکارانش^{۲۹} [۱۲۴]، سمرت‌های پایه WC با Ni به‌عنوان فاز بایندر را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها توانستند سمرت‌های WC-Ni را با چگالی ۹۸ درصد و با استفاده از تف‌جوشی حرارتی القایی بسامد بالا تولید کنند. اندازه دانه‌های کاربید تنگستن در نمونه‌های تف‌جوشی شده برابر ۰/۳ میکرومتر بوده است. مقادیر سختی به‌طور قابل توجهی بالاتر از سختی سیستم‌های WC-Co بوده و همچنین کاهش قابل توجهی در چقرمگی شکست نمونه‌ها رخ نداده است. در پژوهشی دیگر غزالی و همکارانش^{۳۰} [۱۲۵]، اثر افزودن وانادیوم و تیتانیوم به سمرت‌های WC-Co را بررسی کردند. آن‌ها از ۵ درصد وزنی کبالت و ۵ درصد وزنی وانادیوم به همراه تیتانیوم به‌عنوان فاز بایندر استفاده نمودند. تف‌جوشی پودرهای مخلوط شده با روش ماکروویو

امروزه استفاده از آلیاژهای آنتروپی بالا به‌عنوان بایندر در کاربردهای سمانته مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. این توجه ناشی از خواص ایجاد شده توسط این نوع از بایندها در کاربردهای سمانته است. افزایش سختی ناشی از ایجاد محلول جامد و افزایش پایداری شیمیایی بایندر و فازهای کاربریدی نیز از جمله مزایای استفاده از این نوع مواد در کاربردهای سمانته است. استفاده از بایندهای آلیاژی آنتروپی بالا در کاربردهای سمانته و سرب‌ها مورد بررسی گسترده قرار گرفته است. در کاربردهای سمانته عمدتاً از بایندهای آلیاژی آنتروپی بالای فلزی متشکل از عناصر اصلی شامل آهن، نیکل، کبالت، کروم و تنگستن استفاده می‌شود. خواص مکانیکی گزارش شده برای سرب‌های تهیه شده با این نوع از بایندها، حاکی از تردی آنها می‌باشد [۱۳۱-۱۳۲]. مقادیر چقرمگی شکست آنها در بازه ۴ تا $7 \text{ MPa.m}^{0.5}$ (۲۰ درصد وزنی بایندر) و میزان سختی آنها 1300 تا 1700 ویکرز گزارش شده است [۱۳۳]. این خواص معادل خواص یک کاربرید سمانته WC-Co با ۲۰ درصد وزنی کبالت است که دارای اندازه دانه کاربرید تنگستن نسبتاً درشت، اما با چقرمگی شکست یک پنجم می‌باشد. در تحقیقی دیگر چقرمگی شکست کاربرید سمانته WC با ۲۰ درصد وزنی بایندر آلیاژ آنتروپی بالا، برابر $17/4 \text{ MPa.m}^{0.5}$ گزارش شده است که مقدار بسیار مناسبی است [۱۳۴]. ناکونچنی و همکارانش^{۳۱} از آلیاژ آنتروپی بالا با ترکیب Fe-Cr-Ni-W-Mo تهیه‌شده با روش آلیاژسازی مکانیکی به‌عنوان بایندر WC استفاده نمودند. در این تحقیق کاربرید سمانته WC-10Fe-Cr-Ni-W-Mo توسط پرتو الکترونی تف‌جوشی شد. نتایج نشان داد که بایندر مذکور به صورت محلول جامد تک‌فاز با شبکه مکعبی مرکزدار (BCC) می‌باشد. این فاز دارای پایداری حرارتی بالایی بوده و همچنین در فرآیند تف‌جوشی از رشد دانه‌های WC نیز ممانعت نموده است. مضاف بر این، فاز مذکور هیچگونه برهمکنش مستقیمی با فاز WC در حین تف‌جوشی نداشته است؛ بنابراین، امکان ساخت کاربردهای سمانته کاربرید تنگستن - بایندر آلیاژهای آنتروپی بالا با خواص مکانیکی

بالا به‌عنوان جایگزینی برای کاربردهای سمانته WC-Co وجود دارد [۱۳۵].

۶-۳- بایندهای نیکل - آلومینیوم، آلومینیوم - آهن و روتنیوم

علاوه بر بایندهای آهن، کبالت و نیکل، برخی از تحقیقات بر وی استفاده از ترکیبات بین فلزی مانند Fe_3Al ، Ni_3Al و... به‌عنوان بایندر انجام شده است. Ni_3Al یک ترکیب معروف در سوپر آلیاژهای پایه نیکل در دماهای بالاست که مقاومت به خوردگی و استحکام ویژه‌ای به آنها (پره‌های توربین) اعطا می‌کند. از آنجایی که لبه‌های ابزارهای برش در طی ماشین‌کاری در معرض دماهای بالا قرار می‌گیرند، بنابراین می‌توان از این ماده به‌عنوان بایندر در کاربرید سمانته استفاده کرد. تاکنون WC- Ni_3Al با روش تف‌جوشی جرقه پلاسما [۱۳۶] و همچنین کاربرید سمانته WC-Co-Ni-Al با بایندر Ni_3Al تهیه شده‌اند [۱۳۷]. ادعا شده است که سختی کاربرید سمانته مذکور در دماهای داغ در مقایسه با کاربردهای سمانته پایه کبالت بالاتر بوده است. همچنین تخریب و لایه‌ای شدن و جدایش دانه‌های WC در آن اتفاق نیفتاده است. Fe_3Al دارای مدول الاستیک بالا و سختی بالایی بوده و بنابراین در محیط‌های تریبولوژیکی قابل استفاده است. این مواد نیز در دماهای بالا مقاومت به سایش بالاتری نسبت به آلومینیدهای نیکل یا کبالت و یا فولادهای زنگ‌زن ۳۰۴ دارند [۱۳۸]. مضاف بر این، WC ترشوندگی مناسبی با FeAl دارد. نتایج بررسی محققان نشان داده است که مقاومت به سایش کامپوزیت‌های WC-FeAl نسبت به کامپوزیت‌های WC-Co بالاتر بوده، اما چقرمگی شکست آنها کمتر بوده است چرا که انعطاف‌پذیری بایندر FeAl پایین‌تر می‌باشد. البته با افزودن عناصری مانند بور به کامپوزیت‌های با ترکیب WC-FeAl-B می‌توان چقرمگی، مقاومت به سایش و ممانعت از رشد دانه کاربرید تنگستن را افزایش داد [۱۳۹]. اخیراً، خواص سایشی کامپوزیت‌های پایه کاربرید تنگستن با ترکیب WC/40vol%(FeAl-B) نسبت به کامپوزیت WC-40 vol%Co و به‌ویژه WC-16 vol%Co (H10F) مقایسه شده‌اند. نتایج نشان داد که کامپوزیت با

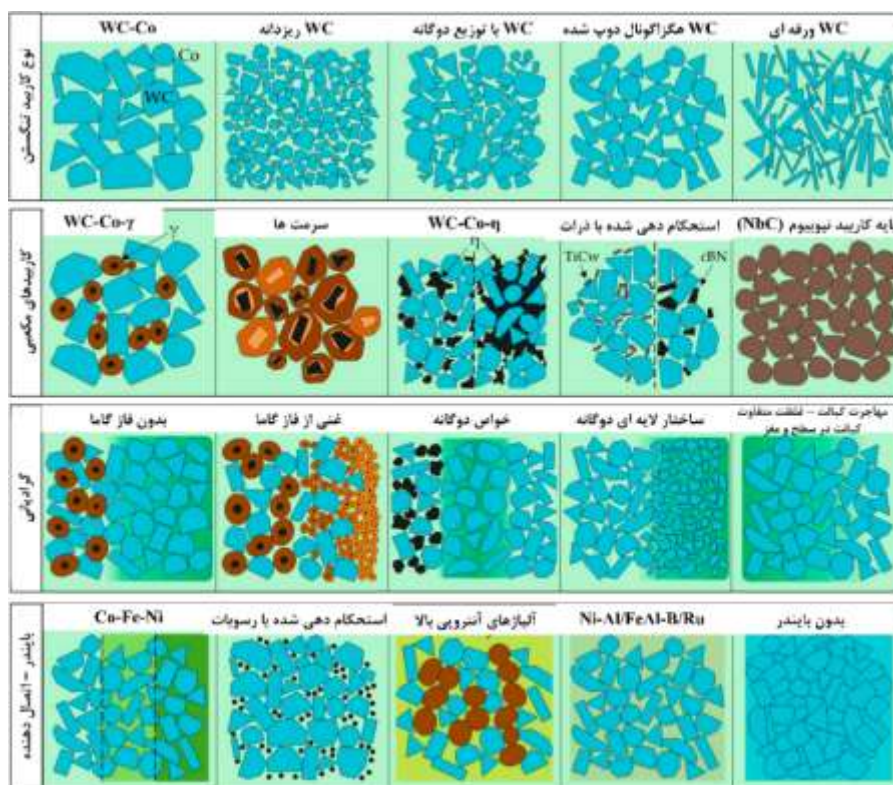
ترکیب WC/ 40vol%(FeAl-B) از دمای محیط تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقاومت به سایش بالاتری نسبت به WC-Co داشته که به سختی بالاتر و استحکام بالاتر آن در دماهای بالا به دلیل زمینه FeAl-B در مقایسه با زمینه کبالت نسبت داده شد [۱۴۰]. افزودن روتنیوم به کاربید سمانته WC-Co منجر به افزایش سختی آن‌ها، بدون افت چقرمگی، خواهد شد. همچنین افزودن روتنیوم به کاربید سمانته WC-Co منجر به افزایش مقاومت به خوردگی، به دلیل رسوب سختی فاز بایندر در نتیجه محلول جامد بایندر Co-Ru با ساختار هگزگونال، در دماهای بالا در مقایسه با WC-Co شده است. تاکنون از کاربیدهای سمانته WC-Co-Ru در صنایع پرش استفاده شده است [۱۴۱-۱۴۳].

۶-۴- کاربیدهای سمانته بدون بایندر

در کاربیدهای سمانته بدون بایندر، تنها از فاز سخت استفاده می‌شود و در ترکیب آن‌ها هیچگونه بایندر فلزی، به‌جز ناخالصی‌هایی ممکن در پودر یا مواد خام اولیه، به کار برده نمی‌شود [۹]. معمولاً کاربیدهای سمانته WC-Co را می‌توان در کوره‌های خلأ و در دماهای متوسط به نحوی تف‌جوشی نمود که بتوان به چگالی‌های کاملی دست یافت. یکی از تفاوت‌های فرآیندی در کاربیدهای سمانته بدون بایندر، الزام استفاده از دماهای بالاتر و فشارهای بالاتر برای دست‌یابی به چگالی‌های بالاست، چرا که در این کاربیدها هیچگونه بایندر فلزی قابل ذوب و توزیع شونده مؤثر در فرآیند تف‌جوشی وجود ندارد. در این حالت استفاده از

پودرهای بسیار ریز WC در بهبود تف‌جوشی مؤثر است. همچنین کنترل مستقیم رشد دانه بسیار مهم می‌باشد. مورد مهم بعدی، مقدار کربن است. چرا که در عدم حضور کبالت یا هر بایندر فلزی دیگر، کمبود کربن منجر به تشکیل استوکیومتری W_2C و افزایش آن منجر به رسوب گرافیت در کاربیدهای سمانته خواهد شد [۱۴۴]. محققین دریافته‌اند که استفاده از ممانعت‌کننده‌های رشد دانه نظیر کروم، تأثیر شدیدی بر اندازه دانه‌های WC خواهد گذاشت و همچنین سایر افزودنی‌ها نظیر کاربیدهای مکعبی TiC و TaC نیز منجر به بهبود خواص مکانیکی آن‌ها خواهد شد. خواص مکانیکی کاربیدهای سمانته WC-TiC-TaC بدون بایندر و افزودنی‌های Cr_3C_2 و VC بررسی شده است [۱۴۵]. افزودن بیش از حد VC تأثیری منفی بر استحکام و تأثیر مثبت بسیار کم بر سختی گذاشته است. محققین دلیل آن را به رسوب توده‌ای شکل VC مرتبط دانسته‌اند. همان‌طور که قبلاً نیز بیان شد، این رسوبات منجر به تردی کاربید سمانته WC-Co می‌شوند. نبود بایندر فلزی چقرمگی و استحکام گسیختگی را به شدت کاهش داده و به همین دلیل این نوع از مواد در کاربردهایی مانند آب‌بندهای مکانیکی که مقاومت به فرسایش و خوردگی از اهمیت بالایی برخوردارند، استفاده می‌شوند.

بر اساس مطالب ارائه شده در بند (۳) تا (۶-۴)، می‌توان شماتیکی از ریزساختارهای مختلف در کاربیدهای سمانته را به صورت شکل (۱۴) ارائه داد.



شکل (۱۴): دسته‌بندی ریزساختارهای کاربیدهای سمانته [۷۲].

۷- معرفی برخی دیگر از سرمت‌ها

از گذشته تاکنون، اغلب از کاربیدها، نیتريد‌ها، کربونیتريد‌ها و برخی اکسیدها به عنوان فازهای سرامیکی در سرمت‌ها استفاده شده است [۱۴۶]. مهم‌ترین کاربرد که در حدود یک قرن گذشته بسیار مورد استفاده قرار گرفته است، کاربید تنگستن (WC) می‌باشد. خواص برتر سرمت‌های WC-Co از جمله مدول الاستیک بالا، چقرمگی بالا، سختی بالا و مقاومت به سایش بالا، موجب شده است تا این ماده همچنان کاربردهای وسیعی در صنایع متفاوت داشته باشد [۱۴۷]. اما برخی عیوب در سرمت‌های WC-Co (مانند سمی بودن کبالت، گران قیمت بودن کاربید تنگستن، عملکرد نامطلوب در دماهای بالا و محیط‌های خورنده، مقاومت به اکسیداسیون پائین کبالت و...) موجب شد تا سیستم‌های بعدی سرمت‌ها نیز مورد تحقیق قرار گیرند. پس از سرمت‌های پایه کاربید تنگستن، سرمت‌های پایه کاربید تیتانیوم (TiC) و کاربید تانتالیوم (TaC) از سال ۱۹۳۰ مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین سرمت‌های پایه کربونیتريد تیتانیوم (TiCN) نیز در سال ۱۹۷۰ برای اولین بار معرفی

شدند [۱۴۶]. امروزه پیشرفت‌های گسترده‌ای بر روی این سیستم‌ها و برخی دیگر از سرمت‌های پایه اکسیدی نظیر اکسید آلومینیوم موجب شده است تا این سرمت‌ها، بسیار مهم و پر کاربرد باشند [۴۴]. در ادامه برخی دیگر از این سیستم‌ها معرفی می‌شوند.

۷-۱- سرمت‌های پایه آلومینا

از جمله خواص برتر در سرمت‌های پایه آلومینا، می‌توان به خواص فیزیکی و شیمیایی عالی، مقاومت مکانیکی نسبتاً مناسب و همچنین پایداری حرارتی و شیمیایی بالا اشاره کرد؛ اما به دلیل چقرمگی شکست پایین و مدول الاستیک بالا، این مواد بسیار شکننده هستند و همانند سایر سرمت‌ها نمی‌توان از آن‌ها در کاربردهایی نظیر ابزار برش استفاده کرد [۱۴۸]. تولید این نوع از سرمت‌ها، همواره با محدودیت‌هایی همراه بوده که به دلیل حساسیت بالا و شکنندگی ریزساختار آن‌ها می‌باشد. به دلیل پیوند ضعیف در سطح مشترک آلومینا و فلز بایندر در این نوع از سرمت‌ها، اثر بایندر فلزی ناچیز است [۱۴۹]. اما، به دلیل

۷-۳- سרمت‌های پایه TiCN

سرمت‌های پایه TiCN برای اولین بار در سال ۱۹۳۱ توسعه یافتند. از جمله کاربردهای اصلی این سרمت‌ها می‌توان به صنایع ماشین‌کاری و ابزار برش اشاره نمود. خواص ماشین‌کاری این سرمت‌ها را می‌توان با انتخاب ترکیب مناسب، بهینه‌سازی کرد. همچنین با افزودن برخی کاربیدهای ثانویه به آن‌ها، می‌توان سختی و استحکام آن‌ها را افزایش داد [۱۵۷]. از بین سرمت‌های پایه TiC و پایه TiCN، سرمت‌های پایه TiCN به دلیل سختی بالاتر در دماهای بالا، مقاومت به اکسیداسیون بهتر، چقرمگی و هدایت حرارتی بهتر، نسبت به سیستم‌های پایه TiC برتری دارند. مقایسه برخی از خواص این دو سیستم در جدول (۲) بیان شده است [۳۱].

جدول (۲): مقایسه برخی از خواص سرمت‌های پایه کاربید تیتانیوم و پایه کربونیتريد تیتانیوم.

سیستم سرمت	میکروسختی (GPa)	استحکام (MPa)	هدایت حرارتی (W/mK)
پایه TiC	۴٫۹	۱۰۵۰	۲۴٫۷
پایه TiCN	۵٫۹	۱۳۶۰	۴۲٫۳

۸- خواص و کاربرد سرمت‌ها

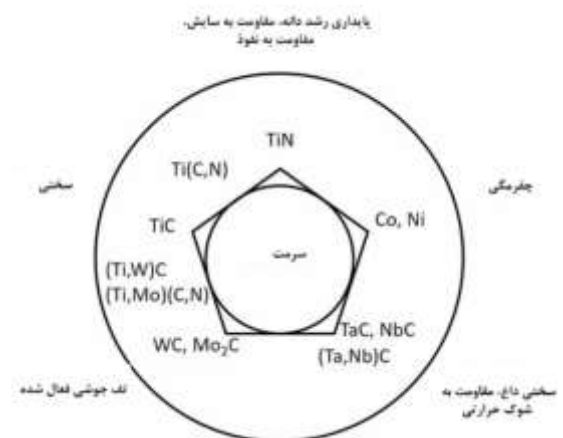
کاربیدهای سمانته و سرمت‌ها، از مهم‌ترین مواد سخت هستند که به دلیل سختی، چقرمگی و مقاومت به سایش بالا، از سال‌های گذشته تاکنون در ابزارهای برشی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۱]. به‌طور کلی سال‌هاست که دو گروه از کاربردهای پایه WC با بایندهای کبالت WC-Co و بایندهای نیکل WC-Ni ساخته شده‌اند و مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵۸]. کاربردهای سمانته بسته به فرآیند ساخت و اجزاء آن‌ها، خواص متفاوتی از خود نشان می‌دهند و بنابراین کاربردهای متفاوتی نیز خواهند داشت. برای مثال کاربرد سمانته WC-Co سختی بالایی، به دلیل ترشوندگی کاربرد تنگستن با کبالت، داشته و بنابراین برای ابزارهای برش مورد استفاده قرار می‌گیرد. افزودن کاربیدهایی نظیر کاربرد تیتانیوم، کاربرد تانتالیوم، و کاربرد نیوبیوم به کاربرد تنگستن با باینده کبالت، نیز منجر به بهبود مقاومت به خوردگی

پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب، همواره از این نوع سرمت‌ها می‌توان در کاربردهای دما بالا به‌عنوان عایق حرارتی و الکتریکی استفاده کرد [۱۵۰]. یکی از راه‌های افزایش چقرمگی در سرمت‌های پایه آلومینا، استفاده از بایندهای فلزی مناسب می‌باشد، که توزیع ذرات خوبی در زمینه آلومینا داشته باشند. میراندا-فرناندز و همکارانش [۱۴۸]، از بایندهای آلومینیوم، آهن و تیتانیوم در زمینه آلومینا استفاده کردند. آن‌ها با روش متالورژی پودر و بدون اعمال فشار این سرمت‌ها را تهیه نمودند. نتایج نشان داد که ذرات آهن و آلومینیوم، به‌خوبی در زمینه آلومینا توزیع و چقرمگی آن را تا $4/1 \text{ MPa.m}^{0.5}$ افزایش دادند [۱۴۸].

۷-۲- سرمت‌های پایه TiC

همان‌طور که بیان شد، چالش‌ها و محدودیت‌های سیستم WC-Co، موجب شد سرمت‌های مبتنی بر TiC پدیدار و مورد تحقیق قرار گیرند [۱۵۱]. از آنجایی که TiC ضریب اصطکاک پایین‌تر، مقاومت به اکسیداسیون بالاتر و چگالی بسیار کمتری نسبت به WC دارد، بنابراین می‌تواند در برخی از کاربردها موفق‌تر از سرمت‌های پایه WC عمل کند [۱۵۲-۱۵۳]. اما این ماده در مقایسه با WC، دارای استحکام و مقاومت به سایش کمتری می‌باشد. امروزه با پیشرفت سرمت‌های پایه TiC و به دلیل سختی بالای ذاتی TiC، از آن‌ها به‌طور گسترده در تجهیزاتی مانند سکوها حفاری استفاده می‌شود [۱۵۴]. مزیت دیگری که سرمت‌های پایه TiC نسبت به سرمت‌های پایه WC دارند، قابلیت پوشش‌دهی آن‌ها بر روی سایر قطعات می‌باشد. به دلیل اکسیداسیون بالای WC در دماهای ۴۵۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، از این سرمت‌ها نمی‌توان برای پوشش‌دهی استفاده نمود [۱۵۵]. یکی از بایندهای مفید در این سرمت‌ها، نیکل می‌باشد که معمولاً در ابزارهای برش در حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد از آن در ترکیب سرمت استفاده می‌شود. یکی از چالش‌های تولید آلیاژهای ریزدانه و با کیفیت بالا و عاری از تخلخل در این حوزه را می‌توان با افزودن کاربرد مولیبدن در حدود ۱۰ درصد، که منجر به تف‌جوشی سریع‌تر سرمت خواهد شد، حل نمود [۱۵۶].

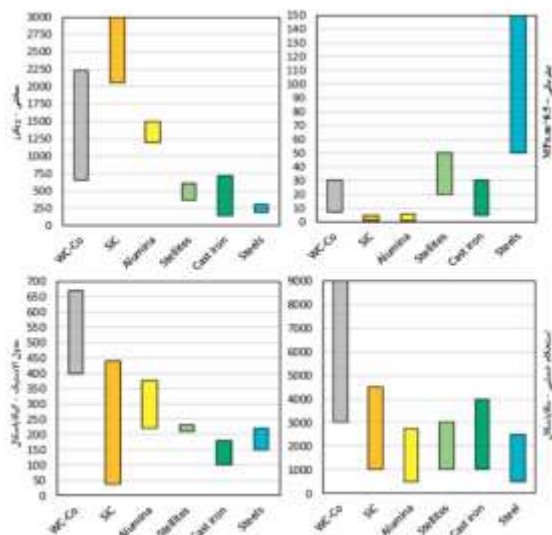
کاربیدهای سمانته WC-Co خواهد شد [۳۱، ۱۵۹-۱۶۲]. در شکل (۱۵) اطلاعاتی فشرده از اجزاء تشکیل‌دهنده سרمت‌ها و تأثیر آن‌ها بر خواص و رفتار تف‌جوشی سרمت‌ها نشان داده شده است [۱۶۳].



جدول (۳): مشخصه‌های برخی از هاردمتال‌ها و سرمت‌ها و کاربرد آنها [۱۶۴].

کاربرد	درصد وزنی	اندازه دانه (میکرومتر)	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)
مته‌های مورد استفاده در ساخت مدارهای مجتمع، پانچ‌های چاپگرهای جوهرافشان، میکروافزارها	۸-۱۲	نانو کمتر از ۰/۲	WC-Co
ابزار برش چوب، قطعات مقاوم به سایش	۲-۴	فوق‌ریز	WC-Co
میکرومته‌ها برای ساخت مدارهای مجتمع، اینسرت‌های برشکاری	۶-۹	۰/۲-۰/۵	WC-Co
ابزارهای ساینده و تیغه‌های دوار (فرزها)، تیغه‌های برش کاغذ	۱۰-۱۶	زیرمیکرون	WC-Co
اینسرت‌های برشکاری، ابزارهای ساینده و تیغه‌های دوار (فرزها)	۴-۱۶	۰/۵-۰/۸	WC-Co
اینسرت‌های برشکاری، قطعات سایش، ابزارهای فرم‌دهی غیربرشی	۴-۲۵	ریز ۰/۸-۱/۳	WC-Co
اینسرت‌های برشکاری برای برش‌های سنگین، ابزارهای فرم‌دهی غیربرشی	۴-۲۵	متوسط ۱/۳-۲/۵	WC-Co
ابزارهای برش سنگ	۴-۲۵	درشت ۲/۵-۶	WC-Co
ابزارهای فرم‌دهی	۴-۲۵	خیلی درشت بزرگ‌تر از ۶	WC-Co
قطعات غیر مغناطیسی مقاوم به خوردگی در تجهیزات شیمیایی مهندسی	۴-۲۰	۰/۵-۲	WC-Co
ابزارهای برش برای فولادها	۴-۱۵	۰/۵-۲	WC-Co
ابزارهای برش برای فولادها	۵-۲۰	۰/۵-۳	سرمت‌ها

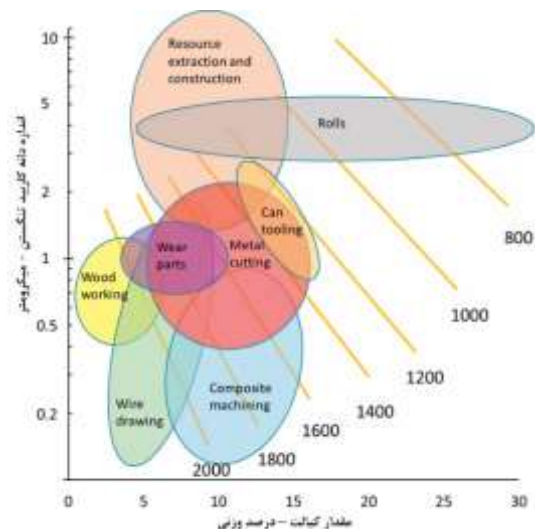
در واقع می‌توان گفت طبقه‌بندی کاربیدهای سمانته پایه کاربرد تنگستن برای کاربردهای مختلف، بر اساس میزان کبالت و اندازه دانه‌های WC نیز صورت می‌گیرد. بر این



شکل (۱۷): خواص متفاوت مواد مختلف در مقایسه با کاربید سمانته WC-Co [۸۷، ۱۶۵].

همان‌طور که قبلاً بیان شد، کاربیده‌های سمانته متشکل از کاربیده‌های سخت و دیرگداز، نیتrideها و کربونیتrideهای فلزات انتقالی (گروه ۴، ۵ و ۶ در جدول تناوبی) در کنار بایندهای داکتیل فلزی می‌باشند. فازهای اصلی موجود در کاربیده‌های سمانته شامل WC هگزگونال، مخلوطی از کربونیتريد / کاربید مکعبی (که فاز گاما یا فاز FCC نیز نامیده می‌شود) و فاز بایندهر کبالت می‌باشند که می‌توان به جای کبالت از نیکل یا ترکیبی از فلزات آهن - کبالت - نیکل نیز استفاده نمود. فاز گاما از کربونیتrideهای گروه ۴ و ۵ جدول تناوبی تشکیل می‌شود. همچنین فاز گاما با عناصر بین‌نشین و جانشین، محلول‌های جامد یکنواختی ایجاد می‌کند. برخی از خواص کاربیده‌ها و یا نیتrideهای تشکیل‌دهنده کاربیده‌های سمانته در جدول (۴) آورده شده‌اند [۱۶۶-۱۶۷]. همچنین در جدول (۵) فرآیندهای تف‌جوشی متفاوت برای تهیه سרمت‌های مختلف و برخی از خواص آن‌ها آورده شده‌اند [۸].

اساس، همان‌طور که در شکل (۱۶) ملاحظه می‌شود، این کاربیده‌ها در کاربردهایی نظیر کشش سیم، ماشین‌کاری کامپوزیت‌ها، ابزارهای برش چوب، ابزار برش فلزات، قطعات مقاوم به سایش، ساخت ابزارآلات، معدن‌کاری و استخراج معادن و... مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷۲].



شکل (۱۶): کاربردهای مختلف کاربیده‌های سمانته WC-Co، بر اساس اندازه دانه WC و درصد وزنی کبالت [۷۲].

خواص کاربیده‌های سمانته به ترکیب اجزاء سازنده آن‌ها، نسبت مناسب اجزاء و همچنین پارامترهای فرآوری وابسته می‌باشد. به نحوی که می‌توان گستره وسیعی از خواص مکانیکی را در این کاربیده‌ها به دست آورد. در شکل (۱۷) خواص مکانیکی شامل سختی، چقرمگی، استحکام و مدول الاستیک برخی از مواد با کاربیده‌های سمانته WC-Co مقایسه شده است [۸۷، ۱۶۵].

جدول (۴): برخی از خواص کاربردها و یا نیتريد‌های تشکیل دهنده کاربردهای سمانته [۱۶۶-۱۶۷].

ترکیب	پارامترهای شبکه (nm)	چگالی (gcm^{-3})	میکروسختی (GPa)	نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	مدول الاستیک (GPa)	هدایت حرارتی (W/mK)
WC	$a = 0.29058$ $c = 0.28365$	۱۵.۷۲	۲۳	۲۷۷۶	۷۰۷	۱۲۰
Mo ₂ C	$a = 0.30233$ $c = 0.47344$	۹.۱۸	۱۷	۲۵۲۰	۵۳۰	۱۵
Cr ₃ C ₂	$a = 0.28290$ $b = 0.55329$ $c = 1.14719$	۶.۶۸	۲۷	۱۸۱۰	۳۸۰	۱۴
TiC	۰.۴۳۲۸	۴.۹۳	۲۸	۳۰۶۷	۴۵۰	۲۸.۹
ZrC	۰.۴۷۰۰	۶.۴۶	۲۵	۳۴۲۰	۳۵۰	۲۴.۶
HfC	۰.۴۶۳۸	۱۲.۳	۲۰	۳۹۳۰	۴۲۰	۲۵.۱
VC _{0.88}	۰.۴۱۶۴	۵.۳۶	۲۶	۲۶۵۰	۴۳۰	۲۶.۸
NbC	۰.۴۴۷۰	۷.۷۸	۱۸	۳۶۱۰	۳۴۰	۲۷
TaC	۰.۴۴۵۵	۱۴.۴۸	۱۶	۳۹۸۵	۲۹۰	۲۲.۱
TiN	۰.۴۲۴۲	۵.۳۹	۱۷	۳۰۵۰	۴۲۰	۲۹

جدول (۵): روش‌های تف‌جوشی تعدادی از سرمته‌ها و برخی از خواص آنها [۸].

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	روش تف‌جوشی	سختی ویکرز	میانگین اندازه دانه (میکرومتر)
WC-Cr ₃ C ₂ -25NiCr	تف‌جوشی مقاومتی الکتریکی	1160 ± 42 (HV30)	-
WC-20Cr ₃ C ₂ -7Ni	تف‌جوشی مقاومتی الکتریکی	1110 ± 30 (HV30)	-
WC6Co	تف‌جوشی مقاومتی الکتریکی	1960 ± 15	-
WC6Co	تف‌جوشی - فشردن ایزواستاتیک داغ	1860 ± 15	-
WC6Co	تف‌جوشی مقاومتی الکتریکی	1750 ± 20	-
WC10Co	تف‌جوشی - فشردن ایزواستاتیک داغ	1620 ± 15 (HV30)	-
(Hf, Ta, Nb, Ti, V)C	تف‌جوشی - فشردن ایزواستاتیک داغ	2437 ± 47	$2/59 \pm 0/16$
(Hf, Ta, Nb, Ti, V)C	تف‌جوشی در خلأ	2573 ± 86	$3/46 \pm 0/18$
(Hf, Ta, Nb, Ti, V)C	تف‌جوشی جرقه پلاسما	2569 ± 56	$5/62 \pm 0/38$
(Ta, Nb, Ti, V, W)C	تف‌جوشی - فشردن ایزواستاتیک داغ	1873 ± 80	$15/2 \pm 0/82$
(Ta, Nb, Ti, V, W)C	تف‌جوشی در خلأ	2217 ± 40	$33/7 \pm 1/8$
(Ta, Nb, Ti, V, W)C	تف‌جوشی جرقه پلاسما	2021 ± 56 (HV0.5)	$31/2 \pm 1/81$
WC-Co	تف‌جوشی جرقه پلاسما	1836 (HV30)	$0/28$
ZrC-20%Mo	تف‌جوشی جرقه پلاسما	2231 (HV10)	$1 - 2$
Ti(C,N)-TiB ₂ -CTaC-Co	تف‌جوشی پرس داغ	2052 (HV10)	-
TiC-TiB ₂ -Ni(52.5/17.5/30)	فشردن ایزواستاتیک داغ	1950 (HV50)	-
WC-Co (9-10 wt.% Co)	تف‌جوشی جرقه پلاسما	-	$0/4 - 0/8$
WC-7 wt.% Co, 0.3wt.% CNT	تف‌جوشی جرقه پلاسما	2450 (HV30)	-
WCoB	تف‌جوشی جرقه پلاسما	1262 (HV30)	-
WCoB-9.356wt.%Cr	تف‌جوشی جرقه پلاسما	1751 (HV0.5)	-
cBN-WC-Co	تف‌جوشی جرقه پلاسما	2170 (HV30)	-
WC-5Co-2Cr ₃ C ₂	تف‌جوشی جرقه پلاسما	2105 ± 38 (HV30)	-
WC-5Co-2TaC	تف‌جوشی جرقه پلاسما	1725 ± 15 (HV30)	-
WC-Ni-ZrO ₂	فشردن ایزواستاتیک داغ	1600 (HV10)	$3 - 5$
WC-12Co-1%Cr ₃ C ₂	تف‌جوشی جرقه پلاسما	1872 (HV30)	-
WC-12Co	فشردن ایزواستاتیک داغ	1668 (HV30)	-
(Ti(CN))-WC-Mo-Ni/Ni + Co-C	تف‌جوشی در خلأ	1756 ± 52 (HV100)	$0/64 \pm 0/3$
Ti(C,N)/Mo-Co Ni/CaF ₂ @Al ₂ O ₃	تف‌جوشی در خلأ	2440 (HV30)	-

	(HV30) ۱۴۶۶	تف‌جوشی در خلأ	(NbC-15 vol% Mo)-12%Ni
	(HV30) ۱۴۵۰	تف‌جوشی در خلأ	T70/FeCr20Mn20
۱ - ۵	(HV30) ۱۹۲۵	تف‌جوشی جرقه پلاسما	WC-7.5 wt.% NanoCo
-	(HV30) ۲۰۰۰	تف‌جوشی جرقه پلاسما	WC-12Co-1VC
-	(HV30) ۱۹۰۲	فشردن ایزواستاتیک داغ	WC-11 Co, 0.5 wt.%VC
-	(HV30) ۲۰۰۰	فشردن ایزواستاتیک داغ	WC-4.5CO-2Cr-5Ni
-	(HV30) ۱۵۲۰	فشردن ایزواستاتیک داغ	WC-Co-9wt.%YSZ

۹- نتیجه‌گیری

می‌باشند؛ و بنابراین روش‌های جدید تف‌جوشی برای به حداقل رساندن رشد دانه به کار گرفته می‌شوند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های تف‌جوشی تحت فشار و روش‌های مبتنی بر جریان‌های پالسی اشاره نمود. سרمت‌های نامبرده شده در این مقاله، دارای سختی بالا، هدایت حرارتی عالی، سرعت براده‌برداری و ماشین‌کاری عالی و به‌طور کلی خواص مکانیکی مناسب برای کاربردهای مهمی همچون ماشین‌کاری و برش می‌باشند.

در این مقاله، انواع مختلفی از سרمت‌ها و هاردمتال‌ها یا کاربیدهای سمانته مورد بحث و بررسی قرار گرفت. از ترکیب خواص سرامیک‌ها با فلزات می‌توان موادی با خواص جدید ساخت. ترکیب شیمیایی اجزاء سازنده سרمت‌ها و اندازه دانه آن‌ها تأثیر مستقیمی بر خواص، به‌ویژه خواص مکانیکی، سרمت‌ها و کاربیدهای سمانته دارد. همچنین بهینه کردن مقدار افزودنی‌ها و شرایط تف‌جوشی منجر به ایجاد مرفولوژی‌های مناسب و در نتیجه خواص مکانیکی مناسب در سרمت‌ها خواهد شد. سازوکارهای تف‌جوشی و چگالش نقش مستقیمی بر ریزساختار این مواد دارند. کامپوزیت‌های کاربید تنگستن - کبالت خواص مکانیکی برجسته‌ای دارند که ناشی از ریزساختار آن‌ها می‌باشد. این کامپوزیت‌ها یکی از قدیمی‌ترین کاربیدهای سمانته می‌باشند که همچنان مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخی دیگر از ریزساختارهای مهم شامل کاربیدهای حاوی فاز گاما، کاربیدهای حاوی فاز آتا و کاربیدهای گرادانی می‌باشند که مطالبی راجع به هر کدام ارائه شد. همچنین انواع بایندهای فلزی مانند کبالت، آهن، نیکل، روتنیوم و ترکیبی از آن‌ها و یا آلیاژهای آنتروپی بالا در این حوزه مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرآیند مرسوم ساخت سרمت‌ها، متالورژی پودر می‌باشد؛ اما به دلیل برخی از محدودیت‌ها در این روش، محققین به دنبال استفاده از روش‌های دیگری مانند ساخت افزایشی بوده‌اند. البته این روش مشکلاتی نظیر تخلخل در قطعات به همراه دارد.

تف‌جوشی این نوع از مواد غالباً به صورت تف‌جوشی در فاز مایع است. روش‌های تف‌جوشی مرسوم دارای محدودیت‌هایی نظیر زمان طولانی حرارت‌دهی و درشت شدن دانه‌های سרمت

۱۰- منابع

- [1] K. Schröter, "DRP 420.689: sintered hard metal alloy and procedure for its fabrication", US1549615, 1923.
- [2] R. M. German, "A-Z of powder metallurgy", Oxford, UK: Elsevier Advanced Technology, 2005.
- [3] H. Kolaska & P. Ettmayer, "Geschichte der Hartmetalle (History of Hard Metals)," Book, 2013.
- [4] D. Mari, "Cermets and hardmetals, encyclopedia of materials: science and technology", Elsevier Science Ltd, pp.1118-1123, 2001.
- [5] W. Lengauer, "Hardmetals and cermets; actual tendencies of development (in German)", Contribution to the planned book of Kolaska and Ettmayer, 2013.
- [6] M. Humenik Jr & N. M. Oarikh, "Cermets: I, Fundamental Concepts Related to Micro-structure and Physical Properties of Cermet Systems", J. Am. Ceram. Soc, vol. 39, pp. 60-63, 1956.
- [7] W. Lengauer & F. Scagnetto, "Ti (C, N)-based cermets: critical review of achievements and recent developments", Solid State Phenomena, vol. 274, 53-100, 2018.

- [19] W. D. Schubert, E. Lassner & W. Boehlke, "Cemented carbides—a success story", in: Tungsten, Int. Tungsten Industry Association (ITIA), June 2010.
- [20] S. Ahn & S. Kang, "Formation of Core/Rim Structures in Ti (C,N)-WC-Ni Cermets via a Dissolution and Precipitation Process", J. Am. Ceram. Soc, vol. 83, pp. 1489–1494, 2000.
- [21] W. Wan, J. Xiong & M. Liang, "Effects of secondary carbides on the microstructure, mechanical properties and erosive wear of Ti(C,N)-based cermets", Ceram. Int, vol. 43, no. 1, pp. 944–952, 2017.
- [22] D. Park & Y. Lee, "Effect of carbides on the microstructure and properties of Ti(C,N) based Ceramics", J. Am. Ceram. Soc, vol. 82, no. 11, pp. 3150–3154, 1999.
- [23] "Gesintertes Hartmetall Österr", Pat. 160172, 1931.
- [24] H. Kolaska, "Powder metallurgy of hardmetals (in German)", Hagen: Fachverband Pulvermetallurgie; 1992.
- [25] K. Dreyer & H. van den Berg, "Neue Cermet-Schneidwerkstoffe-Stand der Technik heute", Keram. Z, 52 2000.
- [26] R. Kieffer, "Sintered hard alloy and method of making", US Patent 3741733, UGINE CARBONE, 1973.
- [27] S. Zhang, "Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties", Mater. Sci. Eng, vol. A 163, no. 1, pp. 141–148, 1993.
- [28] D. Moskowitz & L. L. Turner, "Cemented titanium carbonitrides: Effects of temperature and carbon-to-nitrogen ratio", Mater. Sci. Eng, vol. 105–106, pp. 265–268, 1988.
- [29] V. A. Tracey, "Nickel in hardmetals", Int. J. Refract. Met. Hard Mater, vol. 11, no. 3, pp. 137–149, 1992.
- [30] G. E. D'Errico, "Tool-life reliability of cermet inserts in milling tests", J. Mater. Process. Technol, vol. 77, pp. 337–343, 1988.
- [31] Y. Peng, H. Miao & Z. Peng, "Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism", Int. J. Refract. Met. Hard Mater, vol. 39, pp. 78–89, 2013.
- [8] L. Heydari, P. F. Lietor, F. A. Corpas-Iglesias & O. H. Laguna, "Ti(C,N) and WC-Based Cermets: A Review of Synthesis, Properties and Applications in Additive Manufacturing", Materials, vol. 14, no. 22, p. 6786, 2021.
- [9] H. Ortner, H. Kolaska & P. Ettmayer, "The history of the technological progress of hardmetals", Int. J. Refract. Met. Hard Mater, vol. 44, pp. 148–159, 2014.
- [10] K. Schröter, "Gesinterte harte Metallegierung und Verfahren zu ihrer Herstellung", German Patent DE420689, 1923.
- [11] P. Schwarzkopf & I. Hirschl, "Mehrere Metallkarbide enthaltendes Hartmetall", Insbesondere für Formkörper oder Werkzeigteile Austrian Patent AT160172, 1931.
- [12] R. Kieffer & F. Kölbl, "Über die Entwicklung und Eigenschaften warm- und zunderfester Hartlegierungen auf Titankarbidbasis mit Nickel-Kobalt-Chrom-Bindern Planseeber", Pulvermetall, vol. 1, pp. 17–35, 1952.
- [13] T. Claar, W. B. Johnson, C. A. Andersson & G. H. Schiroy, "Microstructure and Properties of Platelet-Reinforced Ceramics Formed by the Directed Reaction of Zirconium with Boron Carbide", In Book 13th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Editor(s): John, B., Wachtman, Jr., Wiley, United States, vol. 10, pp. 599–609, 1989.
- [14] "European Hard Materials Group (EuroHM)", <https://www.epma.com/european-hard-materials-group>.
- [15] Ch. Mitterer, "PVD and CVD Hard Coatings", Encyclopedia Comprehensive Hard Materials, vol. 2, pp. 449–467, 2014.
- [16] A. Inspektor & P. A. Salvador, "Architecture of PVD coatings for metal cutting applications: a review", Surf. Coat. Technol, vol. 257, pp. 138–153, 2014.
- [17] R. Haubner, M. Lessiak, R. Pitonak, A. Köpf & R. Weissenbacher, "Evolution of conventional hard coatings for its use on cutting tools", Int. J. Refract. Met. Hard Mater, vol. 62, pp. 210–218 Part B, 2017.
- [18] "International Tungsten Industry Association", www.itia.info.

- [43] S. Y. Zhang, "Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties", *Mater. Sci. Eng.*, vol. A 163, pp. 141–148, 1993.
- [44] S. A. Jose, M. John & P. L. Menezes, "Cermets systems: synthesis, properties, and applications", *Ceramics*, vol. 5, no. 2: pp. 210-236, 2022.
- [45] A. G. Dela Obra, Y. Torres, M. A. Aviles & E. Chicardi, "A new family of cermets: chemically complex but microstructurally simple", *Int J Refract Hard Met*, vol. 63, pp. 17-25, 2017.
- [46] R. S. Parihar, S. G. Setti & R. K. Sahu, "Recent advances in the manufacturing processes of functionally graded materials: A review", *Sci. Eng. Compos. Mater*, vol. 25, pp. 309–336, 2018.
- [47] F. G. Caballero, "Encyclopedia of materials: metals and alloys", (No Title), 2021.
- [48] R. German, "Sintering Theory and Practice", John Wiley & Sons Inc, 1996.
- [49] W. Schaaf, "Sintervorgänge: Grundlagen", VDI Verlag GmbH, 1992.
- [50] Z. Zak Fang, X. Wang, T. Ryu, K. S. Hwang & H. Y. Song, "Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide— a review", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 27, p. 288, 2009.
- [51] C. J. R. González Oliver, E. A. Álvarez & J. L. García, "Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 59, pp. 121–131, 2016.
- [52] J. García, W. Strelesky & M. Lackner (Ed.), "Chapter 9: Process Development and scale up of cemented carbide production in Scale-up in Metallurgy", Verlag ProcessEng GmbH, pp. 235–265, 2010.
- [53] T. Y. Kosolapova, "Carbides", Springer, New York, United States, p51, 1971.
- [۵۴] ا. ح. امامی، س. ک. حسینی و د. داوودی، "تولید نانوپودر کامپوزیتی نیکل - کاربید وانادیم از مواد اولیه اکسیدی به روش مکانوشیمیایی"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، شماره ۴، صفحه ۲۹–۳۹، ۱۳۹۷.
- [55] B. Kear & L. McCandlish, "Chemical processing and properties of nanostructured WC-Co materials", *Nanostructured Mater*, vol. 3, pp. 19–30, 1993.
- [32] P. Feng, W. H. Xiong & L. X. Yu, "Metallurgical Reaction Foundation and Microstructural Characterization of Ti(C,N)-Based Cermets Part I: Metallurgical Reaction Foundation during Sintering", *Mater Rev*, vol. 18, pp. 9–11, 2004.
- [33] U. Rolander, G. Weinl & P. Lindahl, "Hans-Olof Andrén. Titanium-based carbonitride alloy with controllable wear resistance and toughness", *US Patent 6129891*, AB Sandvik, 1995.
- [34] T. Lenskaya, V. Toropchenov & et al, "Manufacture and Application of Cemented Carbides", *Metallurgia*, Moscow, p. 107, 1982.
- [35] M. Zwinkels, U. Rolander, G. Weinl & A. Piirhonen, "Method for producing Ti (C, N)—(Ti,Ta,W) (C,N)—Co alloys for cutting tool applications", *US Patent 6290902*, AB Sandvik, 2001.
- [36] U. Rolander, M. Zwinkels & G. Weinl, "Ti(C,N)-(Ti,Nb,W)(C,N)-Co alloy for finishing and semifinishing turning cutting tool applications", *US Patent US7157044*, AB Sandvik, 2007.
- [37] H. Xiong, Y. Wen, X. Gan, Z. Li & L. Chai, "Influence of coarse TiCN content on the morphology and mechanical properties of ultrafine TiCN-based cermets", *Mater. Sci. Eng.*, vol. A 682, pp. 648–655, 2017.
- [38] D. Moskowitz & L. L. Turner, "Cemented titanium carbonitrides: Effects of temperature and carbon-to-nitrogen ratio", *Mater. Sci. Eng.*, vol. A 105–106, no. Part 1, pp. 265–268, 1988.
- [39] Y. Kang & S. Kang, "The surface microstructure of TiC-(Ti,W)C-WC-Ni cermets sintered in a nitrogen atmosphere", *Mater. Sci. Eng.*, vol. A 27–28, pp. 7241–7246, 2010.
- [40] I. Sadik, "An Introduction to Cutting Tools Materials and Applications", AB Sandvik Coromant, 2013.
- [41] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer & K. Dreyer, "Ti(C,N) cermets-Metallurgy and Properties", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* vol. 13, pp. 343–351, 1995.
- [42] S. Cardinal, A. Malchère, V. Garnier & G. Fantozzi, "Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN based cermets for tools application", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 27, pp. 521–527, 2009.

- [67] P. Regenfuss, A. Streek, F. Ullmann & C. Kühn, "Laser micro sintering of ceramic materials", part 2. *Interceram*, vol. 57, no. 1, pp. 6-9, 2008.
- [68] R. S. Khmyrov, V. A. Safronov & A. V. Gusarov, "Synthesis of nanostructured WC-Co hardmetal by selective laser melting", *Procedia IUTAM*, vol. 23, pp. 114-119, 2017.
- [69] E. Uhlmann, A. Bergmann & W. Gridin, "Investigation on additive manufacturing of tungsten carbide-cobalt by selective laser melting", *Procedia Cirp*, vol. 35, pp. 8-15, 2015.
- [70] B. AlMangour & D. Grzesiak, "Selective laser melting of TiC reinforced 316L stainless steel matrix nanocomposites: Influence of starting TiC particle size and volume content", *Materials & Design*, vol. 104, pp. 141-151, 2016.
- [71] S. Kumar, J. P. Kruth & L. Froyen, "Wear behaviour of SLS WC-Co composites", 2008.
- [72] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist & B. Kaplan, "Cemented carbide microstructures: a review", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 80, pp. 40-68, 2019.
- [73] P. Ettmayer, "Hardmetals and cermets", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 1, pp. 145-164, 1989.
- [74] S. Lay, "HRTEM investigation of dislocation interactions in WC", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 41, pp. 416-421, 2013.
- [75] S. Huang, J. Xiong, Z. Guo, W. Wana, L. Tang, H. Zhong, W. Zhou, B. Wang, "Oxidation of WC-TiC-TaC-Co hard materials at relatively low temperature", *Int J Refract Hard Met*, vol. 48, pp. 134-140, 2015.
- [76] K. Tsuda, "History of development of cemented carbides and cermet", *SEI Technical Review*, vol. 82, pp. 16-20, 2016.
- [77] H. Kolaska, "Hartmetall- gestern, heute und morgen", *Metall Jahrgang*, pp. 825-832, 2007.
- [78] R. Kieffer & F. Benesovsky, "Hartmetalle", Springer Verlag, 1965.
- [79] K. J. A. Brookes, "World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials", 6th Ed., *Int. Carbide Data*, 1996.
- [80] R. B. Bhagat, J. C. Conway Jr, M. F. Amateau & R. A. Brezler III, "Tribological performance evaluation
- [56] L. McCandlish, B. Kear & B. Kim, "Chemical processing of nanophase WC-Co composite powders", *Mater. Sci. Technol*, vol. 6, pp. 953-957, 1990.
- [57] N. Al-Aqeeli, N. Saheb, T. Laoui & K. Mohammad, "The Synthesis of nanostructured WC-based hardmetals using mechanical alloying and their direct consolidation", *J. Nanomater*, pp. 1-16, 2014.
- [58] R. German, "Sintering Theory and Practice", John Wiley & Sons Inc, New York, United States, 1996.
- [59] J. Niittynen, R. Abbel, M. Mäntysalo, J. Perelaer, U. S. Schubert & D. Lupo, "Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink", *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 452-459, 2014.
- [60] S. Zavadiuk, P. Loboda, T. Soloviova & I. Trosnikova, "Optimization of the sintering parameters for materials manufactured by powder injection molding", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 59: pp. 22-28, 2020.
- [61] B. Mouawad, M. Soueidan, D. Fabrègue & C. Buttay, "Full densification of molybdenum powders using spark plasma sintering", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 43, pp. 3402-3409, 2012.
- [62] K. J. Brookes, "3D-printing style additive manufacturing for commercial hardmetals", *Metal Powder Report*, vol. 70, no. 3, pp. 137-140, 2015.
- [63] J. Ruiz-Morales, A. Tarancón, J. Canales-Vázquez, J. Méndez-Ramos, L. Hernández-Afonso, P. Acosta-Mora, J. R. Marín Ruedac & R. Fernández-González, "Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications", *Energy & Environmental Science*, vol. 10, no. 4, pp. 846-859, 2017.
- [64] J. Deckers, J. Vleugels & J. P. Kruth, "Additive manufacturing of ceramics: A review", *J. Ceram. Sci. Technol*, vol. 5, no. 4, pp. 245-260, 2014.
- [65] K. V. Wong & A. Hernandez, "A review of additive manufacturing", *International scholarly research notices*, no. 1, p. 208760, 2012.
- [66] A. Davydova, A. Domashenkoff, A. Sova & I. Movchan, "Selective laser melting of boron carbide particles coated by a cobalt-based metal layer", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 229, pp. 361-366, 2016.

- [92] A. Markström, K. Frisk & B. Sundman, "A revised thermodynamic description of the Co-W-C system", *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 26, no. 2, pp. 152–160, 2005.
- [93] X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, Z. Fu, C. Wang, L. Qi & et al, "Effect of SiC nano-whisker addition on WC–Ni based cemented carbides fabricated by hot-press sintering", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 36, pp. 294–299, 2013.
- [94] M. Woydt & H. Mohrbacher, "Friction and Wear of binder-less niobium carbide", *Wear*, vol. 1–2, pp. 126–130, 2013.
- [95] M. Woydt, H. Mohrbacher, J. Vleugels & S. Huang, "Niobium carbide for wear protection– tailoring its properties by processing and stoichiometry", *Metal Powder Rep.*, vol. 71, no. 4, pp. 265–272, 2016.
- [96] J. F. Smith & O. N. Carlson, "The niobium carbon system", *J. Nucl. Mater.*, vol. 148, pp. 1–16, 1987.
- [97] "REACH", http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm.
- [98] H. Moon, B. K. Kim & S. J. L. Kang, "Growth mechanism of round-edged NbC grains in Co liquid", *Acta Mat.*, vol. 49, pp. 1293–1299, 2001.
- [99] M. Woydt & H. Mohrbacher, "The tribological and mechanical properties of niobium carbides (NbC) bonded with cobalt or Fe3Al", *Wear*, vol. 321, pp. 1–7, 2014.
- [100] M. Schwarzkopf, H. E. Exner, H. F. Fischmeister & W. Schintlmeister "Kinetics of compositional modification of (W, Ti) C-WC-Co alloy surfaces", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 105, pp. 225–231, 1988.
- [101] J. Garcia & O. Prat, "Experimental investigations and DICTRA simulations on formation of diffusion-controlled fcc-rich surface layers on cemented carbides", *Applied surface science*, vol. 257, no. 21, pp. 8894–8900, 2011.
- [102] H. O. Andrén, "Microstructures of cemented carbides", *Materials & Design*, vol. 22, no. 6, pp. 491–498, 2001.
- [103] J. Kim & S. Kang, "WC platelet formation via high-energy ball mill", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 47, pp. 108–112, 2014.
- of tungsten carbide-based cermets and development of a fracture mechanics wear model", *Wear*, vol. 201, no. 1–2, pp. 233–243, 1996.
- [81] B. Roebuck, M. G. Gee & R. Morrell, "Hardmetals- Microstructural Design, Testing and Property Maps", in: G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner, A.G. Plansee Holding (Eds.), 15 International Plansee Seminar, vol. 4 Reutte, p. HM84, 2001.
- [82] S. Johansson & G. Wahnström, "A computational study of thin cubic carbide films in WC/Co interfaces", *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 171–181, 2011.
- [83] S. Lay & J. Thibault, "Structure and role of the interfacial layers in VC-rich WC-Co cermets", *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 10, pp. 1175–1190, 2003.
- [84] W. D. Schubert, A. Bock & B. Lux, "General aspects and limits of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 281–296, 1995.
- [85] E. Rudy, B. F. Kieffer & E. Baroch, "HfN coatings for cemented carbides and new hardfacing alloys on the basis (Mo,W)C-(Mo,W)2C, Planseeber", *Pulvermetall.*, vol. 26, pp. 105–115, 1978.
- [86] W. D. Schubert, "Doped Hexagonal Tungsten Carbide and Method for Producing Same", Patent application WO2012145773, 2011.
- [87] S. Norgren, J. García, A. Blomqvist & L. Yin, "Trends in the P/M hard metal industry", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 48, pp. 31–45, 2015.
- [88] K. Frisk, "Study of the Effect of Alloying Elements in Co-WC Based Hardmetals by Phase Equilibrium Calculations". 2009.
- [89] C. Barbatti, J. Garcia, P. Brito & A. R. Pyzalla, "Influence of WC replacement by TiC and (Ta, Nb) C on the oxidation resistance of Co-based cemented carbides", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 27, no. 4, pp. 768–776, 2009.
- [90] M. Hellsing, A. Henjered, H. Nordén & H. O. Andrén, "Atom-probe microanalysis of WC-Co based cemented carbides, Science of Hard Materials", Springer US, p. 93, 1983.
- [91] T. Johansson & B. Uhrenius, "Phase equilibria, isothermal reactions, and a thermodynamic study in the Co-WC system at 1150°", *C. Metal Science*, vol. 12, no. 2, p. 83, 1983.

- [115] Z. Roulon, J. M. Missiaen & S. Lay, "Shrinkage and microstructure evolution during sintering of cemented carbides with alternative binders", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 101, p. 105665, 2021.
- [116] "Cobalt monograph Centre d'Information du Cobalt", Brussels Belgium (1960).
- [117] J. M. Marshall & M. Giraudel, "The role of tungsten in the Co binder: Effects on WC grain size and hcp-fcc Co in the binder phase", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 49, pp. 57–66, 2015.
- [118] K. P. Mingard, B. Roebuck, J. Marshall & G. Sweetman, "Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals", *Acta Mater*, vol. 59, pp. 2277–2290, 2011.
- [119] L. Prakash & B. Gries, "WC hardmetals with iron based binders", in: L. Sigl, P. Rödhammer, S. Wildner (Eds.), *Proc 17th International Plansee Seminar*, Reutte, vol. 2, Austria. (HM 5). 2009.
- [۱۲۰] ب. طولمی‌نژاد، ح. عربی و م. شاهمیری، "بررسی تأثیر سیکل عملیات حرارتی بر استحکام گسیختگی عرضی و ریزساختار بهینه هاردمتال کاربید تنگستن - کبالت". *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، شماره ۱، صفحه ۵۳-۵۸، ۱۳۸۷.
- [121] A. Rajabi, M. Ghazali & A. Daud, "Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet-A review", *Materials & Design*, vol. 67, pp. 95-106, 2015.
- [122] D. Linder, E. Holmström & S. Norgren, "High entropy alloy binders in gradient sintered hardmetal", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 71, pp. 217-220, 2018.
- [123] P. E. Zhou, D. H. Xiao & T. C. Yuan, "Comparison between ultrafine-grained WC-Co and WC-HEA-cemented carbides", *Powder Metallurgy*, vol. 60, no. 1, pp. 1-6, 2017.
- [124] H. C. Kim, I. J. Shon, J. K. Yoon, J. M. Doh & Z. A. Munir, "Rapid sintering of ultrafine WC-Ni cermets", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 24, no. 6, pp. 427-431, 2006.
- [125] E. Ghasali, A. Shahmorad, Y. Orooji, A. Faraji, K. Asadian, M. Alizadeh & T. Ebadzadeh, Effects of vanadium and titanium addition on the densification, microstructure and mechanical properties of WC-Co
- [104] S. Norgren & J. García, "On gradient formation in alternative binder cemented carbides", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 73, pp. 106-110, 2018.
- [105] P. Gustafson & Å. Östlund, "Binder-phase enrichment by dissolution of cubic carbides", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 12, pp. 129–136, 1994.
- [106] J. García, G. Lindwall, O. Prat & K. Frisk, "Kinetics of formation of graded layers on cemented carbides: experimental investigations and DICTRA simulations", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 29, pp. 256–259, 2011.
- [107] J. García & W. Lengauer, "Quantitative mass spectrometry of decarburisation and denitridation of cemented carbonitrides during sintering", *Mikrochim. Acta*, vol. 136, pp. 83–89, 2001.
- [108] D. S. Janisch, W. Lengauer, A. Eder, K. Dreyer, K. Rödiger, H. W. Daub, D. Kassel & H. van den Berg, "Nitridation sintering of WC-Ti (C, N)-(Ta, Nb) C-Co hardmetals", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 36, pp. 22-30, 2013.
- [109] J. Garcia, "Influence of Fe-Ni-Co binder composition on nitridation of cemented carbides", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 30, no. 1, pp. 114-120, 2012.
- [110] J. Garcia, "Effect of cubic carbide composition and sintering parameters on the formation of wear resistant surfaces on cemented carbides", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 36, pp. 66-71, 2013.
- [111] V. Ucakar, K. Dreyer & W. Lengauer, "Near-surface microstructural modification of (Ti, W)(C, N)/Co hardmetals by nitridation", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 195-200, 2002.
- [112] J. García, "Influence of Fe-Ni-Co binder composition on nitridation of cemented carbide", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 30, no. 11, pp. 114–120, 2012.
- [113] U. Fischer, E. T. Hartzell & J. Akerman, "Cemented carbide body used preferably for rock drilling and mineral cutting", *US Patent No. 4,743,515*, AB Sandvik, 1988.
- [114] B. Straumal & I. Konyashin, "WC-Based cemented carbides with high entropy alloyed binders: A review", *Metals*, vol. 13, no. 1, p. 171, 2023.

- [137] J. Long, W. Zhang, Y. Wang, Y. Du, Z. Zhang, B. Lu, K. Cheng & Y. Peng, "A new type of WC-Co-Ni-Al cemented carbide: grain size and morphology of γ' -strengthened composite binder phase", *Scr. Mater.*, vol. 126, pp. 33–36, 2017.
- [138] M. Johnson, D. E. Mikkola, P. A. March & R. N. Wright, "The resistance of nickel and iron aluminides to cavitation erosion and abrasive wear", *Wear*, vol. 140, pp. 279–289, 1990.
- [139] M. Habibi Rad & M. Ahmadian, "Golozar Investigation of the corrosion behavior of WC-FeAl-B composites in aqueous media", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 35, pp. 62–69, 2012.
- [140] M. Mottaghi & M. Ahmadian, "Comparison of the wear behavior of WC/(FeAl-B) and WC-Co composites at high temperatures", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 67, pp. 105–114, 2017.
- [141] C. Bonjour, "Nouveaux développements dans les outils de coupe en carbure fritte", *Wear*, vol. 62, no. 1, pp. 83–122, 1980.
- [142] J. H. Potgieter, N. Thanjekwayo, P. Olubambi, N. Maledi & S. S. Potgieter-Vermaak, "Influence of Ru additions on the corrosion behaviour of WC-Co cemented carbide alloys in sulphuric acid", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 29, no. 4, pp. 478–487, 2011.
- [143] A. F. Lisovskii, "Cemented carbides alloyed with Ruthenium, Osmium and Rhenium", *Powder Met Met Cer*, vol. 39, pp. 9–10, 2000.
- [144] G. R. Goren-Muginstein, S. Berger & A. Rosen, "Sintering study of nanocrystalline tungsten carbide powders", *Nanostruct. Mater*, vol. 10, no. 5, pp. 795–804, 1998.
- [145] S. Imasato, K. Tokumoto, T. Kitada & S. Sakaguchi, "Properties of Ultra-Fine Grain Binderless Cemented Carbide RCCFN", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 13, pp. 305–312, 1995.
- [146] P. Ettmayer & W. Lengauer, "The story of cermets", *Powder Metall. Int*, vol. 21, no. 2, pp. 37–38, 1989.
- [147] A. Aramian, Z. Sadeghian, M. Narimani & N. Razavi, "Filippo Berto c A review on the microstructure and properties of TiC and Ti (C, N) based cermets", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 115, p. 106320, 2023.
- cermets. *Ceramics International*, vol. 47, no. 10, pp. 14270–14279, 2021.
- [126] L. Prakash, "A review of the properties of WC hardmetals with alternative binder systems", in: H. Bildstein, R. Eck (Eds.), *Proc 13th Plansee Seminar, Reutte Tirol*, vol. 2, p. HM 9, 1993.
- [127] H. Y. Rong, Z. J. Peng, X. Y. Ren, Y. Peng, C. B. Wang, Z. Q. Fu & et al, "Ultrafine WC-Ni cemented carbides fabricated by spark plasma sintering", *Mater. Sci. Eng*, vol. A 532, pp. 543–547, 2012.
- [128] M. Carpenter, "Hardmetal products made from pre-alloyed binder", *Proc Euro PM'2011 Barcelona, Spain, Paper*, no. 136, 2011.
- [129] M. Aristizabal, L. C. Ardila, F. Veiga, M. Arizmendi, J. Fernandez & J. M. Sánchez Moreno, "Comparison of the friction and wear behaviour of WC-Ni-Co-Cr and WC-Co hardmetals in contact with steel at high temperatures", *Wear*, vol. 280, no. 20, pp. 15–21, 2012.
- [130] E. O. Correa, J. N. Santos & A. N. Klein, "Microstructure and mechanical properties of WC Ni-Si based cemented carbides developed by powder metallurgy", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 28, no. 5, pp. 572–575, 2010.
- [131] C. S. Chen, C. C. Yang, H. Y. Chai, J. W. Yeh & J. L. H. Chau, "Novel cermet material of WC/multi-element alloy", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 43, pp. 200–204, 2014.
- [132] G. Zhu, Y. Liu & J. Ye, "Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder", *Mater. Lett*, vol. 113, pp. 80–82, 2013.
- [133] A. G. de la Odra, M. A. Avilés, Y. Torres, E. Chicardi & F. J. Gotor, "A new family of cermets: Chemically complex but microstructurally simple", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 63, pp. 17–25, 2017.
- [134] D. Linder, "Master thesis", KTH, Stockholm, 2016.
- [135] S. Nakonechnyi, A. Yurkova & P. Loboda, "WC-based cemented carbide with NiFeCrWMo high-entropy alloy binder as an alternative to cobalt", *Vacuum*, vol. 222, p. 113052, 2024.
- [136] L. Liang, X. Liu, X. Q. Li & Y. Y. Li, "Wear mechanisms of WC-10Ni3Al carbide tool in dry turning of Ti6Al4V", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 48, pp. 272–285, 2015.

microstructures and mechanical properties of binderless tungsten carbide", *Mater Trans*, vol. 53, pp. 1475-1480. 2012.

[161] M. Monzón, R. Paz, Z. Ortega & N. Diazet, "Knowledge transfer and standards needs in additive manufacturing, in Additive manufacturing– Developments in training and education", In Book Additive Manufacturing – Developments in Training and Education. Editor(s): Pei, E., Monzón, M., Bernard, A., Springer, New York, United states, pp. 1-13, 2019.

[162] J. Tarragó, C. Ferrari, B. Reig, D. Coureaux, L. Schneider & L. Lanes, "Mechanics and mechanisms of fatigue in a WC–Ni hard metal and a comparative study with respect to WC–Co hardmetals", *Int J Fatigue*, vol. 70, pp. 252-257, 2015.

[163] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer & K. Dreyer, "Ti(C,N) Cermets – Metallurgy and Properties", *Int. J.Refr.Met. & Hard. Mater*, vol. 13, pp. 343-351, 1995.

[164] W. Lengauer, "Carbides: Transition-Metal Solid-State Chemistry". In Book Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry. Editor: Csott, R.A. John Wiley & Sons, NewYork, United States, 2011.

[165] H. O. Andrén, "Microstructure of cemented carbides", *Mat Design*, vol. 22, pp. 491–498. 2001.

[166] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit & C. Berger, "Datensammlung zu Hartstoff-eigenschaften", *Mat-wiss u Werkstofftech*, vol. 28, no. 2, pp. 59–76, 1997.

[167] W. Lengauer, "Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides in: handbook of ceramic hard materials", Ed Ralf Riedel, vol. 1, pp. 202–252, 2000.

[148] J. G. Miranda-Hernández, S. D. De La Torre & E. Rocha-Rangel, "Synthesis, microstructural analysis and mechanical properties of alumina-matrix cermets", *Epa.-J. Silic. Based Compos. Mater*, no. 1, 2010.

[149] A. Sova, A. Papyrin & I. Smurov, "Influence of ceramic powder size on process of cermet coating formation by cold spray", *Journal of thermal spray technology*, vol. 18, pp. 633-641, 2009.

[150] A. J. Ruys, "Alumina ceramics: biomedical and clinical applications", Woodhead Publishing, 2018.

[151] J. Kübarsepp, H. Reshetnyak & H. Annuka, "Characterization of the serviceability of steel-bonded hardmetals", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 12, no. 6, pp. 341-348, 1993.

[152] J. Kübarsepp, H. Klaasen & J. Pirso, "Behaviour of TiC-base cermets in different wear conditions", *Wear*, vol. 249, no. 3-4, pp. 229-234, 2001.

[153] S. Zhang & G. Lu, "Sintering of Ti (C, N)-based cermets: the role of compaction", *MATERIAL AND MANUFACTURING PROCESS*, vol. 10, no. 4, pp. 773-783, 1995.

[154] I. Hussainova, "Effect of microstructure on the erosive wear of titanium carbide-based cermets", *Wear*, vol. 255, no. 1-6, pp. 121-128, 2003.

[155] Z. Geng, Z., S. Li, D. L. Duan & Y. Liu, "Wear behaviour of WC–Co HVOF coatings at different temperatures in air and argon", *Wear*, vol. 330, pp. 348-353, 2015.

[156] E. M. Trent, "Metal cutting", 3rded.Oxford, London etc.:Butter worth-Heinemann Ltd; 1991.

[157] C. Li, M. Yi, G. Wei, Z. Chen, G. Xiao, J. Zhang, T. Zhou, G. Wu & C. Xu, "Effect of multilayer core-shell microstructure on mechanical properties of Ti (C, N) based self-lubricating cermet materials", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 817, p. 153197. 2020.

[158] N. J. Dudney, W. West & J. Nanda, "Handbook of Solid State Batteries", 2nd ed.; World Scientific, Singapore, p. 253. 2015.

[159] B. Mondal, P. Das & S. Singh, "Advanced WC–Co cermet composites with reinforcement of TiCN I. prepared by extended thermal plasma route", *Mater. Sci. Eng, A*, vol. 498, pp. 59-64. 2008.

[160] A. Nino, K. Takahashi, S. Sugiyama & H. Taimatsu, "Effects of carbon addition on

۶- پی نوشت

- [1] Hardmetal
- [2] Cemented Carbide
- [3] Schröter
- [4] Cermet
- [5] R.M. German
- [6] Kolaska & Ettmayer
- [7] Mari
- [8] Lengauer
- [9] Core-rim
- [10] Binder
- [11] Wettability
- [12] Chemical Vapor Deposition

- | | |
|--------------------------------|---|
| [23] Selective laser sintering | [13] Physical Vapor Deposition |
| [24] Khmyrov et al | [14] Hot isostatic pressing |
| [25] Dopping | [15] Spark Plasma Sintering |
| [26] Inserts | [16] Electrical resistance sintering |
| [27] Garcia et al | [17] High frequency induction heated sintering |
| [28] High Entropy Alloys | [18] Pulse plasma sintering |
| [29] Kim | [19] Ultrahigh pressure rapid hot consolidation |
| [30] Ghasali | [20] η phase |
| [31] Nakonechnyi et al | [21] Additive manufacturing |
| [32] Miranda-Hernández et al | [22] Selective laser melting |

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون - فلئورآپاتیت در مهندسی بافت استخوان با استفاده از تئوری های میکرومکانیکی

مقاله پژوهشی

مجتبی مؤمنی^۱، کامران امینی^{۱*}، علی حیدری^{۱*}، محمد خدائی^۲

۱- گروه مهندسی مکانیک، واحد خمینی شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، خمینی شهر، ایران.

۲- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی گلباگان، گلباگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران.

* ali_heidari@iau.ac.ir, kamini@iau.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۳	در سال های اخیر استفاده از نانو کامپوزیت های پلیمری-سرامیکی برای ترمیم بافت های آسیب دیده استخوانی افزایش یافته است. از آنجایی که به دست آوردن خواص مکانیکی این گونه داربست ها با استفاده از روش های آزمایشگاهی بسیار زمان بر و پرهزینه است، استفاده از روش های تحلیلی و عددی به عنوان روش کمکی پیشنهاد شده است. در این تحقیق خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه پلی-کاپرولاکتون پر شده با ذرات نانو - فلئورآپاتیت با روش تحلیلی مورد بررسی قرار گرفته است. نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون با (۱۰، ۲۰، ۳۰ درصد وزنی) فلئورآپاتیت تولید شده و برای بررسی خواص مکانیکی تحت آزمون کشش قرار گرفتند. نتایج آزمون کشش نشان داد، مدول یانگ برای نمونه خالص ۲۱۵ مگاپاسکال و برای نمونه های کامپوزیتی (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی) به ترتیب ۵۴۰، ۶۰۰ و ۵۸۰ مگاپاسکال به دست آمد. در نتیجه با افزایش درصد نانوپودر فلئورآپاتیت، مدول یانگ نانوکامپوزیت ها نسبت به نمونه پلیمری خالص افزایش چشمگیری داشت. مقایسه روابط تئوری پیش بینی مدول الاستیک با نتایج تجربی نشان داد که تئوری های قانون مخلوط ها، موری - تاناکا، دیوی، راماکریشنان - آروناچالام اختلاف بسیار زیادی در مقایسه با نتایج تجربی داشتند اما مدل هالپین - سای با اختلاف ۱۳ درصدی نزدیک ترین نتایج را دارد.
پذیرش: ۱۴۰۴/۰۴/۲۹	
کلید واژگان:	
نانو کامپوزیت	
خواص مکانیکی	
فلئورآپاتیت	
پلی کاپرولاکتون	
مدول یانگ	

Investigating the Mechanical Behavior of Polycaprolactone-Fluoroapatite Nanocomposite in Bone Tissue Engineering Using Micromechanical Theories

Mojtaba Momeni¹, Kamran Amini^{1*}, Ali Heidari^{1*}, Mohammad Khodaei²

1. Department of Mechanical Engineering, Kho.C., Islamic Azad University, Khomeinishahr, Iran.

2. Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran.

* kamini@iau.ac.ir, ali_heidari@iau.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Nanocomposite

Mechanical properties

Fluoroapatite

Poly-caprolactone

Young's modulus

Abstract

In recent years, the use of polymer-ceramic nanocomposites to repair damaged bone tissues has increased. Since obtaining the mechanical properties of such scaffolds using laboratory methods is very time-consuming and expensive, the use of analytical and numerical methods is suggested as an auxiliary method. In this research, the mechanical properties of poly-caprolactone nanocomposite filled with nano-fluoroapatite particles have been investigated by analytical method. A tensile test was conducted on a poly-caprolactone nanocomposite containing fluoroapatite at (10, 20, and 30% wt) in order to examine its mechanical properties. The tensile test results revealed that the pure sample's Young's modulus was 215 MPa, while the composite samples (10, 20 and 30% wt) had respective values of 540, 600 and 580 MPa. As a result, by increasing the percentage of fluoroapatite nanopowder, the Young's modulus of nanocomposites significantly increased compared to the pure polymer sample. Comparison of the relations between the prediction theory of elastic modulus and the experimental results showed that the theories of Rule of Mixtures, Mori-Tanaka, Dewey, Ramakrishnan and Arunachalam had a very large difference compared to the experimental results, but the Halpin-Tsai model was the closest with a difference of 13%. It has the results.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Mojtaba Momeni, Kamran Amini, Ali Heidari, Mohammad Khodaei, Investigating the Mechanical Behavior of Polycaprolactone-Fluoroapatite Nanocomposite in Bone Tissue Engineering Using Micromechanical Theories, New Process in Material Engineering, 2025, 19(3), 77-87.

۱- مقدمه

در طول دو دهه گذشته، نانو کامپوزیت‌های پلیمری به سرعت مورد توجه قرار گرفتند و محققان را در سراسر جهان به خود جذب کردند. تحقیقات اخیر در حال انجام روی نانو کامپوزیت‌های پلیمری نشان می‌دهد که این دسته از مواد می‌توانند بهبود قابل توجهی در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی ایجاد کنند [۱].

نانو کامپوزیت‌ها نوعی از مواد کامپوزیتی هستند که در ساختار آنها فاز زمینه با ریزساختارهایی در ابعاد نانو تقویت شده است [۲]. نانو کامپوزیت‌ها از استحکام مکانیکی بالا و وزن نسبتاً کم برخوردار هستند و مقاومت حرارتی و الکتریکی بالایی دارند. امروزه این مواد به علت خواص بهینه‌ای که دارند، در صنایع مختلف از قبیل هوافضا، ساختمانی، بسته‌بندی، خودروسازی، پزشکی و غیره به طور چشمگیری مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. بسته به نوع ماده زمینه و همچنین نانوذراتی که به عنوان تقویت کننده یا پرکننده به آن افزوده می‌شود، نانو کامپوزیت‌ها به انواع مختلف همچون نانو کامپوزیت‌های پایه پلیمری، نانو کامپوزیت‌های پایه سرامیکی و نانو کامپوزیت‌های پایه فلزی طبقه‌بندی می‌گردند. ماتریس پلیمری به خوبی نانوذرات تقویت کننده را در خود جای می‌دهد و می‌تواند نیروهای اعمال شده به کامپوزیت را به شکل یکنواخت بر روی تمام اجزا منتقل کند [۴].

اشکال و اندازه‌های مختلف نقایص استخوانی ناشی از تروما، تومور و عفونت‌ها باید با مواد مناسب برای ارتقای ترمیم استخوان استفاده شوند. رایج‌ترین جایگزین‌های استخوانی که در کلینیک استفاده می‌شود، اتوگرافت، آلوگرافت، پلیمرهایی مانند پلی کاپرولاکتون (PCL) و سرامیک‌هایی مانند فلوئورآپاتیت متراکم و متخلخل (FA)، سرامیک فسفات‌تری کلسیم و سرامیک بیوگلاس است [۵].

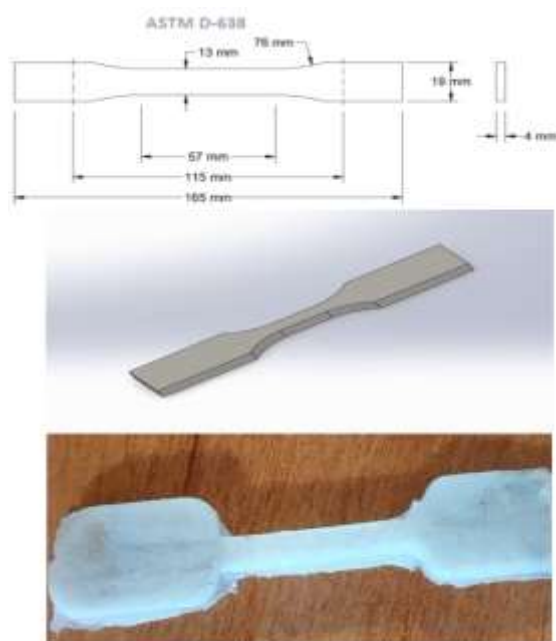
از نظر بالینی، سرامیک‌های زیست فعال بیشتر مورد استفاده و بررسی قرار می‌گیرند و بارزترین نمونه آن فلوئورآپاتیت (FA)

است [۷]. از آنجا که این سرامیک اجازه می‌دهد تا استخوان-زایی رخ دهد، تماس استخوانی و حتی پیوند با استخوان میزبان را فراهم می‌کند [۸]. با این حال، چه به صورت بلوک یا دانه‌ای استفاده شود، فلوئورآپاتیت خالص نمی‌تواند در بدن انسان تجزیه شود. در مورد فرم بلوک، میزان شکست بالای سرامیک فلوئورآپاتیت بیشتر مانع کاربردهای بالینی آن می‌شود؛ بنابراین اخیراً توجه زیادی بر روی کامپوزیت‌های فلوئورآپاتیت /پلیمر، به ویژه آنهایی که حاوی پلیمرهای زیست تخریب پذیر هستند، متمرکز شده است [۹، ۱۰]. قطعات پلیمری متابولیزه و دفع می‌شوند و اجزای سرامیکی در بدن جذب می‌شوند. شکنندگی سرامیک‌های فلوئورآپاتیت نیز با اختلاط با پلیمرهای آلی سخت بهبود می‌یابد.

اولین بار در سال ۱۹۹۴ آجایان و همکاران^۱ هم‌راستا کردن نانوذرات درون زمینه پلیمری را مورد بررسی قرار دادند. آنها از روش برش دادن به منظور قرار دادن نانو الیاف در جهت-های موازی درون ماده پلیمری بهره بردند. در نتیجه خواص مکانیکی بالای نانو الیاف به طور قابل ملاحظه‌ای به زمینه پلیمری منتقل گردید و ماده پلیمری خواص غیر ایزوتروپیک را از خود بروز داد [۸]. یو و همکارانش^۲ در سال ۲۰۰۰ استحکام کششی نانولوله‌های کربنی تک مقیاسی را از ۱۳ تا ۵۲ گیگا پاسکال به دست آورد و مقاومت کششی نانولوله‌های کربنی چند مقیاسی جداگانه را در محدوده ۱۱ تا ۶۳ گیگا پاسکال گزارش کرد. دینامیک مولکولی و محاسبات مکانیک مولکولی نیز استحکام کششی بالایی نانولوله‌های کربنی را پیش‌بینی می‌کرد که بسیار بالاتر از الیاف کربن و فولادها بود [۹].

آقادی و همکارانش^۳ در سال ۲۰۱۷ مدل‌سازی چند مقیاسی برای محاسبه مدول ینگ نانولوله‌های کربنی (CNT) تقویت شده نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر اپوکسی را معرفی کردند. این محققین از دینامیک مولکولی برای ساخت مدل‌های نانو کامپوزیت متشکل از ساختار شبکه‌ای از رزین اپوکسی

نانوفلورآپاتیت با ترکیب شیمیایی $(Ca_{10}(PO_4)_6F_2)$ به عنوان ذره تقویت کننده استفاده شده است. در مطالعه قبلی محققان، نانو ذرات بودن اثبات شده است [۱۴]. برای ساختن فیلم های نانوکامپوزیتی PCL/nFA با درصدهای وزنی متفاوت و پودر نانوفلورآپاتیت (با ترکیب شیمیایی $(Ca_{10}(PO_4)_6F_2)$) جهت تولید نانو کامپوزیت های PCL/nFA از طریق حل در کلروفرم تهیه شدند. با توجه به شکل (۱) پس از ساخت نمونه استاندارد آزمون کشش طبق استاندارد ASTM-D638، مدول یانگ نمونه های کامپوزیتی با دستگاه SANTAM_STM50 اندازه گیری شد. نرخ سرعت کشش 10 mm/min و انجام آزمون در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شده است. تعداد ۴ آزمون برای هر نمونه انجام شده است و میانگین مقادیر به دست آمده گزارش شده است.



شکل (۱): نمونه آزمایش کشش بر اساس استاندارد ASTM-D638.

۲-۲- روش ها

برای تخمین مدول یانگ ماتریس PCL تقویت شده با ذرات nFA معادله های میکرومکانیکی مختلفی ارائه شده است. روش هایی که به طور عمومی در این باره استفاده می شوند،

به عنوان ماده ماتریس و CNT به عنوان تقویت کننده در مقیاس نانو استفاده کردند. در محاسبات چند مقیاسی، انواع مختلفی از روش های میکرومکانیکی مورد بررسی قرار گرفت و فرمول هالپین-سای به دلیل پیش بینی های واقعی تر انتخاب شد [۱۱]. دنگ و همکارانش^۴ در پژوهش خود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید/هیدروکسی آپاتیت را به صورت تجربی و عددی مورد بررسی قرار دادند. ایشان نشان داد، مدول کششی با بارگذاری برای نانوکامپوزیت های PLA/d-HAP اضافه کردن HAP افزایش می یابد. همچنین برای پیش بینی مدول یانگ مقادیر محاسبه شده بر اساس معادلات هالپین-سای، تطابق بسیار خوبی با نتایج تجربی را نشان می دهند [۱۲]. مؤمنی و همکارانش^۵ در سال ۱۴۰۱ در پژوهش خود داربست های نانو کامپوزیت (PCL/FA) تهیه شده با پرینتر سه بعدی روش مدل سازی لایه نشانی مذاب (FDM) را به صورت تجربی و شبیه سازی بررسی کردند. ایشان در نتایج خود نشان دادند که نتایج تجربی و شبیه سازی آزمون فشار در مقایسه با خواص مکانیکی استخوان فک مناسب است [۱۳].

در این پژوهش نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون/نانوفلورآپاتیت (PCL/FA) تهیه شده و خواص کششی آن مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از نتایج آزمون کشش برای اولین بار برای مواد نانوکامپوزیت PCL/FA مقایسه پیش-بینی روابط تئوری قانون اختلاط اصلاح شده، موری-تاناکا، دیوی، راماکریشنان-آروناچالام هالپین-سای بر روی پلی-کاپرولاکتون خالص و اضافه کردن نانوذرات فلوئورآپاتیت به زمینه با درصدهای (۱۰، ۲۰ و ۳۰٪) انجام شده است. در پایان بهترین تئوری که نزدیک به نتایج تجربی باشد، معرفی خواهد شد.

۲. مواد و روش ها

۲-۱- مواد

در این پژوهش از پلی کاپرولاکتون PCL (PCL800C-Esun) و $(M_w=80000 \text{ g/mol})$ به عنوان ماتریس کامپوزیت و پودر

با توزیع ذرات به صورت تصادفی با توجه به مقالات سایر محققین از معادلات (۳) استفاده شد [۲۰].

(۳)

$$\bar{k} = k_0 + \frac{c_1(k_1 - k_0) * (3k_0 + 4\mu_0)}{3k_0 + 4\mu_0 + 3 * (1 - c_1) * (k_1 - k_0)}$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 + \frac{5c_1\mu_0(\mu_1 - \mu_0) * (3k_0 + 4\mu_0)}{5\mu_0 * (3k_0 + 4\mu_0) + 6 * (1 - c_1) * (\mu_1 - \mu_0) * (k_0 - 2\mu_0)}$$

$$\bar{E} = \frac{9 * \bar{k} * \bar{\mu}}{(3 * \bar{k} + \bar{\mu})}$$

۲-۲-۴- روش دیوی و راماکریشنان - آروناچالام

راماکریشنان و آروناچالام مدلی را برای محاسبه مدول یانگ مواد متخلخل پیشنهاد کردند که از دقت مناسبی برای تخلخل-های کمتر از ۴۰٪ برخوردار است. این مدل حالت خاصی از فرمول بندی ارائه شده برای مواد کامپوزیتی دوفازی نیست و صرفاً برای شبیه سازی مواد متخلخل ارائه شده است. در مطالعه ای که ایمانی و همکارانش برای تخمین مدول یانگ از مدل دیوی و راماکریشنان - آروناچالام برای داربست های متخلخل نانوکامپوزیتی از رابطه (۴) و (۵) ارائه دادند. ایشان در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که مدل دیوی در مقایسه با آزمون تجربی نسبت به سایر مدل های دیگر از نتایج بهتری برخوردار بود.

$$\frac{E_p}{E_s} = 1 - \xi \phi \quad (4)$$

$$\xi = \frac{(1 - \nu)(27 + 15\nu)}{(2(7 - 5\nu))}$$

$$\frac{E_p}{E_s} = \frac{(1 - \phi)^2}{(1 + \chi \phi)} \quad (5)$$

$$\chi = 2 - 3\nu$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون کشش تجربی

نتایج آزمون کشش برای PCL خالص و نانوکامپوزیت های PCL/FA به صورت منحنی تنش- کرنش در شکل (۱) نشان داده شده است. PCL یک ماده پلیمری دارای انعطاف پذیری

قانون اختلاط، مدل های هالپین-سای^۶، موری-تاناکا^۷، دیوی^۸ و راماکریشنان - آروناچالام^۹ هستند. قانون اختلاط یکی از روش های اولیه برای مدلسازی خواص مکانیکی کامپوزیت ها شامل تقویت کننده و ماتریس است؛ اما این تئوری فقط فاز تقویت کننده های هم جهت و پیوسته را در ماتریس در نظر می-گیرد. با توجه به این مسئله قانون اختلاط با استفاده از نظریه کامپوزیت های تقویت شده با نانو ذرات اصلاح شد. نحوه جهت گیری نانوذرات درون ماتریس بر مدول نانوکامپوزیت اثر دارد. جهت گیری نامنظم ذرات درون ماتریس باعث کاهش مدول یانگ می شود [۱۵].

$$E_c = V_f \cdot E_f + E_m \cdot V_m \quad (1)$$

$$E_c = \eta_0 \cdot V_f \cdot E_f + E_m \cdot V_m$$

۲-۲-۲- روش هالپین-سای

معادلات روش هالپین-سای برای مدت طولانی برای پیش-بینی خواص کامپوزیت های تقویت شده با فیبر کوتاه استفاده شده است. این معادلات در ابتدا برای کامپوزیت های فیبر بلند توسعه یافتند [۱۹].

روابط هالپین-سای برای تخمین مدول یانگ مواد مرکب PCL/nFA در پژوهش حاضر به صورت معادله (۲) بیان شده است [۲۰]:

$$\frac{\bar{P}}{P_m} = \frac{1 + \zeta * \eta * \phi}{1 - \eta * \phi}$$

$$\eta = \frac{\frac{p_f}{p_f} - 1}{\frac{p_f}{p_f} + \zeta} \quad (2)$$

$$\zeta = \frac{7 - 5 * v_m}{8 - 10 * v_m}$$

۲-۲-۳- روش موری-تاناکا

روابط موری-تاناکا برای محاسبه مدول یانگ یک ماده مرکب ذره ای با ذرات کروی که به صورت یکنواخت در زمینه توزیع شده اند به صورت زیر بیان شده اند. در تعیین خواص مکانیکی مدول الاستیک کامپوزیت PCL تقویت شده با نانو ذرات nFA

آزمون کشش تجربی نشان داده شده، مدول یانگ نانو کامپوزیت PCL/30nFA به دلیل آگلومره شدن ذرات در ماتریس نسبت به نمونه‌های کامپوزیتی دیگر کاهش پیدا کرده است.

در جداول (۱) و (۲) خواص مکانیکی مواد PCL و نانو کامپوزیت‌های برای تخمین مدول الاستیک PCL/nFA به صورت کامل آمده است.

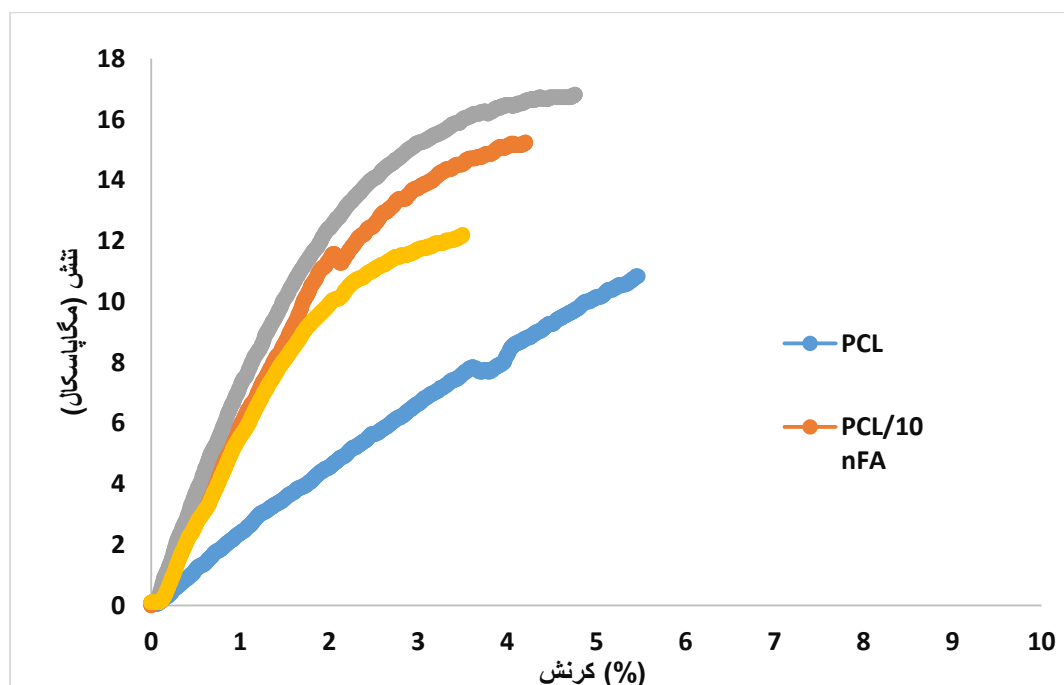
بسیار بالایی می‌باشد. ترکیب کردن PCL با FA باعث ایجاد سه تغییر اصلی در مقایسه با PCL خالص می‌شود: افزایش استحکام تسلیم، کاهش درصد ازدیاد طول و افزایش مدول یانگ که در (جدول ۱) مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج مشاهده شده نمونه-ی PCL/20FA نسبت به بقیه نمونه‌ها از مدول یانگ بهتری برخوردار است. مدول یانگ PCL/20FA نیز نسبت به PCL خالص ۱۷۹ درصد افزایش داشته است. همان‌طور که در نتایج

جدول (۱): خواص مکانیکی مستخرج از نمودار تنش- کرنش برای PCL و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده.

مواد	کسر حجمی فیبر (V_f)	کسر حجمی ماتریس (V_m)	مدول الاستیک ماتریس (GPa)	مدول الاستیک فیبر (GPa)	مدول کامپوزیت تجربی (GPa)	استحکام کششی (GPa)
PCL	-	۱	۰/۲۱۵	-	-	۰/۰۱۲
nFA	۰	-	-	۱۲۰	-	-
PCL/10 nFA	۰/۰۳۱	۰/۹۶۹	-	-	۰/۵۴	۰/۰۱۴
PCL/20 nFA	۰/۰۶۳	۰/۹۳۷	-	-	۰/۶۰	۰/۰۱۶
PCL/30 nFA	۰/۰۹۵	۰/۹۰۵	-	-	۰/۴۸	۰/۰۱۱

جدول (۲): خواص مواد PCL و nFA خالص [۲۱-۲۲].

پارامترها	PCL	nFA
ضریب پواسون ماتریس (ν_m)	۰/۳۸	-
ضریب پواسون فیبر (ν_f)	-	۰/۲۶
دانسیته (ρ) (Kg/cm^3)	۱/۱۴۵	۳/۱۵
مدول برشی (GPa)	۰/۰۷۷	۴۷/۶۱۹



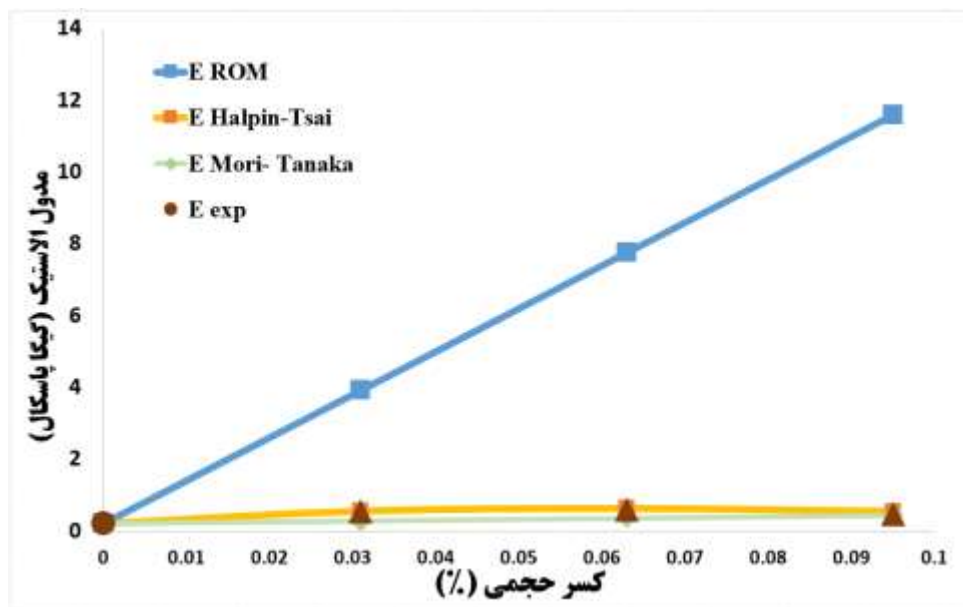
شکل (۱): نمودار تنش-کرنش آزمون کشش بر روی PCL خالص و نانو کامپوزیت آن با درصدهای مختلف FA.

۳-۲- مقایسه نتایج مدل‌های میکرومکانیک برای

محاسبه مدول الاستیک نانوکامپوزیت PCL/nFA

در نمودار شکل (۲) بین نتایج تجربی حاصل از آزمون تجربی

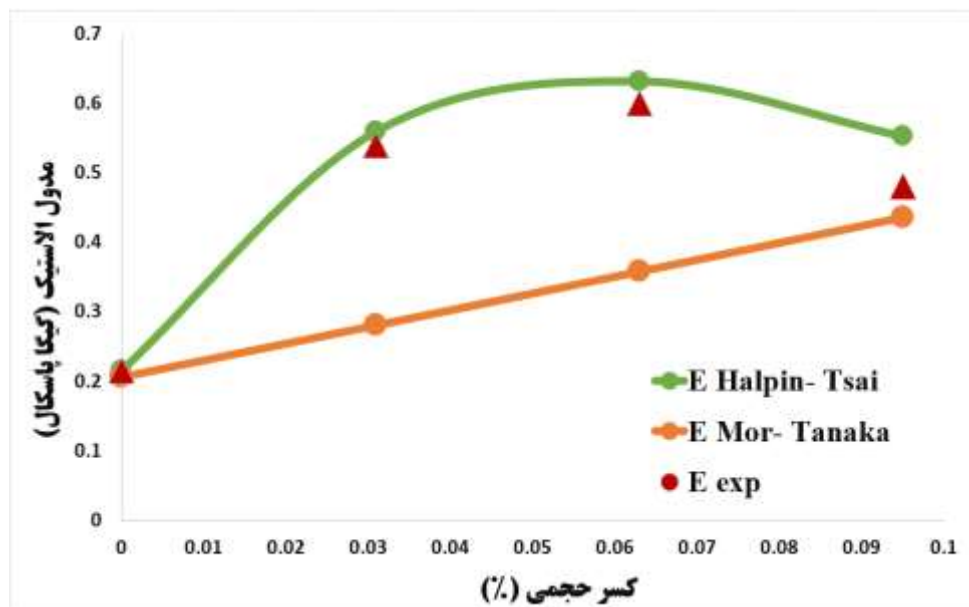
کشش و نتایج حاصل از تخمین مدول ینگ با استفاده از مدل-های قانون اختلاط (ROM)، هالپین-سای و موری-تاناکا با روابط آمده انجام شده است.



شکل (۲): نمودار مقایسه تغییرات مدول الاستیک تجربی برای PCL/nFA با روابط تئوری قانون اختلاط، هالپین-سای و موری تاناکا.

همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود قانون اختلاط اختلاف بسیار زیادی با روابط تجربی و تئوری هالپین-سای و موری-تاناکا دارد. متداول‌ترین راه برای مدلسازی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های شامل تقویت‌کننده و ماتریس، قانون

اختلاط است؛ اما این مدل فقط جهت گیری هم‌جهت و پیوسته فاز تقویت‌کننده را در کامپوزیت در نظر می‌گیرد. در ادامه در نمودار شکل (۳) منحنی قانون اختلاط حذف شده تا تغییرات به‌خوبی قابل مشاهده باشد.



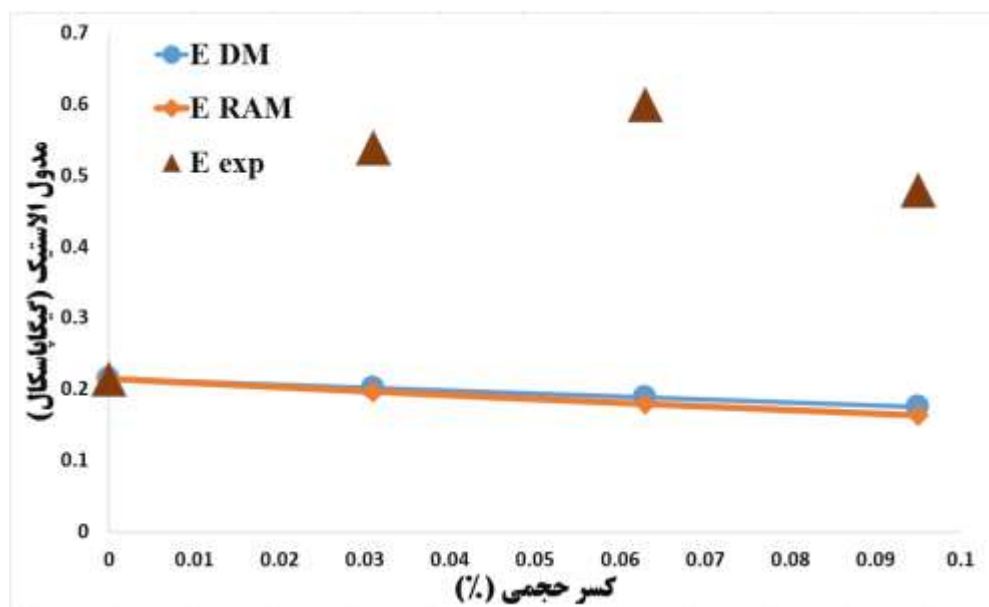
شکل (۳): نمودار مقایسه تغییرات مدول الاستیک تجربی برای PCL/nFA با روابط تئوری هالپین-سای و موری-تاناکا.

پژوهش از دو مدل دیوی و راماکریشنان - آروناچالام با توجه به معادلات (۴ و ۵) استفاده شد [۲۲].

مدل دیوی یک رابطه خطی برای محاسبه مدول یانگ مواد متخلخل پیشنهاد داده است. همچنین راماکریشنان - آروناچالام مدلی را برای محاسبه مدول یانگ مواد متخلخل پیشنهاد کردند که از دقت مناسبی برای تخلخل‌های کمتر از ۴۰٪ برخوردار است. در معادله (۵)، ϕ کسر حجمی، γ ضریب پواسون در نظر گرفته شد. با جایگذاری پارامترهای این پژوهش در معادلات دیوی و راماکریشنان - آروناچالام در مقایسه با نتایج تجربی مدول الاستیک نمودار شکل (۴) به دست آمد.

با توجه به شکل (۳) تغییرات مدول الاستیک تجربی فاصله‌ی نزدیکی با روابط تئوری هالپین-سای دارد. همچنین در نمودار شکل (۳) منحنی تئوری هالپین-سای به خوبی اثر آگلومره شدن را نشان داده است؛ اما منحنی موری-تاناکا به صورت خط صاف می‌باشد که از اعتبار خوبی برخوردار نیست.

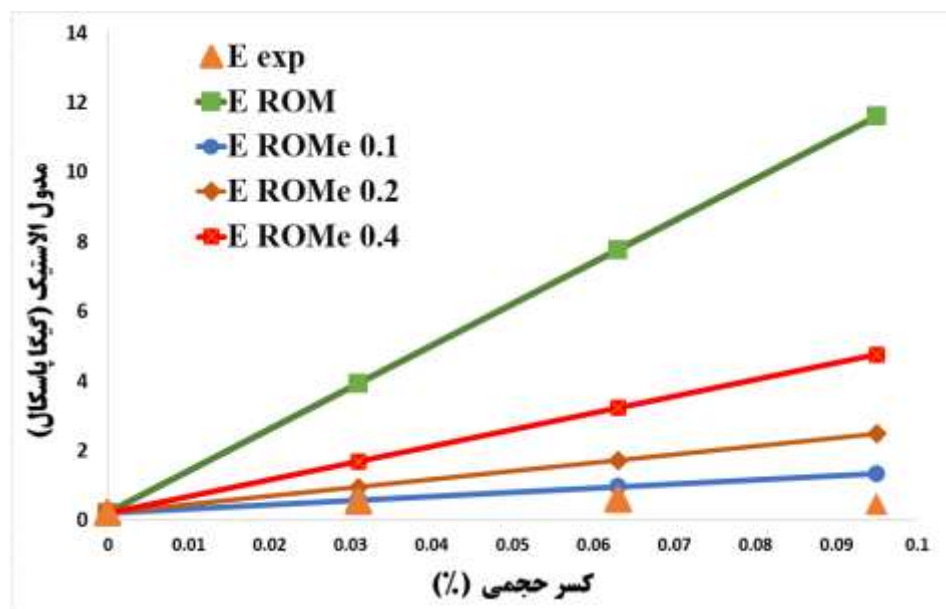
در مقاله‌ای دیگر ایمانی و همکارانش^{۱۱} با استفاده از مدل‌های میکرومکانیکی خواص مکانیکی داربست‌های پلیمری نانو کامپوزیتی را بررسی کردند. در نتایجشان مدل دیوی از بالاترین دقت در مقایسه با نتایج سایر مدل‌ها برخوردار بود. در این



شکل (۴): نمودار مقایسه تغییرات مدول الاستیک تجربی برای PCL/nFA با روابط تئوری دیوی و راماکریشنان - آروناچالام.

نانوذرات در ماتریس به شکل سه بعدی و نامنظم باشد مقدار η_0 برابر با $0/1$ ، $0/2$ و $0/4$ باشد. در نتیجه با جایگزینی در معادله (۱) منحنی‌ها در شکل (۶) نشان داده شده است.

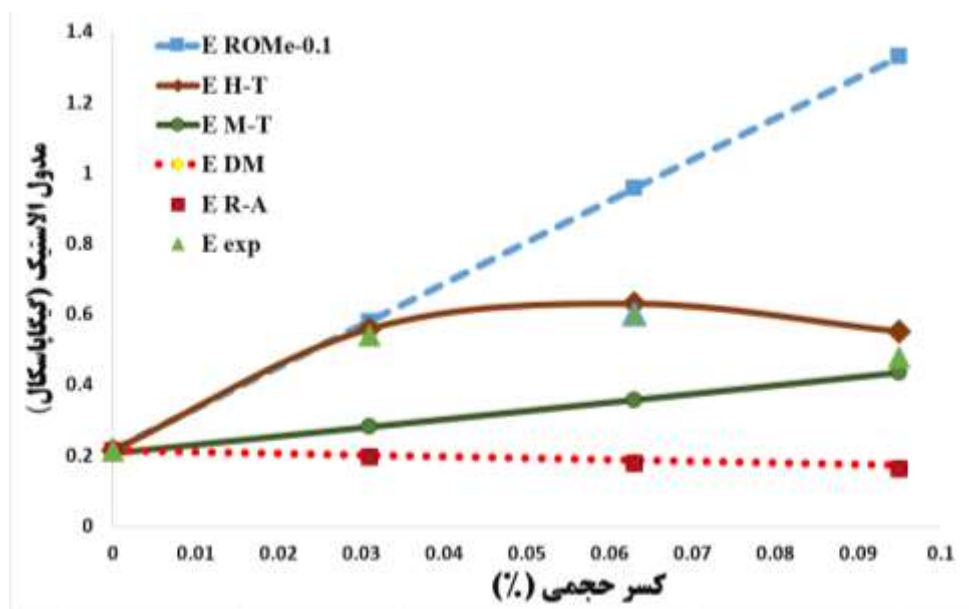
در نمودار شکل (۵) منحنی قانون اختلاط با دیگر تئوری‌ها و نتایج تجربی اختلاف بسیار زیادی داشت. به همین دلیل از تئوری قانون اختلاط اصلاح شده استفاده شد [۲۳]. با استفاده از تحقیقات سایر محققین فرض بر این شد که اگر پراکنش



شکل (۵): نمودار مقایسه تغییرات مدول الاستیک تجربی برای PCL/nFA با روابط تئوری قانون اختلاط اصلاح شده.

دست آمد. نمودار شکل (۶) مقایسه تغییرات مدول الاستیک مدل های قانون اختلاط اصلاح شده، هالپین-سای، موری-تاناکا، دیوی و راماکریشنان - آروناچالام را نشان داده است [۲۴].

با توجه به نمودار شکل (۵) هنگامی که η_0 برابر ۰/۱ بود منحنی به نتایج تجربی بسیار نزدیک بود. در نمونه های PCL خالص و نانوکامپوزیت PCL/10nFA نقاط منحنی بر روی هم قرار گرفت. از طرفی دیگر برای نمونه کامپوزیتی PCL/20nFA اختلاف بین نتایج تجربی و تئوری ۳۶ درصد بود. برای نمونه نانوکامپوزیتی PCL/30nFA اختلاف حدوداً ۶۰ درصد به



شکل (۶): مقایسه تغییرات مدول الاستیک مدل های قانون اختلاط اصلاح شده، هالپین-سای، موری-تاناکا، دیوی و راماکریشنان - آروناچالام.

درصد وزنی کاهش پیدا کرده است. میزان درصد اختلاف بین نتایج تجربی و هالپین-سای حدوداً ۱۲ درصد به دست آمد. پیش بینی روابط موری-تاناکا نشان داد که نمودار از نمونه خالص تا نمونه نانو کامپوزیتی ۳۰ درصد وزنی به سمت بالا به صورت خط صاف حرکت کرده است. میزان درصد اختلاف بین نتایج تجربی و موری-تاناکا حدوداً ۴۵ درصد بود. در پیش بینی روابط دیوی و راماکریشنان-آروناچالام هر دو منحنی نتایجشان بسیار نزدیک بود ولی تفاوتی که با دیگر روابط داشت خط منحنی به سمت پایین حرکت کرده و اختلاف بسیاری با نتایج تجربی و مدل های دیگر داشت. نتایج این دو مدل میزان اختلافشان با نتایج تجربی حدوداً ۶۵ درصد می باشد [۲۵-۲۶].

همان گونه که در مدل های قانون اختلاط، دیوی، راماکریشنان-آروناچالام، هالپین-سای و موری تاناکا نشان داده شده است پیش بینی مدول الاستیک نانوکامپوزیت PCL/nFA تابع درصد حجمی پرکننده است. نتایج تجربی نشان دادند که مدول الاستیک در ۲۰ درصد کسر وزنی بیشترین مقدار را دارد. پیش بینی روابط قانون اختلاط اصلاح شده نشان داد که نمودار از نمونه خالص به صورت خط صاف به سمت بالا حرکت کرده است. در این روش نمونه خالص و ۱۰ درصد وزنی بسیار به نتایج تجربی نزدیک است ولی در نمونه ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی اختلاف بین نتایج حدوداً ۳۵ درصد بود. پیش بینی روابط مدل هالپین-سای نشان داد که منحنی مدول الاستیک تا نانو کامپوزیت با ۲۰ درصد وزنی افزایش یافته و سپس برای ۳۰

with carbon nanotubes", International Journal of Mechanical Sciences, vol. 107, pp. 69-79, 2016.

[4] C. Liang, H. Qiu, Y. Zhang, Y. Liu & J. Gu, "External field-assisted techniques for polymer matrix composites with electromagnetic interference shielding: a review", Science Bulletin, vol. 68, no. 17, pp. 1938-1953, 2023.

[5] X. Gao, G. Jiang, L. Ruan, Y. Sun, K. E. Yunusov, Y. Jing, & S. O. Solomevich, "Electrospun porcine acellular dermal matrix and polycaprolactone composite nanofibrous scaffolds for accelerating wound healing," Fibers and Polymers, vol. 24, no. 2, pp. 589-601, 2023.

[7] K. M. Superb & P. V. Sabeel, "Polyhydroxyalkanoate (PHA)/Inorganic Phase Composites for Tissue Engineering Applications", Biomacromolecules, vol. 7, no. 8, pp. 1-10, 2006.

[8] P. Ajayan, O. Stéphan, C. Colliex & D. Trauth, "Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite", Science, vol. 265, pp. 1212-1214, 1994.

[9] M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli & R. S. Ruoff, "Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and Their Mechanical Properties", Physics Review, vol. 84, pp. 5552-5555, 2000.

[10] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly & R. S. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load", Science, vol. 287, no. 5453, pp. 637-640, 2000.

[11] F. Aghadavoudi, H. Golestanian & Y. Tadi Beni, "Investigating the effects of CNT aspect ratio and agglomeration on elastic constants of crosslinked polymer nanocomposite using multiscale modeling", Polymer Composites, vol. 39, no.12, pp.4513-4523, 2018.

[12] X. Deng, J. Hao, C. Wang., "Preparation and mechanical properties of nanocomposites of poly (D, L-lactide) with Ca-deficient hydroxyapatite nanocrystals", Biomaterials, vol.22, no.21, pp. 2867-2873, 2001.

[13] M. Momeni, K. Amini, A. Heidari & M. Khodaei, "Three-Dimensional Printing of a Polycaprolactone-Fluorapatite Nanocomposite Scaffold and Simulation of Its Mechanical Properties", Journal of Isfahan Dental School, vol.18, no. 4, 2022.

با توجه به نتایج به دست آمده از معادلات مدل های قانون اختلاط، دیوی، راماکریشن-آروناچالام، هالپین-سای و موری-تاناکا نشان داد، مدل هالپین-سای بسیار نتایج نزدیکی با نتایج تجربی داشت. پس می توان گفت که برای پیش بینی بین نتایج مدول الاستیک بهترین رابطه مدل هالپین-سای می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون/نانوفلوئورآپاتیت تهیه گردید و خواص کششی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش کشش نشان داد که در بین نمونه های نانوکامپوزیتی، نمونه حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد کسر وزنی نانوفلوئورآپاتیت نسبت به بقیه نمونه ها مدول یانگ بالاتری داشتند. مقایسه پیش بینی روابط تئوری قانون اختلاط اصلاح شده و موری-تاناکا نشان دادند که منحنی از نمونه خالص به صورت خط صاف با اضافه شدن نانوذرات به ماتریس با درصد های (۱۰، ۲۰ و ۳۰٪) به سمت بالا حرکت کرده است؛ اما مدل های دیوی، راماکریشن-آروناچالام به صورت خط صاف به سمت پایین حرکت کرده است. منحنی هالپین-سای برخلاف دیگر تئوری ها همانند نتایج تجربی به صورت کمان شکل بود. مقایسه روابط تئوری پیش بینی مدول الاستیک با نتایج تجربی نشان داد که مدل هالپین-سای با اختلاف ۱۳ درصدی نزدیک ترین نتایج را دارد. پس می تواند گزینه ی خوبی برای پیش بینی مدول الاستیک نانو کامپوزیت PCL/nFA باشد.

۱۰- منابع

[1] H. Dodiuk, ed., "Handbook of thermoset plastics", William Andrew, 2021.

[2] A. Trofimov, B. Drach & I. Sevostianov, "Effective elastic properties of composites with particles of polyhedral shapes", International Journal of Solids and Structures, vol. 120, pp. 157-170, 2017.

[3] M. Nasihatgozar, V. Daghigh, M. Eskandari, K. Nikbin & A. Simoneau, "Buckling analysis of piezoelectric cylindrical composite panels reinforced

polycaprolactone-hydroxyapatite porous scaffolds created by porogen-based solid freeform fabrication method", Journal of applied biomaterials & functional materials, vol. 12, no. 3, pp. 145-154, 2014.

[23] A. R. Ghasemi, M. M. Mohamadi & Moradi, "MInvestigation of mechanical and thermal properties of polymer composite reinforced by multi walled carbon Nanotube for reduction of residual stress", Iranian Journal of polymer science and technology, vol. 27, no. 3, pp. 213-230, 2014.

[24] M. Neghabi & M. Safarabadi, "Investigating effect of Nano-additives orientations on buckling strength of polymeric Nanocomposite plates reinforced by CNT and Nanoclay", Journal of Science and Technology of Composites, vol. 8, no. 2, pp. 1590-1602, 2021.

[25] S. M. Imani, S. M. Rabiee, A. Moazami Goudarzi & M. Dardel, "Investigation of the mechanical properties of the porous scaffolds used in bone tissue engineering by means of micromechanical modeling", Modares Mechanical Engineering, vol. 17, no. 9, pp. 397-408, 2017.

[۲۶] ت. احمدی، ا. منشی، و. ا. مرتضوی، م. ح. فتحی و ب. هاشمی بنی، "ساخت و مشخصه‌یابی غشای پلی کاپرولاکتون فومارات-ژلاتین الکترورسی شده برای کاربرد بازسازی هدایت شده بافت پریدنتال"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۳، شماره ۹، صفحه ۷۹-۹۲، ۱۳۹۴.

۶- پی‌نوشت

- [1] Ajayan et al
- [2] Yu et al
- [3] Aghadavoudi et al
- [4] Deng et al
- [5] Momeni et al
- [6] Halpin-Tsai
- [7] Mori-Tanaka
- [8] Dewey Model (DM)
- [9] Ramakrishnan and Arunachalam Model (RAM)
- [10] Rule of Mixture
- [11] Imani et al

[14] M. Momeni, K. Amini, A. Heidari & M. Khodaei, "Evaluation the properties of polycaprolactone/fluorapatite nano-biocomposite", Journal of Bionic Engineering, vol. 19, no. 1, pp. 179-187, 2022.

[15] G. Kalaprasad, K. Joseph, S. Thomas & C. Pavithran, "Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites", Journal of materials science, vol. 32, pp. 4261-4267, 1997.

[16] S. Rana, R. Alagirusamy & M. Joshi, "Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical", electrical and thermal properties," Composites part a: applied science and manufacturing, vol. 42, no. 5, pp. 439-445, 2011.

[17] G. Kalaprasad, K. Joseph, S. Thomas & C. Pavithran, "Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites", Journal of materials science, vol. 32, pp. 4261-4267, 1997.

[18] F. Vilaseca, A. Valadez-Gonzalez, P. J. Herrera-Franco, M. A. Pelach, J. P. Lopez & P. Mutje, "Biocomposites from Abaca Strands and Polypropylene. Part I: Evaluation of the Tensile Properties", Bioresource Technol, vol. 101, pp. 387-395, 2010.

[19] C. L. Tucker III & E. Liang, "Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation", Composites science and technology, vol. 59, no. 5, pp. 655-671, 1999.

[۲۰] م. ر. دشت‌بیاض و ح. شاهر جیبیان، "تهیه و بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی-آلومینا"، مجله علمی-پژوهشی نانو مواد، سال ۶، شماره ۱۷، صفحه ۱۹-۳۲، ۱۳۹۳.

[21] J. B. Bates, "Fourier transform spectroscopy", Computers & Mathematics with Applications, vol. 4, no. 2, pp. 73-84, 1978.

[22] L. Lu, Q. Zhang, D. M. Wootton, R. Chiou, D. Li, B. Lu & J. Zhou, "Mechanical study of