



مواد و فناوری های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

شاپا چاپی: ۲۷۸۳-۰۸۱۰
شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۰۸۲۹

دوره ۱۲، شماره ۱، بهار ۱۴۰۲

- ۱-۱۵ تأثیر روش سنتز شیشه زیست فعال بر جریان یابی و پایداری ساختاری خمیرهای تزریق پذیر تهیه شده از آن
شکوفه برهان، جواد اسماعیل زاده
- ۱۷-۲۸ کارایی شبه خازنی الکتروود بدون چسب هیدروکسید نیکل تهیه شده به روش رسوب نشانی شیمیایی لایه به لایه بر سطح فوم نیکل
مهدی کزازی، جواد رحیمی جوتقانی، مهدی دلشاد چرمهینی
- ۲۹-۴۲ خواص ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ آماده شده به روش فرایند احیای نفوذی
قادر احمد پور، فرزاد نصیر پوری، محمد جواد اشراقی، آکسی آگنو، الکساندر سامارداک
- ۴۳-۵۶ تأثیر جهت برس کاری و عملیات بازپخت بر ریزساختار و استحکام حاصل از فرایند اتصال نورد تجمعی آلیاژ آلومینیم AA6061
بهمن میرزاخانی، علیرضا نجسته عباسی، سعید شبستری
- ۵۷-۶۹ تأثیر افزودن کاربید تنگستن بر مقاومت به سایش کامپوزیت های مولایت-کاربید تنگستن سینتر شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه ای
حسین رجایی، میلاد بهامیریان، ایمان مباشر پور، محمد ذاکری، محمد فرویزی
- ۷۱-۸۶ شبیه سازی لایه نشانی الکتروفوریتیکی نانوذرات سرامیکی با استفاده از مدل ذره ای اصلاح شده - بررسی اثر پتانسیل سطحی ذرات
ستاره دودانگه، رضا ریاحی فر، بابک رئیسی، مازیار صهبا یغمایی، امیرالحاجی

نشریه مواد و فناوری های پیشرفته

مدیر مسئول

حمید امیدوار

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

سر دبیر

سعید حصارکی

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

مدیر اجرایی

علیرضا کلاهی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

هیئت تحریریه

محمدرضا اکبرپور آرباطان، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران	احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
علی اصغر بهنام قادر، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	سید فرشید کاشانی بزرگ، دانشگاه تهران، تهران، ایران
محمد پازوکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	محسن کاظمی نژاد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
عباس چرخچی، دانشگاه ملی هنرها و صنایع دستی، پاریس، فرانسه	مرتضی مرادی البرزی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
سعید حصارکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	صاحبعلی منافی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران
علی زمانیان، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	نادر نطاقتی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
منصور سلطانی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران	محمدرضا نورانی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه...، تهران، ایران

عضو مشورتی هیئت تحریریه

فاطمه سادات ترک نیک

کارشناس نشریه

مریم فولادیان

ویراستار ادبی

مژگان صفری، زهره خرمایی

ویراستار انگلیسی

مریم سبزواری

صفحه آرا

فاطمه حاجی زاده

گروه اجرایی

وحید حاج عبدالعلی بزاز، اسماعیل پولادی، روح... چالویی

رد مسئولیت

مسئولیت صحت و سقم داده ها و نتیجه گیری های مقالات منتشر شده در نشریه مواد و فناوری های پیشرفته بر عهده نویسندگان مقالات است. نقل از این نشریه با ذکر مأخذ بلامانع است. استفاده از جداول، نمودارها و تصاویر، مستلزم کسب مجوز از نویسندگان است.

نشریه مواد و فناوری های پیشرفته (شاپا چاپی: ۰۸۱۰-۲۷۸۳) (شاپای الکترونیکی: ۰۸۲۹-۲۷۸۳)

پایگاه وب: www.jamt.ir، پست الکترونیکی: office@jamt.ir و office@jem.ir

شماره تماس: ۰۹-۳۶۲۸۰۰۴۰ (۰۲۶) داخلی ۳۸۱، دورنگار: ۰۲۶(۳۶۲۸۰۱۸۸)

پژوهشگاه مواد و انرژی

فهرست

- ۱-۱۵ تأثیر روش سنتز شیشه زیست‌فعال بر جریان‌یابی و پایداری ساختاری خمیرهای
تذریق‌پذیر تهیه شده از آن
شکوفه برهان، جواد اسماعیل‌زاده
- ۱۷-۲۸ کارایی شبه‌خازنی الکتروود بدون چسب هیدروکسید نیکل تهیه شده به روش رسوب
نشانی شیمیایی لایه‌به‌لایه بر سطح فوم نیکل
مهدی کزازی، جواد رحیمی جوتقانی، مهدی دلشاد چرمهینی
- ۲۹-۴۲ خواص ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ آماده‌شده به
روش فرایند احیای نفوذی
قادر احمدپور، فرزاد نصیرپوری، محمد جواد اشراقی، الکسی آگنوف، الکساندر سامارداک
- ۴۳-۵۶ تأثیر جهت برس‌کاری و عملیات بازپخت بر ریزساختار و استحکام حاصل از فرایند
اتصال نورد تجمعی آلیاژ آلومینیم AA6061
بهمن میرزاخلانی، علیرضا خجسته عباسی، سعید شبستری
- ۵۷-۶۹ تأثیر افزودن کاربید تنگستن بر مقاومت به سایش کامپوزیت‌های مولایت-کاربید
تنگستن سینترشده به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای
حسین رجایی، میلاد بهامیریان، ایمان مباشرپور، محمد ذاکری، محمد فرویزی
- ۷۱-۸۶ شبیه‌سازی لایه‌نشانی الکتروفورتیکی نانوذرات سرامیکی با استفاده از مدل ذره‌ای
اصلاح‌شده - بررسی اثر پتانسیل سطحی ذرات
ستاره دودانگه، رضا ریاحی‌فر، بابک رئیسی، مازیار صهبا یغمایی، امیرالحاجی



Original Research Article - Extended Abstract

The Effect of Bioactive Glass Synthesis Method on the Flowability and Structural Stability of the Injectable Pastes Prepared from It

Shokoufeh Borhan ^{1*}, Javad Esmaeilzadeh ²¹ Assistant Professor, Department of Materials, Chemical and Polymer Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Qazvin, Iran² Assistant Professor, Department of Materials and Chemical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan, Iran*Corresponding Author's Email: shkfborhan@bzte.ac.ir (Sh. Borhan)**Paper History:**

Received: 2022-12-19

Revised in revised form: 2023-01-18

Scientific Accepted: 2023-01-29

Keywords:Bioactive Glass,
Melting Method,
Sol-Gel,
Rheology,
Wash-Out

Abstract The present project primarily aims to investigate the effect of synthesis method of the bioactive glass powder on the flowability and structural stability of the pastes from it. In this study, 45S5 bioactive glass was synthesized by melting and sol-gel methods. The rheological properties, injectability, washout resistance, and behavior of calcium phosphate deposition formation in the simulated body solution after 21 days were investigated using UV-visible spectroscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, and scanning electron microscopy. Finally, the cytotoxicity test was carried out, and its dependence on the concentration of the ions released from different pastes was evaluated. The bioactive glass powder prepared through the melting method was non-porous with a specific surface area of about $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ while the powder prepared by the sol-gel method was porous with a specific surface area of about $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The values of the yield stress, viscosity, and thixotropy in the paste prepared by the sol-gel glass were higher than those of the sample prepared by melting method, and the injection force increased by about five times. Use of sol-gel glass led to the formation of pastes with lower washing resistance and for this reason, the dissolution and release rate of the ions from the paste containing sol-gel glass was higher than those of the same sample with molten glass. Increasing the specific surface area of the powder led to faster formation of the apatite layer on the surface of the samples; however, the rate of cell proliferation decreased due to the high concentration of ions in the environment.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.376241.1259>URL: https://www.jamt.ir/article_166008.html

1. INTRODUCTION

With the development of non-invasive surgeries, the need for injectable materials has been increasingly felt in recent years. Injectable pastes are used in the cases where accessibility to the defect is limited or made possible through a narrow path. In case the damaged area is irregular in shape, the injectable pastes are required for accurately replacement [1].

In the previous research [2], the composite paste consists of bioactive glass and polycaprolactone microspheres as the drug carriers that was introduced as a successful injectable system. Considering that different glass synthesis methods affect the physical characteristics, this research aims to investigate and compare the flow properties, structural stability, and bioactivity of the pastes prepared from bioactive glasses based on the melting and sol-gel methods. So far, the effect of different parameters such as type and concentration of the liquid phase, particle size of solid phase, solid-to-liquid ratio, chemical composition, and additives on the properties of injectable pastes has been investigated. In this research, the effect of the synthesis method of bioactive glass powder on the stability and injectability of the resulting paste will be studied.

Bioactive glass 45S5 with the chemical composition of 45 wt % SiO_2 , 24.5 wt % CaO , 24.5 wt % Na_2O and 6 wt % P_2O_5 was prepared through melting (M-BG) and sol-gel (S-BG) methods. The morphology of the glass particles was studied using a scanning electron microscope. The specific surface area of the powder was measured through the absorption and desorption curves of nitrogen gas through the BET method at the temperature of 77 K. Then, 60 wt % of bioactive glass powder (M-BG or S-BG) and 40 wt % of PCL microspheres were mixed with 4 % w/v sodium alginate aqueous solution at the fixed solid-to-liquid ratio of 2.5 g/m to prepare an injectable paste.

The rheological properties of the pastes were investigated in the static state using MC-R300 Anton Paar rheometer with parallel flat plates at room temperature. The required force for injection was generated by a mechanical test device (SANTAM STM-20). In vitro assessments were done to check the stability of the paste in Simulated Body Fluids (SBF), and the ability of the apatite formation was investigated based on the XRD, FTIR, and SEM analyses. The amount of sodium alginate released from the composites was measured using a UV-visible spectrometer (PerkinElmer Lambda25 Us). Variations in the concentration of Ca and Si elements in the SBF solution were measured during 21 days using inductively

2. MATERIALS AND METHODS

Please cite this article as: Borhan, Sh., Esmaeilzadeh, J., "The effect of bioactive glass synthesis method on the flowability and structural stability of the injectable pastes prepared from it", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 1, (2023), 1-15. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.376241.1259>).



coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES ARL 3410).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Melt-derived bioactive glass powder was non-porous with a specific surface area of $3.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ while the porous sol-gel bioactive glass powder was reported to be porous with a specific surface area of $11.908 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Both pastes exhibit thixotropy behavior and the amount of thixotropy can be estimated considering the hysteresis loop area. The paste prepared from the sol-gel glass (S-BG) has larger area than that prepared through the melting method (M-BG). Here, the viscosity decreases with an increase in the shear rate; for this reason, the pastes exhibit shear thinning behavior. The viscosity and yield stress values of S-BG are higher than those of M-BG mainly because the porosity affects the permeability of the powder, which is a measure of the plasticity of the paste. The required force to inject the S-BG paste is quite high (about 206 N), which is unreasonable for surgeries, while only 93 % of the paste can be injected. Upon using the melt-derived glass, the injection force will be reduced by 45 N that facilitates the injection of all the paste.

Structural disintegration occurs in the S-BG paste over time, and the particles of the paste have been separated, however, it did not happen in M-BG paste. The amount of the released sodium alginate from the S-BG paste is more than that in M-BG paste. Since the washout resistance of these pastes depends on the presence of the sodium alginate phase, which acts as a carrier in the composite composition, the lower stability of the S-BG paste can be attributed to the faster removal of sodium alginate phase.

The results of the ICP test indicated that the release amount of calcium ion into the environment is higher in S-BG paste than that in others. The difference in the release rate depends on the physical properties of the powders, higher specific surface area, and higher dissolution rate. As a result, calcium phosphate

precipitation and apatite crystallization happen faster on the surface of the paste containing sol-gel bioactive glass. Consequently, a layer with a spherical morphology consisting of nano-sized crystallites can be detected in the SEM images that can be attributed to hydroxyapatite.

The rate of cell proliferation in the vicinity of the S-BG is lower than the cell growth in the vicinity of the M-BG sample, given the essential role of the Ca and Si ions in the proliferation of bone cells and their limited concentration in the culture medium.

4. CONCLUSION

In the present research, the sol-gel glass powder proved to be more porous with a higher specific surface area than the melt-derived glass; hence, their resulting paste was characterized by higher yield stress, viscosity, and injection force than its counterpart. The paste prepared through the sol-gel glass had a higher degradation rate and less structural stability due to the fast release of sodium alginate and ions; however, its apatite formation ability is better than that of the paste containing melt-derived glass.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank the officials of the Biomaterials Laboratory of the Materials and Energy Research Center for providing the necessary equipment to conduct this research.

REFERENCES

1. Chen, F., Liu, C., Wei, J., Chen, X., Zhao, Z., Gao, Y., "Preparation and characterization of injectable calcium phosphate cement paste modified by polyethylene glycol-6000", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 125, (2011) 818–824. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.050>
2. Borhan, Sh., Hesarakhi, S., Behnamghader, A. A., Ghasemi, E., "Rheological evaluations and in vitro studies of injectable bioactive glass–polycaprolactone–sodium alginate composites", *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, Vol. 27, (2016), 137-152. <https://doi.org/10.1007/s10856-016-5745-y>



مقاله کامل پژوهشی

تأثیر روش سنتز شیشه زیست فعال بر جریان یابی و پایداری ساختاری خمیرهای تزریق پذیر تهیه شده از آن

شکوفه برهان^{۱*}، جواد اسماعیل زاده^۲

^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، شیمی و پلیمر، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، بوئین زهرا، قزوین، ایران
^۲ استادیار، دانشکده مهندسی مواد و شیمی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۹/۲۸

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۱۰/۲۸

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۱/۰۹

کلیدواژه‌ها:

شیشه زیست فعال،

روش ذوبی،

سل-ژل،

رئولوژی،

آبشویی

چکیده هدف از این پروژه، بررسی اثر روش سنتز پودر شیشه زیست فعال بر خصوصیات جریان یابی و پایداری ساختاری خمیرهای تهیه شده از آن می باشد. سنتز شیشه زیست فعال 45S5 به روش ذوبی و سل-ژل صورت گرفت. خصوصیات رئولوژیکی، تزریق پذیری، مقاومت به آبشویی و رفتار تشکیل رسوب کلسیم فسفاتی در محیط شبیه سازی شده بدن بعد از ۲۱ روز، با بهره گیری از روش های طیفسنجی جذب نوری، طیفسنجی گسیل اتمی و برانگیختگی به کمک پلاسما و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت آزمون سمیت سلولی و بررسی وابستگی آن به غلظت یون های رهایش یافته از خمیرهای مختلف انجام شد. پودر شیشه زیست فعال تهیه شده به روش ذوبی، غیرمتخلخل با اندازه سطح ویژه حدود ۳ مترمربع بر گرم بود؛ در صورتی که پودر تهیه شده به روش سل-ژل، متخلخل و اندازه سطح ویژه آن، حدود ۱۲ مترمربع بر گرم بود. در خمیر تهیه شده با شیشه سل-ژل مقدار تنش تسلیم، ویسکوزیته و تیکسوتروپی نسبت به نمونه تهیه شده به روش ذوبی بیشتر بود، همچنین نیروی تزریق حدود ۵ برابر افزایش یافت. استفاده از شیشه سل-ژل منجر به تشکیل خمیرهایی با مقاومت آبشویی کمتر شد؛ به طوری که سرعت انحلال و رهایش یون ها از خمیر حاوی شیشه سل-ژل بیشتر از نمونه مشابه با شیشه ذوبی بود. افزایش سطح ویژه پودر منجر به تشکیل سریع تر لایه آپاتیتی روی سطح نمونه ها شد؛ اما میزان تکثیر سلولی به دلیل بالا بودن غلظت یون ها در محیط، کاهش یافت.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.376241.1259> URL: https://www.jamt.ir/article_166008.html

۱- مقدمه

هنگام استفاده باید محل عیب را با شکل کاشتنه منطبق کند یا بافت اطراف را برای رسیدن به شکل مطلوب تخریب نماید. این امر موجب اتلاف استخوان سالم بیمار، آسیب بافت اطراف و طولانی شدن زمان جراحی می شود [۲].

با توسعه روش های غیرهجومی مانند جراحی های زیرپوستی، مواد تزریق پذیر مورد نیاز خواهند بود. کاربرد خمیرهای تزریق پذیر در مواردی است که دسترسی به محل عیب محدود است و یا از طریق یک مسیر باریک، امکان پذیر است. همچنین در مواردی که نیاز به جایگزینی دقیق خمیر در محل

سرامیک های کلسیم فسفاتی معمولاً به عنوان مواد ترمیمی استخوان شناخته شده اند و به شکل بلوک یا گرانول استفاده می شوند. متأسفانه کاربردهای بالینی این مواد با مشکلاتی مواجه است. پر کردن کامل عيوب استخوانی با بلوک های سرامیکی امکان پذیر نیست، همچنین مواد گرانول پس از کاشت به بافت اطراف حرکت می کنند [۱]. بزرگ ترین عیب کاشتنه های^۱ ارتوپدی نیز شکل ازپیش تعیین شده آنهاست، ازاین رو، جراح

¹ Implants

*عهده دار مکاتبات: شکوفه برهان

نشانی: ایران، قزوین، بوئین زهرا، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، گروه مهندسی مواد، شیمی و پلیمر، تلفن: ۰۹۱۲۷۸۴۷۱۲۶، دورنگار: -

پیامنگار: shkfborhan@bzte.ac.ir

آسیب دیده باشد، از خمیرهای تزریق پذیر استفاده می شود. بر طبق گزارش ها، تزریق مواد استخوانی به روش های غیرمخرب برای درمان شکستگی مهره های ستون فقرات کاربردهای بالینی دارد [۳]. مواد تزریق پذیر استخوانی باید تمام ویژگی های عمومی بیومواد قابل استفاده در بدن را داشته باشند. از جمله: عدم سمیت، زیست فعالی و قابلیت تشکیل پیوند با استخوان، قابلیت تحریک به استخوان سازی، زیست تخریب پذیری در زمان مناسب و قابلیت تحمل بار در مناطقی از بدن که تحت فشار قرار می گیرند. علاوه بر این ویژگی ها، در روش های غیرمخرب جراحی، به یک خمیری نیاز است که بتوان به راحتی با آن کار کرد. قابلیت تزریق بالا، ویسکوزیته مناسب و پایداری قابل قبول نیز از ویژگی های مورد نیاز است [۴].

ویژگی عمده ای که شیشه های زیست فعال^۱ (BG) را از سایر سرامیک های زیست فعال متمایز می کند، سرعت بالای واکنش سطحی است که منجر به اتصال مستقیم به استخوان از طریق تشکیل هیدروکسی آپاتیت^۲ (HA) بر سطح کاشتنه می شود [۵]. همچنین این شیشه ها به دلیل رهایش یون سیلیسیم (Si) که باعث بهبود فعالیت آکالین فسفاتاز و فرایندهای استخوان سازی می شود، نسبت به کلسیم فسفات هایی مانند هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات ارجحیت دارند [۶]. شیشه های زیست فعال در سیستم SiO_2 , CaO , Na_2O , P_2O_5 رفتار زیستی^۳ بهتری دارند؛ زیرا یون های سدیم، واکنش های تعویض یونی بین سطح شیشه و مایعات بدن را سرعت می بخشند و باعث رسوب سریع تر ترکیبات کلسیم فسفاتی بر سطح شیشه می شوند [۷].

تاکنون تلاش های زیادی برای ترکیب شیشه های زیست فعال با پلیمرهای زیست تخریب پذیر به منظور ایجاد داربستی با زیست سازگاری عالی، زیست فعالی و زیست تخریب پذیری صورت گرفته است. استخوان طبیعی از یک فاز آلی مانند کلاژن و یک فاز معدنی شبیه به هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده است. بنابراین کامپوزیت های سرامیک-پلیمر جایگزین های مناسبی برای بازسازی استخوان هستند؛ به شرطی که استحکام مکانیکی مناسب و زیست فعالی خوبی داشته باشند. پلیمرهای سنتزی مختلفی مانند پلی لاکتیک اسید، پلی کاپرولاکتون، پلی لاکتیدوگلیکولید و کوپلیمرهای آنها به دلیل

زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری در کاربردهای ترمیم استخوان استفاده می شوند [۷]. در این میان، پلی کاپرولاکتون یک پلی استر نیمه بلورین است که حین تخریب محیط اسیدی ایجاد نمی کند [۸]. علاوه بر این، این پلیمر به دلیل زیست سازگاری بالا، سرعت تخریب پایین، انعطاف پذیری و چقرمگی بالا گزینه مناسبی برای کاربردهای طولانی مدت می باشد [۹]. با این حال، زیست فعالی ضعیف و طبیعت آب گریز پلی کاپرولاکتون کاربرد آن را به تنهایی در ترمیم استخوان محدود کرده است. ترکیب این پلیمر با یک فاز غیر آلی زیست فعال شبیه به بخش معدنی استخوان مانند هیدروکسی آپاتیت، تری کلسیم فسفات و یا شیشه زیست فعال راه حل مناسبی برای غلبه بر این نقطه ضعف است. ضمن این که از این طریق، تردی مواد سرامیکی کاهش می یابد؛ زیرا پلی کاپرولاکتون خصوصیت الاستیک به مواد می دهد [۱۰]. پلی کاپرولاکتون تأییدیه سازمان غذا و دارو را دارد و برای رهایش کنترل شده دارو در فرمول بندی های مختلف به کار می رود؛ زیرا با طیف وسیعی از داروها سازگار است. میکرو یا نانوکرات معمول ترین شکل برای کپسوله کردن دارو است، زیرا کرات نسبت به سایر شکل ها پایدارتر بوده، به دلیل سطح ویژه بالا، قابلیت حمل مقدار بیشتری دارو را داشته و سرعت رهایش از آن قابل کنترل است [۱۱ و ۱۲].

علاوه بر ترکیب شیشه، روش سنتز آن نیز بر ویژگی های محصول نهایی تأثیرگذار است. شیشه های زیست فعال معمولاً به دو روش ذوبی و یا سل-ژل تهیه می شوند. در روش ذوبی، شیشه از ذوب ترکیبات اکسیدی در دماهای بالا تهیه می شود؛ اما در روش سل-ژل محلول حاوی پیش ماده های اولیه تحت واکنش های بسپارش^۴ در دمای اتاق تشکیل یک ژل می دهد. ژل ها شبکه های پلیمری هستند که قابلیت نگهداری مقدار زیادی حلال را در ساختمان خود دارند. این شبکه از سیلیکاهایی با پیوند کووالانسی تشکیل شده که در نهایت، حلال موجود در آن خشک شده و برای مثال در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده می شود تا به شیشه تبدیل شود. شیشه های زیست فعال تهیه شده به روش سل-ژل سطح ویژه بالاتری نسبت به انواع تهیه شده به روش معمول ذوبی دارند که منجر به بهبود فعالیت سلولی، رسوب سریع تر هیدروکسی آپاتیت و پیوند با بافت

³ Biological

⁴ Polymerization

¹ Bioactive Glass

² Hydroxyapatite

۲-۲- سنتز و مشخصه‌یابی شیشه‌ها

شیشه زیست‌فعال 45S5 با ترکیب شیمیایی SiO_2 ۴۵٪، CaO ۲۴.۵٪، Na_2O ۲۴.۵٪ و P_2O_5 ۶٪ (درصد وزنی) به دو روش ذوبی و سل-ژل تهیه شد. در روش ذوبی براساس روش مقاله [۱۷] مقادیر مناسبی از مواد اولیه SiO_2 ، Na_2CO_3 ، CaCO_3 و P_2O_5 به مدت یک ساعت در آسیاب سیاره‌ای مخلوط شدند. سپس پودر حاصل در بوتله آلومینایی در ۱۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت ذوب شد. مذاب بر روی یک سطح فلزی کوئنچ شد تا به سرعت در دمای محیط سرد شود و شیشه آمورف به دست آید. فریت حاصل به مدت ۳ ساعت در آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه آسیاب شد تا پودر شیشه موردنظر به دست آمد.

تهیه شیشه زیست‌فعال به روش سل-ژل براساس روش ارائه شده در مقاله [۱۸] صورت گرفت. ابتدا آب و اتانول با نسبت $\frac{\text{آب}}{\text{اتانول}} = ۲/۵$ با هم مخلوط شدند، سپس با در نظر گرفتن

نسبت $\frac{\text{آب}}{\text{TEOS}} = ۲۱/۶$ ، TEOS به آرامی به محلول فوق در دمای محیط اضافه شد. به منظور تسریع آب‌کافت TEOS، کاتالیزور

اسیدنیتریک ۲ مولار با نسبت $\frac{\text{اسید}}{\text{TEOS}} = ۰/۰۵$ افزوده شد. به همین ترتیب، سایر مواد یعنی TEP، نمک سدیم و نمک کلسیم برحسب درصد مولی شیشه 45S5 اضافه شدند و عمل هم‌زدن به مدت یک ساعت با سرعت ثابت ۲۰۰ دور در دقیقه ادامه پیدا کرد تا سل شفاف حاصل شود. تشکیل ژل با استفاده از کاتالیزور بازی آمونیاک ۲ مولار تسریع شد و نهایتاً ژل خشک شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس در اتمسفر هوا عملیات حرارتی شد. ریخت‌شناسی ذرات شیشه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Stereoscan S 360 Cambridge) که با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ کیلوولت کار می‌کرد، مشاهده شد. یک لایه نازک طلا بر سطح نمونه مورد بررسی به روش کندوپاش پوشش داده شد. اندازه سطح ویژه پودر از طریق منحنی‌های جذب و واجذب گاز نیتروژن به روش BET^۴ (BET, ASAP 2010, Micromeritics, USA) در دمای ۱۹۶- درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد.

می‌شود [۸]. سل-ژل یک فرایند دماپایین است که امکان کنترل، یکنواختی و خلوص ترکیب در آن بالاتر است [۱۳]. روش سل-ژل به شرایط فرایند مانند نوع حلال، نوع پیش‌ماده‌ها، استوکیومتری آب به آلکوکسید و نوع کاتالیزور بسیار حساس است [۱۴]. تفاوت فیزیکی بین شیشه‌های ذوبی و سل-ژل این است که شیشه‌های سل-ژل تخلخل‌های ذاتی دارند؛ درحالی‌که شیشه‌های ذوبی متراکم هستند. نانو تخلخل‌ها به دلیل سطح خاص خود باعث بهبود رفتار سلولی می‌شوند [۱۵].

در تحقیقات گذشته [۱۶] خمیر کامپوزیتی متشکل از شیشه زیست‌فعال و میکروکرات پلی‌کاپرولاکتون حامل دارو به عنوان یک سیستم تزریق‌پذیر موفق معرفی شد. از آنجایی‌که روش‌های متفاوت سنتز شیشه بر روی ویژگی‌های فیزیکی آن اثرگذار است، هدف از این تحقیق بررسی و مقایسه خواص جریان‌یابی، پایداری ساختاری و زیست‌فعالی خمیرهای تهیه شده از شیشه‌های زیست‌فعال به روش ذوبی و سل-ژل است. تاکنون اثر پارامترهای متفاوتی مانند نوع و غلظت فاز مایع، اندازه ذرات فاز جامد، نسبت جامد به مایع، ترکیب شیمیایی و نوع افزودنی بر خواص خمیرهای تزریق‌پذیر بررسی شده است، در این تحقیق تأثیر روش سنتز پودر شیشه زیست‌فعال بر پایداری و جریان‌یابی خمیر حاصل از آن مطالعه خواهد شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه مورد نیاز

مواد اولیه مورد نیاز برای ساخت شیشه‌ها به روش ذوبی، دی‌اکسید سیلیسیم SiO_2 ، کربنات سدیم Na_2CO_3 ، کربنات کلسیم CaCO_3 و پنتااکسید فسفر P_2O_5 هستند که همگی از شرکت مرک^۱ خریداری شدند. تترااتیل اورتوسیلیکات^۲ (TEOS)، تری‌اتیل فسفات^۳ (TEP) و نیترات کلسیم چهارآبه از شرکت مرک برای ساخت شیشه سل-ژل تهیه شدند. میکروکرات پلی‌کاپرولاکتون^۴ (PCL) براساس روش گفته شده در مقاله پیشین سنتز شدند [۱۶]. سدیم آلزینات با ویسکوزیته متوسط از شرکت سیگما آلد ریچ^۵ تهیه شد.

^۴ Polycaprolactone

^۵ Sigma-Aldrich

^۶ Brunauer-Emmett-Teller Analysis

^۱ Merck

^۲ Tetraethyl Orthosilicate

^۳ Triethyl Phosphate

۳-۲- ساخت خمیرها

فاز جامد خمیر شامل ۶۰ درصد وزنی پودر شیشه زیست‌فعال 45S5 تهیه شده به‌روش ذوبی^۱ (M-BG) یا تهیه شده به‌روش سل-ژل^۲ (S-BG) به‌همراه ۴۰ درصد وزنی میکروکرات پلی‌کاپرولاکتون بود. فاز مایع، محلول آبی سدیم آلژینات ۴ درصد وزنی به حجمی انتخاب شد. خمیرها با مخلوط کردن فاز پودر و مایع با نسبت ثابت ۲/۵ گرم بر میلی‌لیتر تهیه شدند.

۴-۲- ویژگی‌های جریان‌یابی

خصوصیات رئولوژیکی خمیرها در حالت چرخشی با استفاده از رئومتر (Anton Paar MC-R300) با صفحات تخت موازی در دمای اتاق بررسی شد. برای هر آزمون، ۳ گرم از خمیر تهیه شده و بعد از هم‌زدن به مدت ۱ دقیقه، بر مرکز صفحه پایینی قرار داده شد؛ درحالی‌که فاصله بین صفحات ۱ میلی‌متر تنظیم شد. اندازه‌گیری پارامترهای رئولوژی پایدار در حالت سرعت برشی ($\dot{\gamma}$) کنترل‌شده صورت گرفت؛ به‌طوری‌که سرعت برشی در ۱۸۰ ثانیه از 0.1 s^{-1} تا 1000 s^{-1} افزایش و سپس در همان زمان به صفر کاهش یافت. منحنی‌های تنش برشی (σ) و ویسکوزیته (η) به‌عنوان تابعی از سرعت برشی رسم شدند. به تنش برشی در سرعت برشی صفر، تنش تسلیم (σ_0) گفته می‌شود. این مقدار، از برون‌یابی منحنی $\sigma - \dot{\gamma}$ به‌دست می‌آید.

برای بررسی تخریب‌پذیری، خمیر تهیه شده به‌درون یک سرنگ ۳ میلی‌لیتر منتقل شد و تحت بار فشاری عمود بر سطح پیستون قرار گرفت. نیرو توسط دستگاه آزمون مکانیکی (SANTAM STM-20) با سرعت ۳۰ میلی‌متر بر دقیقه اعمال و نمودار نیروی اعمالی در برابر جابجایی پیستون رسم شد.

۵-۲- بررسی تخریب و انحلال

آزمایشات برون‌تنی به‌منظور بررسی پایداری خمیر در تماس با محلول شبیه به مایعات بدن^۳ (SBF) و همچنین توانایی تشکیل آپاتیت خمیر که نشان‌دهنده توانایی تشکیل پیوند با استخوان است، انجام شد. برای مطالعه رفتار برون‌تنی خمیرها،

۱ گرم از هر کامپوزیت در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول SBF به مدت ۲۱ روز غوطه‌ور شد. SBF هر ۴۸ ساعت تعویض شد. برای بررسی مقاومت به آب‌شویی، خمیرهای تزیق شده بلافاصله در SBF غوطه‌ور شدند و درون گرم‌خانه^۴ ۳۷ درجه سلسیوس قرار گرفت. رفتار خمیر بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF به‌صورت کیفی با دوربین دیجیتال ثبت شد. میزان رهائش سدیم آلژینات از کامپوزیت‌ها در محلول SBF طی ۲۱ روز توسط دستگاه طیف‌سنجی جذب نوری (UV-visible spectrometer- PerkinElmer Lambda25 Us) اندازه‌گیری شد.

تغییرات غلظت عنصرهای کلسیم و سیلیسیم در محلول SBF طی ۲۱ روز با استفاده از طیف‌سنجی گسیل اتمی و برانگیختگی به کمک پلاسما (ICP-AES ARL 3410) اندازه‌گیری شد.

۶-۲- مشاهده ریزساختار، آنالیز فازی و گروه‌های شیمیایی

ریخت‌شناسی سطح خمیر خشک شده قبل و بعد از غوطه‌وری در SBF توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت.

آنالیز فازی خمیرها قبل و بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF توسط پراش‌سنجی پرتوی ایکس (XRD, Philips PW3710) با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ که با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر کار می‌کرد، در محدوده $5^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ درجه انجام شد.

شناسایی پیوندها و گروه‌های شیمیایی موجود در خمیرها قبل و بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF توسط طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR, BRUKER VECTOR 33) در حالت عبوری صورت گرفت. ۱۰ میلی‌گرم از پودر نمونه با ۸۰۰ میلی‌گرم پودر پتاسیم برمید (KBr) مخلوط شده و به‌شکل قرص پرس شد. قرص‌ها در محدوده $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ با وضوح 2 cm^{-1} آنالیز شدند.

۷-۲- آزمون تکثیر سلولی

برای بررسی اثر نمونه‌های تهیه شده بر زنده بودن

³ Simulated Body Fluid⁴ Incubator¹ Melt-Derived Bioactive Glass² Sol-Gel-Derived Bioactive Glass

۳-۱- مشخصات پودر شیشه ذوبی و سل-ژل سنتز شده

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) و منحنی‌های جذب و واجذب گاز نیتروژن پودر شیشه زیست فعال تهیه شده به روش ذوبی و سل-ژل را نشان می‌دهد. ریخت‌شناسی پودر شیشه ذوبی در تصویر SEM ذرات چندوجهی غیرمنظم با اندازه ۱۰-۴ میکرومتر را نشان می‌دهد که ذرات کوچک‌تر آگلومره شده‌اند. حجم کلی و میانگین شعاع تخلخل‌ها به ترتیب ۲/۹ سانتی‌متر مکعب بر گرم و ۷۷/۹۳ نانومتر تخمین زده شد؛ بنابراین تخلخل پودر کم اما در محدوده ماکرو (نانومتر $a > 50$) قرار دارد. اندازه سطح ویژه پودر به روش BET ۳/۸ مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد.

شکل ۱-الف نشان می‌دهد که منحنی‌های جذب و واجذب بر روی هم منطبق می‌باشند. طبق طبقه‌بندی آیوپاک^۴ ایزوترم جذب مطابق با ایزوترم نوع III می‌باشد که معرف ماده‌ای غیرمتخلخل با انرژی جذب پایین است [۱۹]. اندازه سطح ویژه پودر سل-ژل به روش BET، ۱۱/۹۰۸ مترمربع بر گرم، شعاع تخلخل‌های مزوحفره ۳۳/۸۱ نانومتر و حجم کلی تخلخل‌ها ۰/۱۲ سانتی‌متر مکعب بر گرم گزارش شد.

در شکل ۱-ب منحنی‌های جذب و واجذب بر روی هم منطبق نیستند و تشکیل حلقه پسماند^۵ می‌دهند. طبق طبقه‌بندی آیوپاک، ایزوترم جذب مطابق با ایزوترم نوع V می‌باشد و حلقه پسماند تشکیل شده شبیه به منحنی نوع ۱ (H1) است که شاخه‌های جذب و واجذب تقریباً عمودی و موازی هستند. این شکل، معرف ماده‌ای با تخلخل‌های مزوحفره و انرژی جذب پایین، اما بدون تخلخل‌های به هم مرتبط می‌باشد [۱۹]. ریخت‌شناسی پودر شیشه سل-ژل در تصویر SEM، ذرات چندوجهی غیرمنظم آگلومره با اندازه تقریبی کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر را نشان می‌دهد. بنابراین با اینکه در هر دو روش ذوبی و سل-ژل، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات تقریباً مشابه است؛ اما روش سل-ژل منجر به تولید پودری با تخلخل بالاتر و در نتیجه سطح ویژه بالاتر شده است.

۳-۲- خصوصیات جریان‌یابی خمیرها

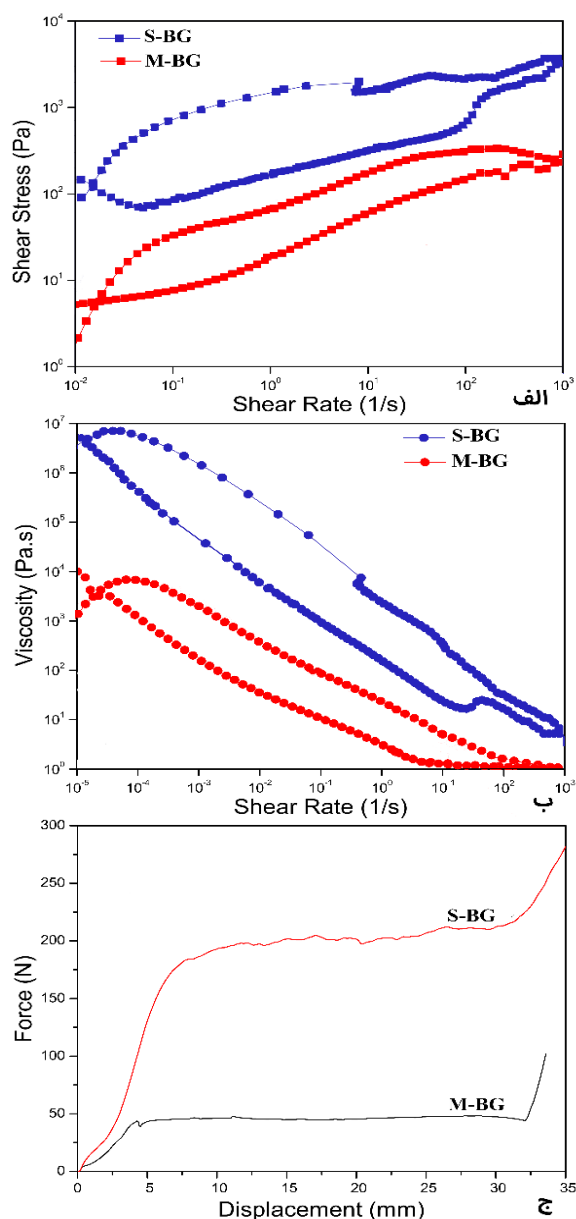
سلول‌های استئوبلاست، آزمون رنگ‌سنجی MTT (3-dimethylthiazol-2,5-diphenyltetrazolium bromide) با استفاده از سلول‌های انسانی MG-63 (NCBI C555) و عصاره هر نمونه انجام شد. عصاره نمونه‌ها با افزودن پودر خمیر خشک شده به محیط کشت RPMI 1640 با نسبت ۲۰۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر تهیه شد. بعد از ۷۲ ساعت نگهداری در گرم‌خانه ۳۷ درجه سلسیوس، مخلوط سانتریفیوژ و سپس فیلتر شد. عصاره خالص (۱۰۰ درصد حجمی) با افزودن RPMI 1640 تا ۷۵، ۵۰ و ۲۵ درصد حجمی رقیق شد. تعداد ۱۰۰۰۰ سلول در ظروف ۹۶ خانه‌ای در محیط کشت RPMI 1640 حاوی ۱۰ درصد سرم جنین گاوی^۱ (FBS)، ۱۰۰ unit/ml پنی‌سیلین و ۱۰۰ unit/ml استرپتومایسین کشت داده شد و در گرم‌خانه ۳۷ درجه سلسیوس تحت اتمسفر ۵ درصد گاز کربنیک به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. بعد از چسبیدن سلول‌ها، محیط کشت خارج و عصاره نمونه‌ها با ۱۰ درصد FBS به خانه‌ها اضافه شد. چاهک بدون عصاره به عنوان نمونه کنترل انتخاب شد. بعد از ۴۸ ساعت، ریخت‌شناسی سلول‌ها در مجاورت عصاره‌ها توسط یک میکروسکوپ نوری معکوس (Olympus CKX41) مشاهده شد. به منظور شمارش تعداد سلول‌های زنده بعد از نگهداری در گرم‌خانه ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲ روز، محیط خارج شد و ۱۰۰ میکرولیتر MTT حل شده در RPMI 1640 (۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به هر چاهک اضافه شد. ۴ ساعت زمان برای تشکیل کریستال‌های فورمازان لازم است. سپس رنگ واکنش کرده خارج شده و کریستال‌های فورمازان بنفش در ۱۰۰ میکرولیتر دی‌متیل سولفوکساید حل شدند. بعد از انحلال کامل، دانسیته نوری محلول توسط میکروپلیت ریدر^۲ (BIO-TEK Elx 808, Highland park, USA) در طول موج ۵۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. تعداد سلول‌ها بر اساس نمودار استاندارد تهیه شده از نمونه‌هایی با دانسیته سلولی مشخص تعیین شدند. تصویر سلول‌ها در مجاورت عصاره‌ها توسط میکروسکوپ نوری ثبت شد.

۳-۳- نتایج و بحث

⁴ IUPAK
⁵ Hysteresis

¹ Fetal Bovine Serum
² Microplate Reader
³ Scanning Electron Microscope

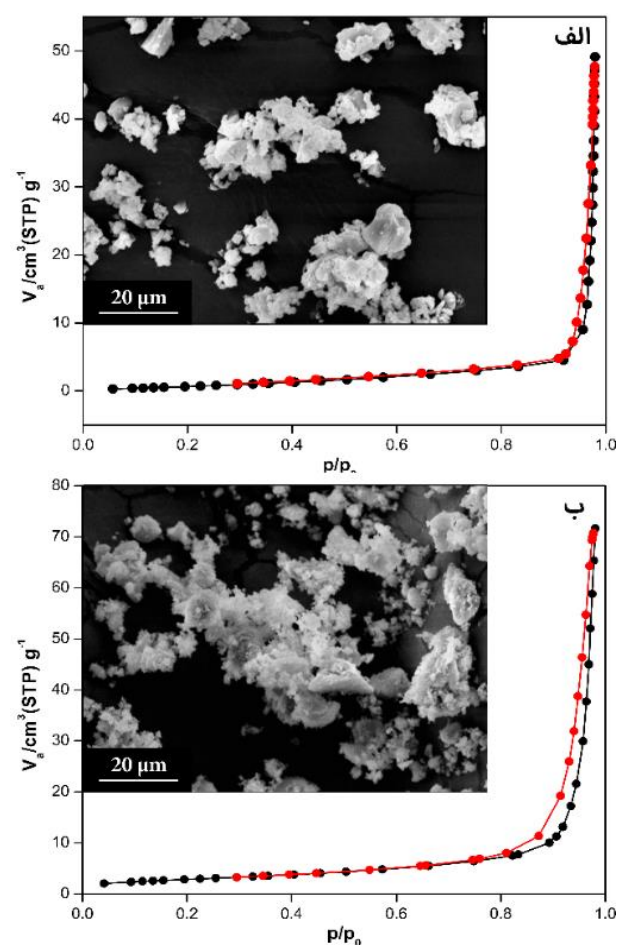
قوی‌ترند و انرژی موردنیاز برای شکستن آنها بیشتر است. بنابراین از آزمون رئولوژی می‌توان برای پیش‌بینی پیوندهای موجود در خمیر استفاده کرد.



شکل ۲. الف) تنش برشی-سرعت برشی (ب) ویسکوزیته-سرعت برشی و ج) تزریق‌پذیری خمیرهای مختلف

در هر دو خمیر، با افزایش سرعت برشی، ویسکوزیته کاهش می‌یابد؛ از این رو، خمیرها رفتار رقیق برشی دارند. رفتار رقیق برشی مشخص می‌کند که در تنش بزرگتر از تنش تسلیم، ماده به آسانی جریان می‌یابد. این رفتار باعث می‌شود که خمیر رفتار جریان‌یابی خوبی حین تزریق داشته باشد و حین تزریق همگن بماند. در خمیر حاوی شیشه سل-ژل میزان ویسکوزیته و تنش تسلیم نسبت به حالتی که از شیشه ذوبی استفاده شده،

شکل ۲-الف و ۲-ب منحنی تنش برشی و ویسکوزیته برحسب سرعت برشی خمیرهای تهیه شده از شیشه ذوبی و سل-ژل را نشان می‌دهد. منحنی رفت و برگشت، تشکیل یک حلقه پسماند داده است که نشان‌دهنده ویژگی تیکسوتروپی این مواد است. هر دو خمیر رفتار تیکسوتروپی مثبت دارند به این معنی که منحنی بازگشت نسبت به منحنی رفت در یک سرعت برشی ثابت، تنش برشی کمتری دارد. مقدار تیکسوتروپی را می‌توان با مساحت حلقه پسماند تخمین زد؛ به عبارت دیگر، ناحیه بزرگ‌تر، تیکسوتروپی بیشتر خمیر را نشان می‌دهد [۱۶].



شکل ۳. تصویر SEM و ایزوترم جذب و واجذب پودر شیشه تهیه شده به روش الف) ذوبی و ب) سل-ژل

مشاهده می‌شود که خمیر تهیه شده با شیشه سل-ژل تیکسوتروپی بیشتری نسبت به خمیر تهیه شده به روش ذوبی دارد. درجه تیکسوتروپی متناسب با انرژی موردنیاز برای شکستن ساختار داخلی شکل گرفته است. این ساختارها به دلیل برهم‌کنش ذرات با هم و با مولکول‌های آلزینات تشکیل شده‌اند. هر چه مساحت حلقه بزرگ‌تر باشد، پیوندهای ایجاد شده

داخلی بین اجزاء خمیر و اصطکاک خارجی بین خمیر و دیواره سرنگ افزایش می‌یابد و حرکت دشوار می‌شود. همچنین سطح ویژه بالاتر پودر باعث واکنش بیشتر ذرات با مایع سدیم آلزینات شده، در نتیجه ویسکوزیته افزایش می‌یابد. علاوه بر این، شیشه ذرات چندوجهی غیرمنظم با گوشه‌های تیز دارد. این ریخت‌شناسی، برهم‌کنش بین ذرات را افزایش می‌دهد و حرکت آنها را سخت‌تر می‌کند. نیروی تزریق بالاتر شیشه سل-ژل، توسط تنش تسلیم و ویسکوزیته بالاتر آن نسبت به شیشه ذوبی نیز تأیید می‌شود.

۳-۳- بررسی تخریب و انحلال خمیرها

حالت فیزیکی خمیرهای فوق بلافاصله بعد از تزریق و ۲۱ روز بعد از غوطه‌وری در SBF در شکل ۳-الف نشان داده شده است. خمیر تهیه شده از شیشه سل-ژل با گذشت زمان دچار ازهم‌پاشیدگی ساختاری شده و ذرات خمیر از هم جدا شده‌اند. اما در خمیر تهیه شده با شیشه ذوبی آب‌شویی اتفاق نیفتاده و بیشتر پدیده بادکردگی و تورم مشاهده می‌شود که ناشی از جذب مولکول‌های آب در شبکه پلیمری کامپوزیت می‌باشد. خمیری که برای کاربردهای بالینی استفاده می‌شود باید توانایی پایدار ماندن در محل تزریق را در طول درمان داشته باشد و با مایعات زیستی^۲ به سایر قسمت‌ها حرکت نکند. گزارش شده است که مهاجرت ذرات ریز خمیر باعث ایجاد مشکلاتی در بافت‌های اطراف و ایجاد واکنش‌های التهابی در آنها می‌شود [۸]. از آنجایی که هیچ واکنش گیرشی در خمیر حاوی شیشه زیست‌فعال اتفاق نمی‌افتد، پایداری ساختاری آن با محلول پلیمری اضافه شده تأمین می‌شود. به نظر می‌رسد که سدیم آلزینات گزینه مناسبی برای غلبه بر آب‌شویی این خمیرهاست. سدیم آلزینات گروه‌های عاملی COO^- و OH^- دارد. گروه‌های باردار COO^- در محلول با یون‌های Ca^{2+} سطح ذرات شیشه، پیوند الکترواستاتیک برقرار می‌کند. علاوه بر این، یون‌های Ca^{2+} موجود در محیط حاصل از انحلال شیشه، با آنیون‌های پلیمری طبق معادله (۱) واکنش داده و ژل آلزینات کلسیم را به دور ذرات شیشه تولید می‌کند [۶].

بیشتر می‌باشد. خصوصیات رئولوژیکی خمیر به ویژگی‌های فیزیکی پودر استفاده‌شده خصوصاً تخلخل‌ها و اندازه ذرات بستگی دارد. این عوامل بر روی نفوذپذیری پودر که معیاری از حد پلاستیک خمیر است، تأثیرگذار است. از مقایسه این دو خمیر می‌توان نتیجه گرفت که هرچه حجم تخلخل‌ها بیشتر باشد (شیشه سل-ژل) نفوذپذیری بیشتر است و برهم‌کنش بین ذرات بیشتر می‌شود؛ چون مایع به جای آنکه بین ذرات قرار گیرد در تخلخل‌ها نفوذ کرده است. در نتیجه، در خمیر تهیه شده از شیشه سل-ژل تنش تسلیم و ویسکوزیته که معیاری از انرژی لازم برای جریان‌یابی خمیر است، افزایش پیدا کرده است.

در شکل ۲-ج منحنی تزریق خمیرها به‌صورت نیروی اعمالی در برابر جابجایی پیستون رسم شده است. در هر دو خمیر نیروی اعمالی در ابتدای تزریق به‌سرعت افزایش می‌یابد تا بر اصطکاک بین دیواره‌های سرنگ و خمیر غلبه کند، پس از آن، تزریق با نیروی ثابت ادامه می‌یابد و به دلیل پیوستگی بین ذرات شیشه و محلول سدیم آلزینات جدایش فازی اتفاق نمی‌افتد. در پایان نمودار، افزایش شدید نیرو می‌تواند به دلیل رسیدن پیستون به انتهای سرنگ و یا به عبارتی پایان تزریق باشد و یا ممکن است مسیر تزریق به دلیل جدایش فاز جامد و مایع (پدیده فیلترپرس) بسته شده باشد.

نیروی موردنیاز برای تزریق خمیر حاوی شیشه سل-ژل بسیار بالاست (حدود ۲۰۶ نیوتن) که برای اعمال جراحی غیرمنطقی است؛ ضمن این‌که تنها ۹۳ درصد خمیر می‌تواند تزریق شود. با استفاده از شیشه ذوبی نیروی تزریق به ۴۵ نیوتن کاهش می‌یابد و تمام خمیر تزریق می‌شود. طبق تعریف بوهرنر^۱ خمیرهایی که نیروی تزریق آنها بیش از ۱۰۰ نیوتن و همچنین حجم خمیر خارج‌شده از سرنگ کمتر از ۹۰ درصد باشد، تزریق‌پذیر نیستند [۲۰].

همان‌طور که نتایج BET نشان داد ذرات شیشه زیست‌فعال سل-ژل مورد استفاده تقریباً متخلخل بودند. تخلخل‌های موجود در ذرات شیشه اثری مانند افزایش نسبت جامد به مایع دارند. تخلخل‌ها دلیل اصلی نفوذپذیری پودر است؛ به عبارت دیگر، نفوذ مولکول‌های مایع به درون حفرات، مقدار آب موجود بین ذرات را کاهش می‌دهد؛ در نتیجه، اصطکاک

² Biologic

¹ Bohner

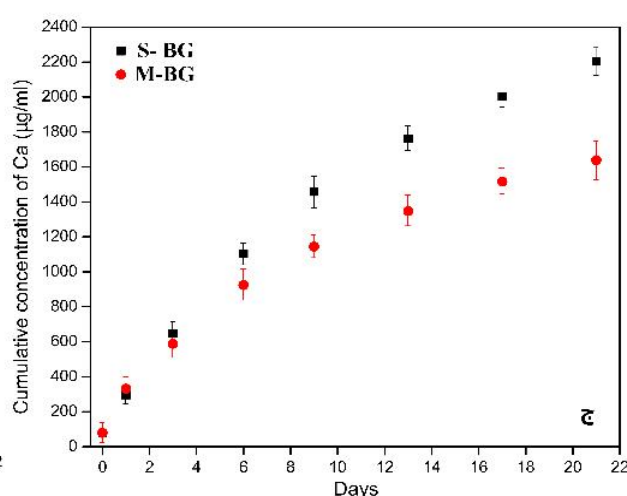
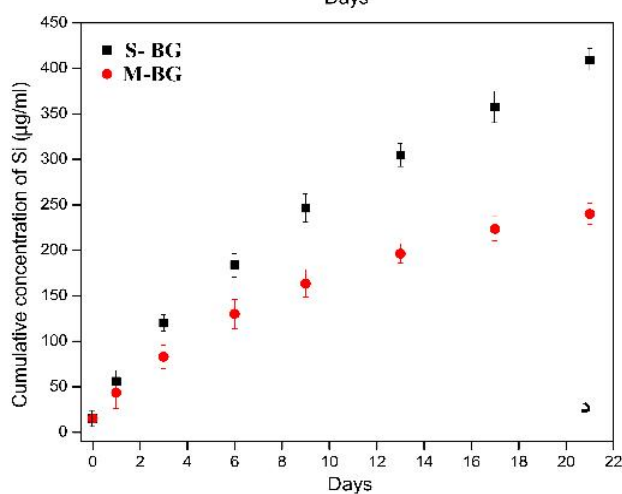
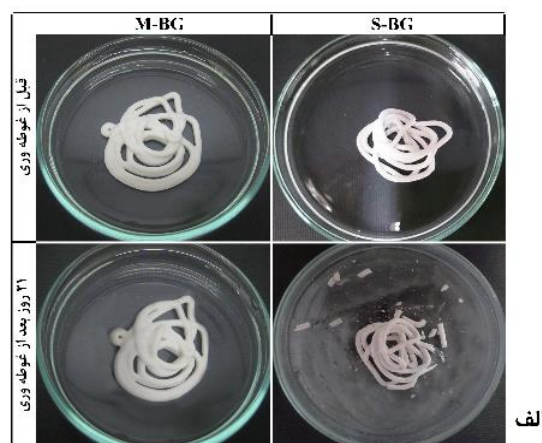
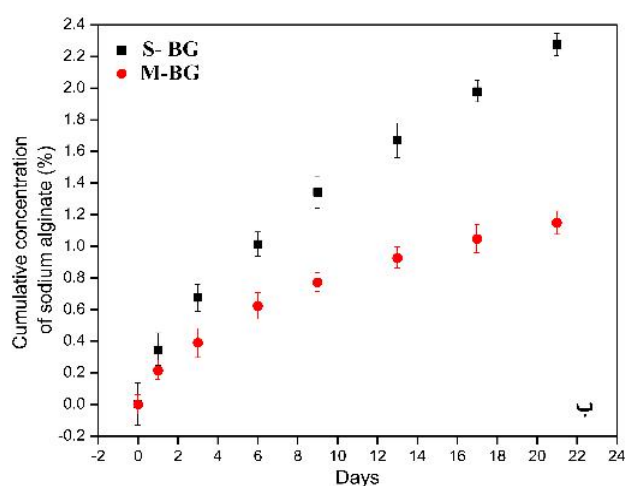
در این خمیرها به حضور فاز سدیم آلزینات که به عنوان یک محمل در ترکیب کامپوزیت عمل می‌کند، بستگی دارد، می‌توان مقاومت کمتر خمیر تهیه شده به روش سل-ژل را به خروج این فاز سدیم آلزینات نسبت داد.

شکل ۳-ج و ۳-د غلظت عناصر کلسیم و سیلیسیم رهائش‌یافته از خمیر تهیه شده با شیشه سل-ژل و ذوبی را بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF مقایسه می‌کند. غلظت کلسیم در SBF اولیه قبل از غوطه‌ور کردن نمونه‌ها حدود ۷۸ میلی‌گرم بر لیتر است. برای هر دو نمونه رهائش یون‌ها در روزهای اولیه با سرعت بیشتری آغاز شده و بعد از دو هفته، رهائش کاهش می‌یابد. این روند روبه‌کاهش در نمونه ذوبی بیشتر است. همان‌طور که شکل ۳-الف گویای آب‌شویی بیشتر خمیر تهیه شده با شیشه سل-ژل است، رهائش یون‌ها نیز در این خمیر با سرعت و مقدار بیشتری صورت گرفته است.



سدیم آلزینات توانایی بالایی در ایجاد پیوند با Ca^{2+} و ایجاد ژل آلزینات کلسیم دارد. این ژل یک کمپلکس نامحلول در آب بوده که از پخش شدن و گسستگی خمیر در مایعات فیزیولوژیک جلوگیری می‌کند.

در شکل ۳-ب غلظت تجمعی آلزینات موجود در محلول SBF حاوی نمونه‌ها براساس زمان ارائه شده است. در آزمون جذب نور مرئی، پیک ایجاد شده در محدوده طول‌موج ۲۵۰-۲۶۰ نانومتر مربوط به جذب گروه کربونیل ایجاد شده در اثر شکستن زنجیره اصلی و باز شدن حلقه موجود در ساختمان سدیم آلزینات است [۲۱]. مقدار سدیم آلزینات رهائش‌یافته از خمیر تهیه شده با شیشه سل-ژل بیشتر از مقدار آن در خمیر تهیه شده با شیشه ذوبی می‌باشد. از آنجاکه مقاومت به آب‌شویی



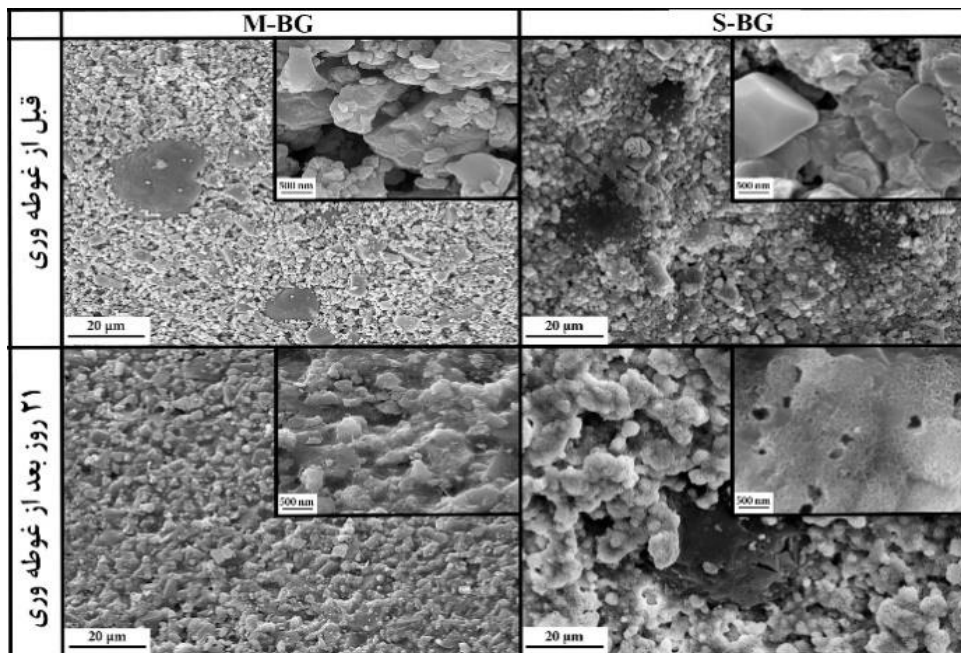
شکل ۳. الف) حالت فیزیکی خمیرهای تزریق‌شده قبل و بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF، ب) غلظت تجمعی سدیم آلزینات رهائش‌یافته، ج) غلظت کلسیم و د) غلظت سیلیسیم رهائش‌یافته از خمیرهای مختلف در محلول SBF

از گذشت ۲۱ روز بر روی سطح خمیر حاوی شیشه زیست فعال، یک لایه با ریخت شناسی کروی متشکل از تیغه های نانوسایز درهم فرو رفته، تشکیل شده است. این ریخت شناسی به هیدروکسی آپاتیت موسوم است. حفرات ایجاد شده بین کریستال های میله ای شکل آپاتیت مربوط به تخریب فاز شیشه زیست فعال می باشد. بر روی ذرات شیشه، آپاتیت تشکیل شده است؛ اما بر سطح میکروکرات پلی کاپرولاکتون فاز جدیدی مشاهده نمی شود. تغییرات ایجاد شده در سطح خمیر حاوی شیشه ذوبی بعد از ۲۱ روز غوطه وری در SBF، حاکی از رسوب یک لایه جدید می باشد؛ اگرچه در بزرگنمایی بالاتر هنوز سوزنی های مربوط به کریستالیت های آپاتیت مشاهده نمی شود. در خمیری که سایر محققان [۲۲] از شیشه زیست فعال بوراتی و کایتوسان تهیه کرده اند، تشکیل آپاتیت بر روی سطح بعد از حدود ۶۰ روز قابل تشخیص است که این امر زیست فعالی بیشتر ترکیب شیشه زیست فعال مورد بررسی در این تحقیق را نشان می دهد؛ گرچه در خمیر تهیه شده در این تحقیق سدیم آلزینات باعث به تأخیر افتادن تشکیل آپاتیت شده است.

نتایج آزمون ICP^۱ بیان می کنند که میزان رهایش یون کلسیم در محیط از خمیر تهیه شده با شیشه سل-ژل بیشتر است؛ از این رو، سرعت رسوب لایه کلسیم فسفاتی در این خمیرها بیشتر از نمونه ذوبی مشابه است. این اختلاف در سرعت رهایش به خصوصیات فیزیکی دو پودر بستگی دارد. سرعت انحلال بالاتر خمیر شیشه سل-ژل ناشی از سطح ویژه بالاتر این پودر است. در نتیجه رسوب کلسیم فسفات و تبلور آپاتیت سریع تر اتفاق می افتد.

۳-۴- ریخت شناسی سطح

تصاویر SEM خمیرهای خشک شده قبل و بعد از غوطه وری به مدت ۲۱ روز، در دو بزرگنمایی مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. ریز ساختار از ذرات شیشه که به یکدیگر فشرده شده اند و میکروکرات پلی کاپرولاکتون که به صورت نقاط سیاه دیده می شوند، تشکیل شده است. توزیع یکنواخت ذرات و پیوند حامل آلی با سطح ذرات شیشه قابل مشاهده است. سدیم آلزینات باعث ایجاد پیوستگی در سیستم شده است. بعد



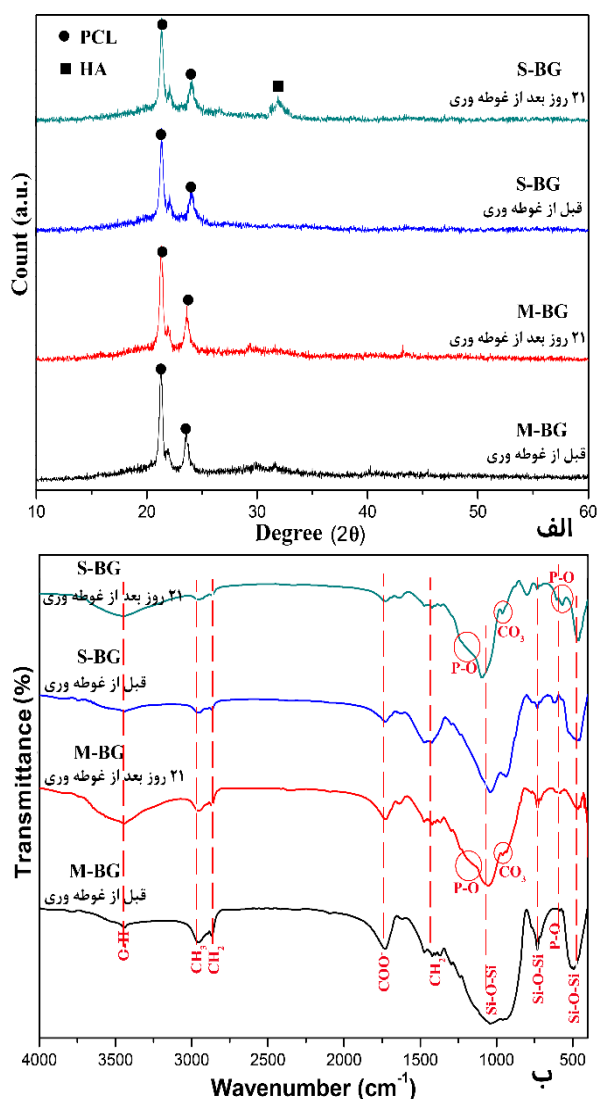
شکل ۴. تصویر SEM خمیرهای مختلف قبل و بعد از ۲۱ روز غوطه وری در SBF

می توان این گونه توضیح داد که ژل کلسیم آلزینات تشکیل شده در اطراف ذرات، محل های فعال برای جوانه زنی هیدروکسی آپاتیت (HA) را مسدود می کند؛ چنانچه طبق گزارش ها نیز

زیرا طبق گزارش ها لایه کلسیم فسفاتی آمورف بعد از ۱ روز غوطه وری در SBF بر روی سطح شیشه زیست فعال تشکیل می شود و بعد از ۳ روز، تبلور این لایه انجام می شود [۲۳].

¹ Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy

شده است. تمام پیک‌های مشخصه شیشه زیست‌فعال و پلی‌کاپرولاکتون در طیف FTIR مربوط به خمیر کامپوزیت آنها نیز مشاهده می‌شود. پیک 1016 cm^{-1} و 746 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی غیرمتقارن Si-O-Si می‌باشد؛ درحالی‌که پیک 498 cm^{-1} حالت خمشی این پیوند را نشان می‌دهد [۲۷]. حالت کششی پیوند P-O در گروه فسفات با پیک 606 cm^{-1} مشخص شده است [۲۸]. پیک پهن در حدود 3423 cm^{-1} به دلیل ارتعاش پیوند O-H آب جذب شده می‌باشد. حضور گروه‌های CH_3 ، CH_2 و C=O مؤید وجود پلی‌کاپرولاکتون در ترکیب هستند. علاوه بر این، پیوند ارتعاشی کششی COO^- گروه کربوکسیلات آلزینات نیز در 1630 cm^{-1} حضور دارد.



شکل ۵. الف) الگوی XRD و ب) طیف FTIR نمونه‌های مختلف قبل و بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF

سدیم آلزینات در خمیرهای سیمانی کلسیم فسفاتی از طریق جذب بر روی سطح سیمان باعث افزایش زمان گیرش و به تأخیر افتادن تشکیل آپاتیت می‌شود [۲۴].

۳-۵- آنالیز فازی و گروه‌های شیمیایی

الگوی پراش اشعه ایکس^۱ (XRD) خمیرهای مختلف قبل و بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF در شکل ۵-الف آورده شده است. شیشه استفاده شده در خمیرها کاملاً آمورف است. پیک‌های اصلی دیده شده در زوایای 21° و 23° درجه مربوط به صفحات اتمی (۱۱۰) و (۲۰۰) پیک‌های مشخصه پلی‌کاپرولاکتون هستند [۲۵]. در نمونه حاوی شیشه ذوبی، تفاوت چشمگیری در الگوی پراش اشعه ایکس قبل و بعد از غوطه‌وری مشاهده نمی‌شود. طبق این نتایج، هیچ فاز بلورین منسوب به آپاتیت بر روی نمونه قابل شناسایی نیست. گرچه براساس نتایج SEM و FTIR^۲ می‌توان نتیجه گرفت که لایه تشکیل شده بر سطح خمیر آمورف است و قابل شناسایی با XRD نیست. اما در نمونه حاوی شیشه سل-ژل بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری، پیک ایجاد شده در زاویه $31/8^\circ$ درجه بیانگر پراش از صفحه اتمی (۲۱۱) فاز کلسیم فسفاتی رسوب کرده بر سطح خمیر می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت که فاز رسوب کرده بر سطح خمیر حاوی پودر شیشه سل-ژل، بلورین بوده؛ در صورتی که فاز کلسیم فسفاتی تشکیل شده بر سطح خمیر حاوی پودر شیشه ذوبی، آمورف است و توسط XRD قابل شناسایی نیست.

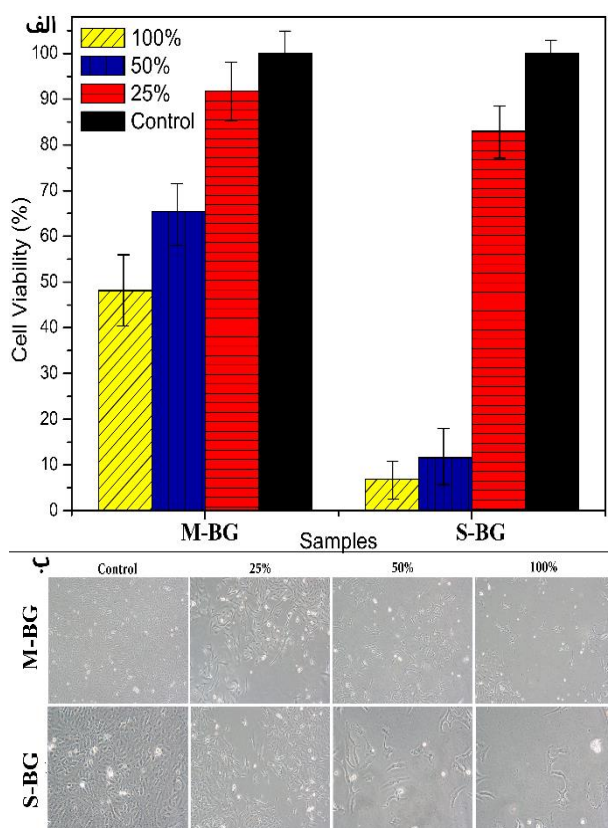
در مرجع [۲۶] نیز اثر اندازه حفرات و سطح ویژه پودر بر رهایش یون کلسیم و ارتباط آن با تشکیل رسوب کلسیم فسفاتی در دو پودر شیشه زیست‌فعال تهیه شده به دو روش مختلف سل-ژل بررسی شده است. در آن تحقیق نیز تبلور رسوب کلسیم فسفاتی در پودری که سطح ویژه و تخلخل بالاتری داشته، سریع‌تر اتفاق افتاده و پیک‌های فاز آپاتیت در XRD با شدت بیشتری ظاهر شده‌اند. زیرا تشکیل آپاتیت در محلول شبیه به مایعات بدن، مقیاسی از واکنش‌پذیری سطح ماده مورد بررسی می‌باشد.

طیف‌های FTIR خمیر تهیه شده از شیشه زیست‌فعال ذوبی و سل-ژل قبل و بعد از غوطه‌وری در شکل ۵-ب آورده

^۲ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۱ X-Ray Diffraction

حد بحرانی دارد. Ca^{2+} برای تکثیر سلول های استخوان ساز مناسب گزارش شده است و در غلظت های بیش از ۴۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر اثر سمی بودن مشاهده می شود. تکثیر سلول های MG-63 در حضور محیط حاوی ۸۰-۱۶۰ میکروگرم بر میلی لیتر Ca^{2+} افزایش داشته است؛ در حالی که افزایش مقدار آن به ۲۴۰ میکروگرم بر میلی لیتر فعالیت سلول ها را کاهش داده است [۲۹]. غلظت مناسب Si^{4+} جهت تکثیر سلول های استخوانی طبق یافته مراجع، ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر تعیین شده است [۱۵]. انحلال شیشه زیست فعال در سیستم معمول $SiO_2-CaO-P_2O_5-Na_2O$ باعث افزایش pH محیط می شود؛ زیرا تبادل کاتیونی بین یون های سطح شیشه مانند Na^+ و Ca^{2+} با H^+ محیط اتفاق می افتد. رهایش بیشتر یون های قلیایی باعث ایجاد اثرات سمی در محیط کشت سلول می شود.



شکل ۶. الف) نتایج آزمون MTT و ب) تصویر میکروسکوپ نوری از سلول ها در مجاورت نمونه های مختلف

در واقع تعداد سلول های زنده کمتر در مجاورت نمونه سل-ژل به دلیل رهایش بیشتر یون های Ca^{2+} و Si^{4+} از این نمونه ها می باشد. به همین منظور، آزمون MTT در مجاورت عصاره های رقیق شده نمونه ها نیز انجام گرفت تا غلظت مناسب

بعد از غوطه وری در SBF، نوارهای جذب مربوط به گروه OH آب جذب شده، شدت یافته است که نشان دهنده افزایش سطح ویژه خمیر می باشد. این افزایش سطح ویژه ناشی از تشکیل یک لایه با ریخت شناسی نانوسایز بر سطح خمیر می باشد. علاوه بر گروه کربوکسیلات سدیم آلزینات، پیوندهای مشاهده شده در ۱۴۱۵ و 1450 cm^{-1} می توانند مربوط به پیوند کششی P-O که حدود 1090 cm^{-1} رخ می دهد، با پیک پهن مربوط به Si-O-Si در محدوده $900-1200\text{ cm}^{-1}$ هم پوشانی دارد، به همین دلیل، به آسانی قابل تشخیص نیست. بعد از ۲۱ روز غوطه وری در محلول فیزیولوژیک، پیک دوتایی ایجاد شده در 560 و 604 cm^{-1} نماینده تشکیل پیوند P-O در فاز کلسیم فسفاتی رسوب کرده می باشد. با توجه به پهن بودن پیک و میزان دوتایی شدن آن، میزان بلورینگی نسبی را نیز می توان مطرح کرد. شانه ایجاد شده در 870 cm^{-1} نماینده پیوندهای گروه کربنات و در 958 ، 1050 و 1200 cm^{-1} نماینده پیوندهای گروه فسفات در شبکه آپاتیت هستند. گروه های شیمیایی خمیر پلی کاپرولاکتون بعد از غوطه وری در SBF تغییری نداشته است؛ اما از شدت پیک گروه COO^- که معرف حضور سدیم آلزینات در ترکیب است، کاسته شده که نشان دهنده خروج آن از خمیر می باشد.

۳-۶- تکثیر سلولی

شکل ۶-الف درصد زنده ماندن سلول ها بعد از ۲ روز مجاورت با غلظت های مختلف عصاره های نمونه های مختلف را مقایسه می کند. برای هر دو نمونه با رقیق شدن عصاره، تعداد سلول های زنده افزایش می یابد؛ به عبارت دیگر، در نمونه M-BG رقیق کردن عصاره از ۱۰۰ به ۲۵ درصد، حیات سلولی را تا حدود ۵۰ درصد نمونه کنترل افزایش می دهد. عصاره ۲۵ درصد نمونه M-BG نتیجه بهتری داشته و تعداد سلول های زنده حدود ۹۰ درصد گروه کنترل است. میزان تکثیر سلولی در مجاورت خمیر تهیه شده با شیشه سل-ژل کمتر از رشد سلول ها در مجاورت خمیر تهیه شده با شیشه ذوبی است. این اتفاق می تواند به دلیل آب شوئی بیشتر نمونه سل-ژل و بالا بودن غلظت یون ها در محیط باشد.

یون های کلسیم و سیلیسیم نقش اساسی در تکثیر سلول های استخوانی دارند و غلظت آنها در محیط کشت یک

ویژه بالاتر باعث افزایش برهم‌کنش بین ذرات و در نتیجه افزایش تنش تسلیم، ویسکوزیته و نیروی تزریق می‌شود.

- مقدار سدیم آلژینات رهایش یافته از خمیر تهیه شده با شیشه سل-ژل بیشتر از مقدار آن در خمیر تهیه شده با شیشه ذوبی می‌باشد. همین امر باعث تخریب سریع‌تر و مقاومت ساختاری کمتر خمیرهای تهیه شده با شیشه سل-ژل شده است.

- زیست‌فعالی خمیری که از شیشه سل-ژل تهیه شده نسبت به خمیری که از شیشه ذوبی تهیه شده، بیشتر است؛ زیرا فرایند انحلال یون‌ها و رسوب در آن سریع‌تر اتفاق می‌افتد و فاز کلسیم فسفات رسوب کرده بر سطح آن در شبکه آپاتیت کریستالی می‌شود.

۵- سپاسگزاری

نگارندگان بر خود لازم می‌دانند از مسئولین آزمایشگاه بیومواد پژوهشگاه مواد و انرژی به‌خاطر فراهم آوردن تجهیزات لازم جهت انجام این پژوهش تشکر نمایند.

مراجع

1. Liao, H., Walboomers, X. F., Habraken, W. J. E. M., Zhang, Z., Li, Y., Grijpma, D. W., Mikos, A. G., Wolke, J. G. C., Jansen, J. A., "Injectable calcium phosphate cement with PLGA, gelatin and PTMC microspheres in a rabbit femoral defect", *Acta Biomaterial*, Vol. 7, No. 4, (2011), 1752-1759. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.12.020>
2. Vezenkova, A., Locs, J., "Sudoku of porous, injectable calcium phosphate cements-Path to osteoinductivity", *Bioactive Materials*, Vol. 17, (2022), 109-124. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022.01.001>
3. Chen, F., Liu, C., Wei, J., Chen, X., Zhao, Z., Gao, Y., "Preparation and characterization of injectable calcium phosphate cement paste modified by polyethylene glycol-6000", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 125, No. 3, (2011) 818-824. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.050>
4. Mabroum, H., Noukrati, H., Ben youcef, H., Lefevre, B., Oudadesse, H., Barroug, A., "Physicochemical, setting, rheological, and mechanical properties of a novel bio-composite based on apatite cement, bioactive glass, and alginate hydrogel", *Ceramics International*, Vol. 47, No. 17, (2021), 23973-23983. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.106>
5. Ji, L., Wang, W., Jin, D., Zhou, S., Song X., "In vitro bioactivity and mechanical properties of bioactive glass nanoparticles/polycaprolactone composites", *Material Science Engineering C*, Vol. 46, (2015), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.09.041>
6. Sohrabi, M., Hesaraki, S., Kazemzadeh, A., "The influence of polymeric component of bioactive glass-based nanocomposite paste on its rheological behaviors and in vitro responses: Hyaluronic acid versus sodium alginate", *Journal of Biomedical*

جهت تکثیر سلول‌های استئوبلاست به‌دست آید. باید توجه داشت که این نتایج، وابستگی تکثیر سلول‌ها را به غلظت یون‌های Ca^{2+} و Si^{4+} اثبات می‌کند و به معنای سمی بودن خمیرهای تولیدشده نیست.

شکل ۶-ب ریخت‌شناسی سلول‌های MG-63 در معرض عصاره خمیرها را نشان می‌دهد. سلول‌های زنده به‌صورت کشیده شده و سلول‌های مرده به‌صورت نقاط سفید دیده می‌شوند.

لوا^۱ و همکارانش با تهیه کامپوزیت شیشه 45S5 و پلی‌لاکتید-کو-گلیکولید (PLGA) نشان دادند که رفتار سلول‌های استخوانی به مقدار شیشه زیست‌فعال در کامپوزیت بستگی دارد. رشد و تمایز سلول‌های استخوان‌ساز در مجاورت کامپوزیت حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد 45S5 بیشتر از نمونه حاوی ۵۰ درصد 45S5 بود. بنابر نتایج، کامپوزیت حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد شیشه زیست‌فعال نسبت به ترکیب حاوی ۵۰ درصد شیشه، گزینه مناسب‌تری برای تمایز سلول‌های استخوانی بود. این تحقیق ثابت می‌کند که یک حد بحرانی برای مقدار شیشه زیست‌فعال در کامپوزیت وجود دارد؛ زیرا مقدار زیاد شیشه باعث افزایش بیش از حد pH محیط کشت سلول می‌شود؛ درواقع حین فرایندهای انحلال، رسوب و تعویض یونی، یون‌های قلیایی مانند سدیم، سیلیسیم، کلسیم و فسفر از شیشه آزاد شده که باعث افزایش pH محیط می‌شوند [۳۰].

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده موارد زیر را می‌توان به‌عنوان نتیجه‌گیری بیان کرد:

- پودر شیشه‌های تهیه شده به‌روش ذوبی، غیرمتخلخل هستند اما شیشه تهیه شده به‌روش سل-ژل متخلخل بوده و سطح ویژه بالاتری نسبت به‌روش معمول ذوبی دارد.
- خمیرهای ساخته شده، تیکسوتروپ بوده و رفتار رقیق برشی دارند؛ اما تیکسوتروپی خمیر تهیه شده با شیشه سل-ژل بیشتر می‌باشد. استفاده از پودر شیشه تهیه شده به‌روش سل-ژل به جای ذوبی، به‌دلیل تخلخل و سطح

¹ Lou

- glass using various precursors", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 4, No. 3, (2015), 9-16. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2637.70309>
19. Condon, J. B., Surface area and porosity determinations by physisorption measurements and theory, Elsevier Science, USA, (2006). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>
 20. Bohner, M., Baroud, G., "Injectability of calcium phosphate pastes", *Biomaterials*, Vol. 26, No. 13, (2005), 1553-1563. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.05.010>
 21. Sundararajan, P., Eswaran, P., Marimuthu, A., Subhadra, L. B., Kannaiyan, P., "One pot synthesis and characterization of alginate stabilized semiconductor nanoparticles", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 33, No. 10, (2012), 3218-3224. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3218>
 22. Cui, X., Zhang, Y., Wang, H., Gu, Y., Li, L., Zhou, J., Zhao, S., Huang, W., Zhou, N., Wang, D., Pan, H., "An injectable borate bioactive glass cement for bone repair: Preparation, bioactivity and setting mechanism", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 432, (2016), 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.06.001>
 23. Wetzel, R., Brauer, D. S., "Apatite formation of substituted Bioglass 45S5: SBF vs. Tris", *Materials Letters*, Vol. 257, (2019), 126760. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126760>
 24. Wang, X., Chen, L., Xiang, H., Ye, J., "Influence of anti-washout agents on the rheological properties and injectability of a calcium phosphate cement", *Journal of Biomedical Material Research, Part B: Applied Biomaterials*, Vol. 81, No. 2, (2007), 410-418. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30678>
 25. Balu, R., Kumar, T. S., Ramalingam, M., Ramakrishna, S., "Electrospun polycaprolactone/poly (1,4-butylene adipate-co-polycaprolactam) blends: Potential biodegradable scaffold for bone tissue regeneration", *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, Vol. 1, No. 1, (2011), 30-39. <https://doi.org/10.1166/jbt.2011.1004>
 26. Sohrabi, M., Hesarakhi, S., Kazemzadeh, A., Alizadeh, M., "Development of injectable biocomposites from hyaluronic acid and bioactive glass nano-particles obtained from different sol-gel routes", *Material Science and Engineering C*, Vol. 33, No. 7, (2013), 3730-3744. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.05.005>
 27. Fan, J. P., Kalia, P., Di Silvio, L., Huang, J., "In vitro response of human osteoblasts to multi-step sol-gel derived bioactive glass nanoparticles for bone tissue engineering", *Material Science Engineering C*, Vol. 36, (2014), 206-214. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.12.009>
 28. Srinivasan, S., Jayasree, R., Chennazhi, K. P., Nair, S. V., Jayakumar, R., "Biocompatible alginate/nano bioactive glass ceramic composite scaffolds for periodontal tissue regeneration", *Carbohydrate Polymer*, Vol. 87, No. 1, (2012), 274-283. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.058>
 29. Maeno, S., Niki, Y., Matsumoto, H., Morioka, H., Yatabe, T., Funayama, A., Toyama, Y., Taguchi, T., Tanaka, J., "The effect of calcium ion concentration on osteoblast viability, proliferation and differentiation in monolayer and 3D culture", *Biomaterials*, Vol. 26, No. 23, (2005), 4847-4855. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.006>
 30. Lu, H. H., Tang, A., Oh, S. C., Spalazzi, J. P., Dionisio, K., "Compositional effects on the formation of a calcium phosphate layer and the response of osteoblast-like cells on polymer-bioactive glass composites", *Biomaterials*, Vol. 26, No. 32, (2005), 6323-6334. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.005>
 - Materials Research, Part B Applied Biomaterials*, Vol. 102, No. 3, (2014), 561-573. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33035>
 7. Lucas-girot, A., Zohra, F., Mami, M., Oudadesse, H., Harabi, A., Le Floch, M., "Sol-gel synthesis of a new composition of bioactive glass in the quaternary system $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$: Comparison with melting method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357, No. 18, (2011), 3322-3327. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.002>
 8. Filipović, N., Stevanović, M., Nunić, J., Cundrić, S., Filipić, M., Uskoković, D., "Synthesis of poly (ϵ -caprolactone) nanospheres in the presence of the protective agent poly (glutamic acid) and their cytotoxicity, genotoxicity and ability to induce oxidative stress in HepG2 cells", *Colloids Surface B Biointerfaces*, Vol. 117, (2014), 414-424. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.03.015>
 9. Kouhi, M., Morshed, M., Varshosaz, J., Fathi, M. H., "Poly (ϵ -caprolactone) incorporated bioactive glass nanoparticles and simvastatin nanocomposite nanofibers: Preparation, characterization and in vitro drug release for bone regeneration applications", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 228, (2013), 1057-1065. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.091>
 10. Mao, D., Li, Q., Li, D., Tan, Y., Che, Q., "3D porous poly(ϵ -caprolactone)/58S bioactive glass-sodium alginate/gelatin hybrid scaffolds prepared by a modified melt molding method for bone tissue engineering", *Materials & Design*, Vol. 160, (2018), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.08.062>
 11. Dash, T. K., Konkimalla, V. B., "Poly- ϵ -caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review", *Journal of Controlled Release*, Vol. 158, No. 1, (2012), 15-33. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.09.064>
 12. Ibraheem, D., Iqbal, M., Agusti, G., Fessi, H., Elaissari, A., "Effects of process parameters on the colloidal properties of polycaprolactone microparticles prepared by double emulsion like process", *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, Vol. 445, (2014), 79-91. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.012>
 13. Catteaux, R., Grattepanche-lebecq, I., Désanglois, F., Chai, F., Hornez, J. C., Hampshire, S., Follet-Houttemane, C., "Synthesis, characterization and bioactivity of bioglasses in the $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system prepared via sol gel", *Chemical Engineering Research Design*, Vol. 91, No. 12, (2013), 2420-2426. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.05.017>
 14. Rezabeigi, E., Wood-Adams, P. M., Drew, R. A. L., "Synthesis of 45S5 Bioglass® via a straightforward organic, nitrate-free sol-gel process", *Material Science and Engineering C: Materials for Biological Application*, Vol. 40, (2014), 248-252. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.03.042>
 15. Jones, J. R., "Review of bioactive glass: From hench to hybrids", *Acta Biomaterials*, Vol. 9, No. 1, (2013), 4457-4486. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.08.023>
 16. Borhan, Sh., Hesarakhi, S., Behnamghader, A. A., Ghasemi, E., "Rheological evaluations and in vitro studies of injectable bioactive glass-polycaprolactone-sodium alginate composites", *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, Vol. 27, No. 9, (2016), 137-152. <https://doi.org/10.1007/s10856-016-5745-y>
 17. Orsheh, Z., Borhan, Sh., Kafashan, H., "Physical, mechanical and in vitro biological evaluation of synthesized biosurfactant-modified silanated-gelatin/sodium alginate/45S5 bioglass bone tissue engineering scaffolds", *Journal Of Biomaterials Science, Polymer Edition*, Vol. 31, No. 1, (2020), 93-109. <https://doi.org/10.1080/09205063.2019.1675226>
 18. Borhan, Sh., Hesarakhi, S., Behnamghader, A. A., Ghasemi, E., "Investigation of sol-gel derived $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ bioactive



Original Research Article - Extended Abstract

Pseudocapacitive Performance of Binder-Free Nickel Hydroxide Electrode Prepared by Layer-by-Layer Chemical Deposition on Nickel Foam

Mahdi Kazazi^{1*}, Javad Rahimi Junaqani², Mehdi Delshad Chermahini³

¹ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Hamedan, Iran

² B. Sc., Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Chaharmahal and Bakhtiari, Iran

³ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Chaharmahal and Bakhtiari, Iran

*Corresponding Author's Email: m_kazazi@malayeru.ac.ir (M. Kazazi)

Paper History:

Received: 2023-01-01

Revised in revised form: 2023-01-30

Scientific Accepted: 2023-02-22

Keywords:

Supercapacitor,
Binder Free Electrode,
Nickel Hydroxide,
Electrochemical Performance

Abstract Among different active materials, nickel hydroxide is one of the most promising pseudocapacitive materials; however, its electrochemical performance is notably restricted because of its low conductivity and weak stability. To overcome these drawbacks, several solutions were suggested including making it composite with electrically conductive materials such as metal particles, various carbon materials, and conductive polymers. In addition, removing the insulating polymer binder used in the electrode preparation can reduce the internal resistance of the electrode, thus leading to improvement in its energy storage performance. In this research, a novel, facile, and efficient approach was developed to prepare a binder-free nickel hydroxide electrode, which includes the layer-by-layer chemical deposition of nickel hydroxide nanoparticles with β -phase structure on the nickel foam. The structural characterization and surface morphology of the as-prepared electrode was investigated using X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). Further, the energy storage performance of the prepared supercapacitor electrode was evaluated using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge techniques. The prepared electrode showed a specific capacitance of 767 F g^{-1} at the discharge current density of 1 A g^{-1} and cyclic stability of 91.4 % after 1000 cycles.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.378893.1263>

URL: https://www.jamt.ir/article_167310.html

1. INTRODUCTION

In recent years, energy storage is one of the most popular research topics in the scientific community. With the increasing progress in the human societies, the consumption of energy, especially clean energy, has significantly accelerated, which rose concerns about environmental pollution [1]. As one of the most advanced energy storage devices, supercapacitors exhibit significant capability and efficiency in the world of electronics due to their high energy storage capacity and very high cycle stability [2]. Pseudocapacitors, in which the electric charge is stored through an oxidation/reduction process, use metal oxides and nitrides such as RuO_x , MnO_x , and VN as well as conducting polymers such as polyaniline as electrode material [3]. Nickel hydroxide (Ni(OH)_2) is one of the best electroactive materials for pseudocapacitors due to its convenient synthesis, environmental friendliness, low cost, and acceptable theoretical specific capacitance [4]. However, this electrode material has relatively low electrical conductivity, which in turn reduces its practical specific capacitance. Due to the very low electrical conductivity of the binder used in preparing practical energy storage electrodes such as Polyvinylidene Fluoride (PVDF), a simple and efficient approach was employed in the present study to prepare

binder-free nickel hydroxide supercapacitor electrode based on the layer-by-layer deposition of active material according to the chemical precipitation method on the nickel foam current collector without using any expensive equipment.

2. MATERIALS AND METHODS

Before chemical deposition of the active material on the substrate, the nickel foam must be devoid of any pollution and oxide layer. For this purpose, the nickel foam was immersed in a 1 M HCl solution for about 10 minutes to remove the surface oxide layer and then, it was rinsed with distilled water. In order to deposit nickel hydroxide nanoparticles on the nickel foam, three solutions were prepared, and the nickel foam substrate was immersed in these solutions, respectively:

1. The first solution was a 1 % aqueous solution of ammonia at room temperature.
2. The second solution was 0.2 M nickel nitrate aqueous solution containing 1.5 wt % Triton X-100 surfactant at room temperature.
3. The third bottle contains pure double distilled water at 80°C .

The chemical deposition of nickel hydroxide on the nickel foam was conducted by successive immersion in

Please cite this article as: Kazazi, M., Rahimi Junaqani, J., Delshad Chermahini, M., "Pseudocapacitive performance of binder-free nickel hydroxide electrode prepared by layer-by-layer chemical deposition on nickel foam", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 1, (2023), 17-28. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.378893.1263>).



solutions (1) to (3). Briefly, the cleaned nickel foam substrate was immersed in the first solution, i.e., 1 % ammonia solution, for five seconds and then, it was immediately transferred to the second solution containing nickel ions and immersed in it for 15 seconds until the nickel ions could react with the hydroxide ions absorbed on the nickel foam and nickel hydroxide was precipitated. Finally, the electrode was transferred to pure water with the temperature of 80 °C and placed in it for another 15 seconds. The structural and chemical characterization of the prepared electrode was conducted using XRD and FTIR, respectively. The surface morphology of the as-prepared electrode was evaluated using the FE-SEM method. Further, the performance of the electrochemical charge storage of the prepared electrode was evaluated in a three-electrode cell containing 6 M KOH aqueous electrolyte using

cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge techniques.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of nickel hydroxide electrode

Figure 1 demonstrates the XRD pattern of the nickel foam with and without chemical deposited active material. As observed in this figure, regardless of the peaks related to pure nickel, the other peaks are attributed to crystal planes (001), (100), (101), (102), (110), and (111), respectively. The peaks correspond to the card number 117-14, which is related to the beta phase of nickel hydroxide (β -Ni(OH)₂) with a hexagonal crystal structure [5].

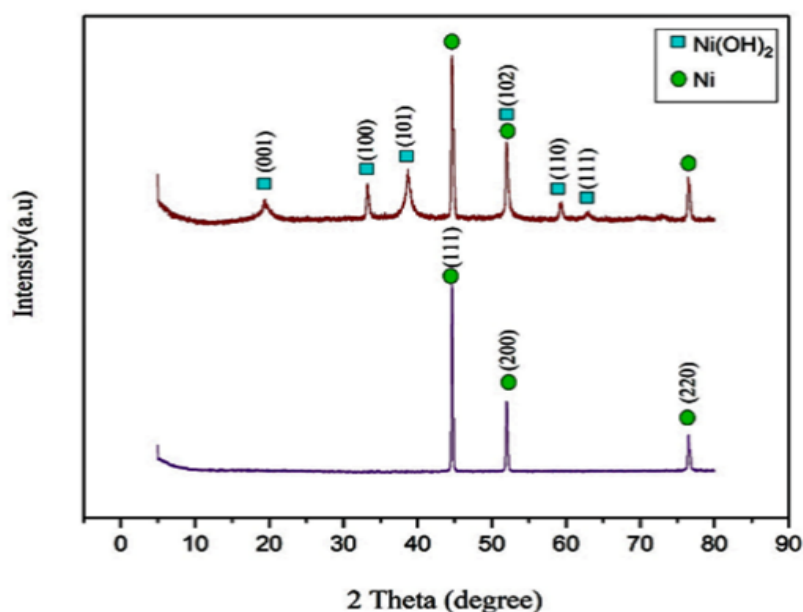


Figure 1. XRD patterns of the bare nickel foam and nickel hydroxide electrode

Figure 2 depicts the FESEM images of the bare nickel foam and nickel foam coated with nickel hydroxide in various magnifications. It can be seen that the precipitated nickel hydroxide active material has a three-dimensional porous morphology with a well-arranged flower-like structure, and it consists of nano-sheets that are intersected with each other. This unique structure can prevent their agglomeration and ensure the

maintenance and stability of their porous and three-dimensional morphology. The obtained three-dimensional porous structure enjoys many advantages in terms of charge storage because the electrolyte ions can easily migrate to the active material and thus increase its electrochemical utilization. As a result, an enhancement in both specific capacity and rate capability of the prepared electrode can be expected.

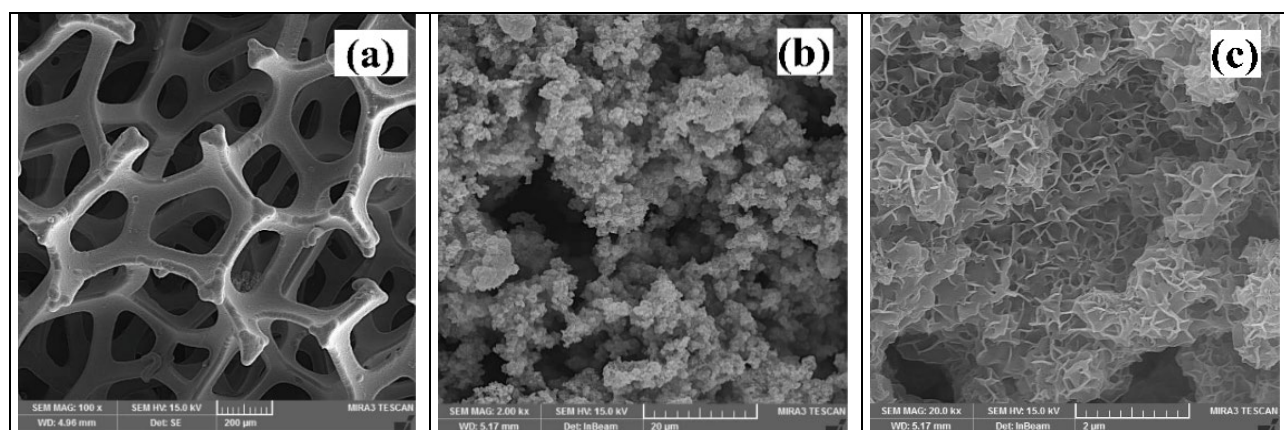


Figure 2. FESEM images of the (a) bare nickel foam and (b, c) Ni(OH)₂ deposited nickel foam

3.2. Electrochemical performance of nickel hydroxide electrode

Figure 3(a) illustrates the CV curve of the nickel hydroxide electrode at the scanning rate of 10 mV s^{-1} . As observed, the voltammogram has two oxidation and reduction peaks which appear at the voltages of about 0.38 and 0.15 V (vs. Ag/AgCl reference electrode), respectively. The formation of these peaks is attributed to the faradic reactions of oxidation/reduction, which is a characteristic of the charge storage mechanism in the electrochemical pseudocapacitors. To better understand the rate capability of the prepared binder free nickel

hydroxide electrode, the specific capacitance of the electrode was calculated at different current rates, and the results are shown in Figure 3(b). According to this figure, with an increase in the discharge current rate, the electrode capacity would decrease. This behavior was observed in all pseudocapacitive electrodes that resulted from the insufficient time for electrolyte ions to diffuse into the active material of the electrode. However, it should be noted that despite the ten-fold increase in the discharge current rate from 1 to 10 A g^{-1} , the capacitance decreased from 767 to 305 F g^{-1} , indicating a 60.2 % decrease in the specific capacitance.

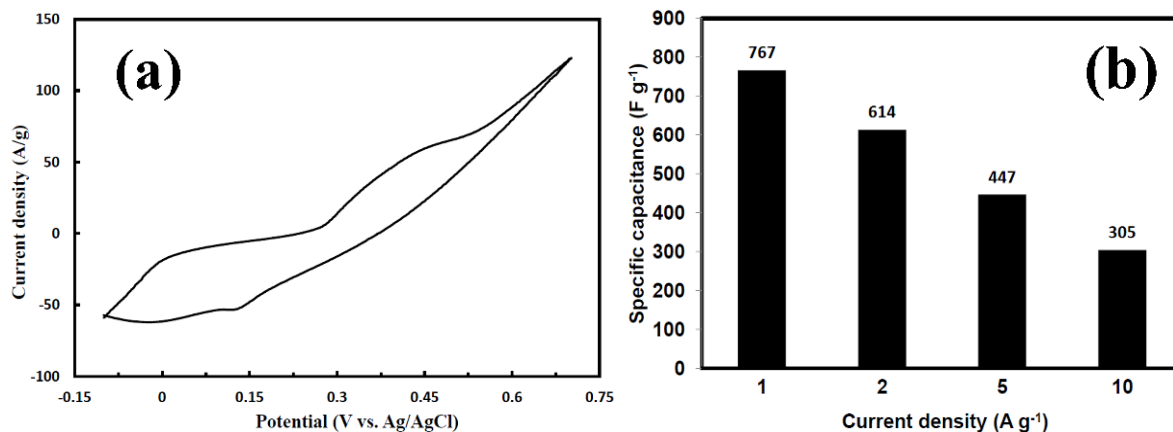


Figure 3. (a) Cyclic voltammetry and (b) current rate performance of the nickel hydroxide electrode

4. CONCLUSION

In the present research, nickel hydroxide was deposited on the nickel foam current collector using a new method of layer-by-layer chemical deposition without using any non-conductive polymer binders. The structural and morphological characterization as well as the charge storage performance of the prepared electrode was carefully investigated. The results confirmed the successful precipitation of the beta phase of nickel hydroxide with a porous and three-dimensional structure consisting of intersected nanosheets, which showed a high specific capacity of 767 F g^{-1} at the current rate of 1 A g^{-1} . Of note, the prepared electrode showed good cyclic stability with 90.6 % capacitance retention after 1000 charge and discharge cycles. Finally, the obtained results revealed that the proposed method for preparing the electrode can be promisingly employed to prepare other supercapacitor and batteries electrodes.

5. ACKNOWLEDGEMENT

We are gratefully thanking Mr. Mohammad Javad Shahrokhi Shahraki.

REFERENCES

- Kazazi, M., "High-performance electrode based on electrochemical polymerization of polypyrrole film on electrophoretically deposited CNTs conductive framework for supercapacitors", *Solid State Ionics*, Vol. 336, (2019), 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.021>
- Simon, P., Gogotsi, Y., "Materials for electrochemical capacitors", *Nature Materials*, Vol. 7, (2008), 845-854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Faryabi, M., Kazazi, M., "Electrochemical deposition of manganese hexacyanoferrate nanoparticles on a graphite substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologiesn (JAMT)*, Vol. 8, (2019), 13-20 (In Persian). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
- Parvizi, P., Kazazi, M., "Binder-free copper hexacyanoferrate electrode prepared by pulse galvanostatic electrochemical deposition for aqueous-based Al-ion batteries", *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, Vol. 4, (2018), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
- Liu, H. B., Xiang, L., Jin, Y., "Hydrothermal modification and characterization of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with high discharge capability", *Crystal Growth & Design*, Vol. 6, (2006), 283-286. <https://doi.org/10.1021/CG050119P>



مقاله کامل پژوهشی

کارایی شبه‌خازنی الکتروود بدون چسب هیدروکسید نیکل تهیه شده به روش رسوب‌نشانی شیمیایی لایه‌به‌لایه بر سطح فوم نیکل

مهدی کزازی^{۱*}، جواد رحیمی جونقانی^۲، مهدی دلشاد چرمهینی^۳

^۱دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران

^۲کارشناسی، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، چهارمحال و بختیاری، ایران

^۳استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، چهارمحال و بختیاری، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۰/۱۱

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۱۱/۱۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۲/۰۳

کلیدواژه‌ها:

ابرخازن،

الکتروود بدون چسب،

هیدروکسید نیکل،

کارایی الکتروشیمیایی

چکیده در بین مواد فعال مختلف، هیدروکسید نیکل یکی از مستعدترین و باقابلیت‌ترین مواد شبه‌خازنی است؛ ولی عملکرد الکتروشیمیایی آن به دلیل هدایت الکتریکی پایین و پایداری ضعیف محدود شده است. برای غلبه بر این مشکل، راهکارهای متعددی از جمله کامپوزیت کردن آن با مواد هادی الکتریسته مانند ذرات فلزی، انواع مواد کربنی و بسپارهای رسانا، وجود دارد. همچنین، حذف چسب بسپار نارسای مورد استفاده در ساخت الکتروود می‌تواند سبب کاهش مقاومت داخلی الکتروود شده و در نتیجه منجر به بهبود عملکرد ذخیره‌سازی انرژی در آن شود. در این تحقیق، از یک روش نو، ساده و کارآمد برای تهیه الکتروود بدون چسب هیدروکسید نیکل استفاده شده است که شامل رسوب‌نشانی شیمیایی لایه‌به‌لایه نانوذرات هیدروکسید نیکل با فاز بتا بر سطح فوم نیکل می‌باشد. مشخصه‌یابی ساختار و ریخت‌شناسی سطحی الکتروود تهیه شده با استفاده از پراش پرتوی ایکس، طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوری (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، عملکرد ذخیره‌سازی انرژی الکتروود ابرخازنی تهیه شده با استفاده از روش‌های ولتاژمتری چرخه‌ای و شارژ-تخلیه جریان ثابت مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌طور خلاصه، الکتروود تهیه شده دارای ظرفیت ویژه ۷۶۷ فاراد بر گرم در چگالی جریان تخلیه ۱ آمپر بر گرم و پایداری چرخه‌ای ۹۰/۶ درصد پس از ۱۰۰۰ چرخه می‌باشد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.378893.1263> URL: https://www.jamt.ir/article_167310.html

۱- مقدمه

کم‌حجم نظیر تلفن‌های همراه^۱ و لپ‌تاپ‌ها^۲ نیاز به سامانه‌های^۳ ذخیره انرژی به‌صورت ایمن و طولانی‌مدت با چگالی توان و انرژی بالا بیش‌ازپیش احساس می‌شود [۱]. وسایل مختلفی برای ذخیره انرژی از قبیل باتری‌ها، خازن‌ها، ابرخازن‌ها^۴ و ... وجود دارند.

ابرخازن‌ها به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین وسایل ذخیره کننده انرژی به‌واسطه ظرفیت بالای ذخیره انرژی و پایداری

در سال‌های اخیر ذخیره انرژی یکی از مهم‌ترین موضوعات جامعه علمی بوده است. با پیشرفت روزافزون جوامع بشری، مصرف انرژی به‌خصوص انرژی‌های پاک نیز سرعت گرفته است که این به‌خاطر نگرانی‌ها از آلودگی‌های زیست‌محیطی است. همچنین با توسعه سریع وسایل الکترونیکی

^۱ Mobile Phones

^۲ Laptops

^۳ Systems

^۴ Supercapacitors

چرخه‌ای بسیار بالا در دنیای الکترونیک، قابلیت و کارایی قابل توجهی دارند [۲ و ۳]؛ اما آنها دارای ولتاژ شکست پایین بین ۲ تا ۳ ولت می‌باشند. نوعی از ابرخازن‌ها بار الکتریکی را در میدان الکتریکی که در بین الکترودها و الکترولیت تشکیل شده است، ذخیره می‌کنند. براساس سازوکار^۱ ذخیره‌سازی بار الکتریکی، ابرخازن‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: ۱- خازنهای لایه دوگانه الکتریکی^۲ (EDLC) که در این نوع خازن‌ها در حالت ایده‌آل، هیچ الکترونی از فصل مشترک الکترودها عبور نکرده و ذخیره بار و انرژی الکتریکی به صورت استاتیک در فصل مشترک الکترودها/الکترولیت صورت می‌گیرد. در واقع رفتار سیستم در این حالت غیرفاردیک^۳ است [۶-۴]. سازوکار EDLC ها به صورت مستقیم با مساحت فصل مشترک الکترودها با الکترولیت متناسب است. ۲- شبه‌خازن‌ها^۴ که در آنها بار الکتریکی از طریق انجام یک فرایند اکسایش/کاهش در خازن ذخیره می‌شود. در این نوع خازن‌های الکتروشیمیایی انتقال بار از نوع فاردیک است. موادی که در این نوع ابرخازن‌ها به کار می‌روند باید قابلیت اکسیداسیون و احیاء را به صورت برگشت‌پذیر داشته باشند. امکان ذخیره‌سازی انرژی با سازوکار دوم، یعنی رفتار شبه‌خازنی، نسبت به ابرخازن‌های لایه دوگانه بیشتر است؛ با این وجود، رفتار شبه‌خازنی، چگالی توان پایین‌تر و پایداری چرخه‌ای کمتری دارد. موادی که دارای رفتار شبه‌خازنی هستند شامل اکسیدها و نیتrideها مانند MnO_x ، RuO_x و VN و نیز بسپارهای^۵ هادی مانند پلی‌انیلین می‌باشند. سازوکار عملکرد ابرخازن‌ها به نوع ماده الکترودی بستگی دارد [۱۲-۷].

هیدروکسید نیکل (Ni(OH)_2) به دلیل سنتز سهل و راحت، سازگاری با محیط‌زیست، صرفه اقتصادی، ظرفیت ذخیره‌بار ویژه تئوری قابل قبول و عملکرد رضایت‌بخش اکسایش/کاهش الکتروشیمیایی یکی از بهترین مواد فعال الکترودی برای شبه‌خازن‌ها به شمار می‌آید [۱۳-۱۵].

هیدروکسید نیکل به عنوان یک ماده مهم و کاربردی در علم شیمی، فیزیک و مواد شناخته شده است که دارای کاربردهای بسیاری از جمله فوتوکاتالیست [۱۶]، الکتروکاتالیست [۱۷]،

ابرخازن [۱۳]، باتری [۱۸]، حسگرهای الکتروشیمیایی^۶ [۱۹] و غیره می‌باشد. براساس ساختار بلورین، هیدروکسید نیکل به دو فاز آلفا و بتا طبقه‌بندی می‌شود [۲۰]. فاز بتای هیدروکسید نیکل با بروسیت (Mg(OH)_2) هم‌ساختار است. همچنین، فاز آلفا از لایه‌های موازی $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ تشکیل شده است که لایه‌لای لایه‌ها توسط مولکول‌های آب اشغال شده‌اند [۲۱]. قابل توجه است که فاز آلفا ناپایدار بوده و اغلب در فرایند تهیه، به سرعت به فاز بتا تبدیل می‌شود [۲۲]. باتوجه به این که در بسیاری از کاربردها اندازه و شکل ذرات تأثیر قابل توجهی بر عملکرد آنها دارد، روش‌های سنتز متنوعی برای تهیه هیدروکسید نیکل استفاده شده‌اند که می‌توان به رسوب‌نشانی شیمیایی [۲۳]، رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی [۲۴]، سل-ژل [۲۵]، هیدروترمال [۲۰] و غیره اشاره کرد.

علی‌رغم این که Ni(OH)_2 نسبت به NiO ظرفیت ذخیره‌بار ویژه تئوری بالاتری دارد، به دلیل پایداری ساختاری پایین و مقاومت الکتریکی بالا، انتقال الکترون در آن با محدودیت مواجه است؛ به این معنی که Ni(OH)_2 هدایت الکتریکی پایینی دارد [۲۶]. برای رفع این مشکل و بهبود عملکرد ذخیره‌سازی و بالا بردن هدایت الکتریکی Ni(OH)_2 روش‌های گوناگونی وجود دارند که به کمک آنها می‌توان هدایت الکتریکی و همچنین پایداری ساختاری آن را برای به دست آوردن عملکرد الکتروشیمیایی بهتر بهبود داد. یکی از راهکارهای اساسی، کامپوزیت^۷ کردن مواد فعال بر پایه هیدروکسید نیکل با مواد رسانای الکتریکی است که از این بین می‌توان به انواع مواد کربنی، بسپارهای هادی و ذرات فلزی اشاره کرد. همچنین، در روش‌های سنتی ساخت الکترودها، از یک بسپار عایق الکتریسته مانند پلی‌وینیلیدن فلوراید^۸ (PVDF) به عنوان چسب^۹ برای اتصال مواد فعال به سطح الکترودها استفاده می‌شود که این اتصال‌دهنده بسپار بر روی سطح ذرات فعال نشسته و باعث افزایش مقاومت داخلی الکترودها و در نتیجه افت قابل توجه عملکرد الکتروشیمیایی و قابلیت ذخیره‌کنندگی انرژی الکترودها می‌شود. برای غلبه بر این مشکل می‌توان مواد فعال را به طور

⁶ Electrochemical Sensor⁷ Composite⁸ Polyvinylidene Fluoride⁹ Binder¹ Mechanism² Electrical Double Layer Capacitors³ Non-Faradic⁴ Pseudocapacitors⁵ Polymers

۲-۲- آماده‌سازی محلول‌ها

برای پوشش‌دهی نانوذرات هیدروکسید نیکل بر روی فوم نیکل احتیاج به تهیه سه محلول به صورت زیر است که زیرلایه فوم نیکل به ترتیب برای زمانهای مشخص در این محلول‌ها غوطه‌ور می‌شود:

(۱) محلول اول، محلول آبی ۱ درصد وزنی آمونیاک است که در دمای محیط مورد استفاده قرار می‌گیرد.

(۲) محلول دوم، محلول ۲ درصد مولار نیترات نیکل حاوی سورفکتانت تریتون X-100 می‌باشد. برای تهیه این محلول ابتدا ۲/۹۱ گرم نیترات نیکل شش‌آبه را به مقداری آب دوبار تقطیر اضافه کرده و پس از انحلال کامل، ۱/۵ میلی‌لیتر تریتون X-100 را به محلول اضافه می‌کنیم و در نهایت حجم محلول را به ۵۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم. محلول دوم نیز در دمای محیط مورد استفاده قرار می‌گیرد.

(۳) بشر سوم حاوی آب دوبار تقطیر خالص می‌باشد که تا ۸۰ درجه سلسیوس گرم می‌شود.

۲-۳- رسوب شیمیایی نانوذرات هیدروکسید نیکل

لایه‌نشانی هیدروکسید نیکل بر بستر فوم نیکل توسط غوطه‌وری متوالی در محلول‌های شماره (۱) تا (۳) صورت می‌گیرد. شکل (۱) شماتیکی از روند لایه‌نشانی شیمیایی را نشان می‌دهد. به‌طور خلاصه، زیرلایه فوم نیکل تمیزشده، در محلول اول یعنی محلول ۱ درصد آمونیاک برای ۵ ثانیه غوطه‌ور شده و سپس از درون محلول خارج می‌شود و با تکان دادن، محلول آمونیاک اضافی از روی الکتروود گرفته می‌شود. سپس الکتروود بلافاصله به محلول دوم که یون‌های نیکل در آن قرار دارند، منتقل شده و برای ۱۵ ثانیه در آن قرار می‌گیرد تا یون‌های نیکل با یون‌های هیدروکسید جذب‌شده بر بستر فوم نیکل، واکنش داده و هیدروکسید نیکل رسوب کند. در نهایت، الکتروود به بشر آب خالص با دمای ۸۰ درجه سلسیوس منتقل و برای ۱۵ ثانیه دیگر در آن قرار می‌گیرد. مراحل صورت‌گرفته تا اینجا، به‌عنوان یک چرخه در نظر گرفته می‌شوند که با تکرار این چرخه‌ها ضخامت لایه افزایش می‌یابد. بنابراین، بسته به ضخامت

مستقیم و بدون استفاده از چسب بر سطح الکتروود پوشش داد که برای این هدف از روش‌های مختلفی نظیر رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی، رسوب‌نشانی الکتروفروریتیک^۱ و ... استفاده می‌شود.

در تحقیق حاضر، برای ساخت الکتروودهای ابرخازنی بدون چسب، از یک روش ساده و کارآمد استفاده شده است که مبتنی بر رسوب‌نشانی لایه‌لایه مواد فعال به‌روش شیمیایی و بدون بهره‌گیری از هرگونه تجهیز پرهزینه‌ای می‌باشد. الکتروود تهیه‌شده با روش‌های مختلفی مشخصه‌یابی شد و عملکرد ذخیره‌سازی انرژی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌طور خلاصه، نتایج به‌دست‌آمده عملکرد قابل‌قبول الکتروود تهیه‌شده را نشان دادند که امیدواری برای استفاده از این روش را در تهیه انواع الکتروودهای بدون چسب در باتری‌ها و ابرخازن‌ها افزایش می‌دهد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، همه مواد اولیه شامل نیترات نیکل، هیدروکسید آمونیوم، تریتون^۲ X-100، اسیدکلریدریک، استون، اتانول و هیدروکسید پتاسیم مورد استفاده از درجه آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک^۳ آلمان خریداری شدند. همچنین از آب دوبار تقطیر به‌عنوان حلال در تمام مراحل آزمایش استفاده شد.

۲-۱- آماده‌سازی بستر فوم نیکل

قبل از لایه‌نشانی بر روی بستر، فوم نیکل باید عاری از هرگونه آلودگی و لایه اکسیدی باشد. برای این منظور، ابتدا فوم نیکل در ابعاد ۲ در ۱ سانتی‌متر برش داده شد؛ زیرلایه پس از شستشو با مواد شوینده، در محلول یک مولار اسیدکلریدریک برای مدت زمان حدود ۱۰ دقیقه غوطه‌ور شد تا لایه اکسیدی سطحی زدوده شود و پس از شستشو با آب فراوان، در محلول اتانول قرار گرفت تا آلودگی‌ها و چربی‌ها از سطح حذف شوند. در نهایت زیرلایه موردنظر در خشک‌کن^۴ خشک گردید تا در مرحله بعد نانوذرات هیدروکسید نیکل بر روی آن لایه‌نشانی شوند.

³ Merck

⁴ Oven

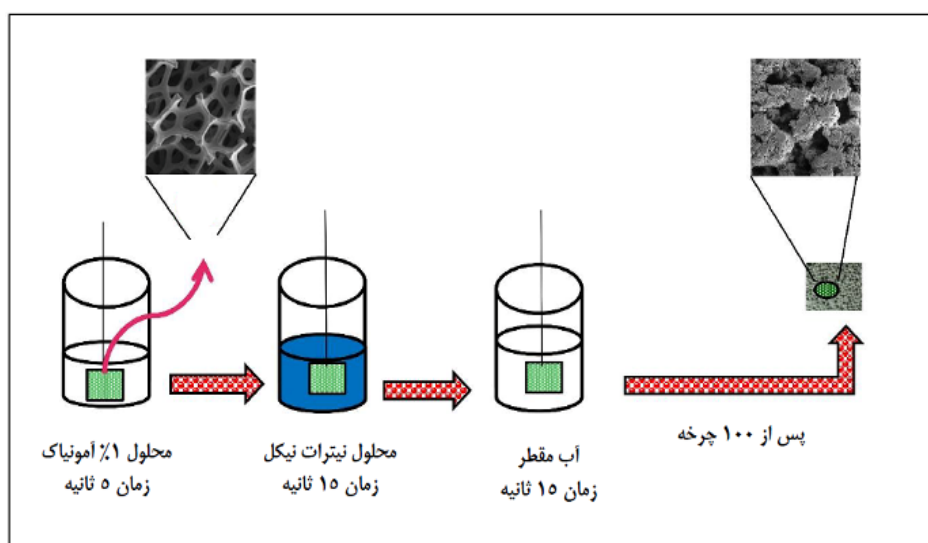
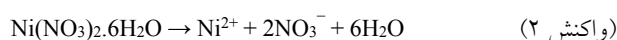
¹ Electrophoretic Deposition

² Triton X-100



درواقع در این سه مرحله به‌ترتیب اتفاقات زیر رخ می‌دهد که شامل جذب یون‌های هیدروکسید در مرحله اول بر روی سطح فوم نیکل طبق واکنش شماره (۱)؛ جذب یون نیکل بر روی سطح الکترود طبق واکنش شماره (۲) و در ادامه، رسوب در جای هیدروکسید نیکل در همان محل طبق واکنش شماره (۳) می‌باشد. طبق شکل شماره (۱) زدودن ذرات شل و اتصال‌نیافته به زیرلایه در اثر غوطه‌وری در آب مقطر، در مرحله سوم انجام می‌شود تا فقط ذرات متصل در هر مرحله باقی بمانند.

موردنظر، چرخه‌ها تکرار می‌شوند و در نهایت الکترودها در خشک‌کن خشک می‌شوند. تعداد چرخه‌ها به‌گونه‌ای درنظر گرفته شد که وزن متوسط ماده فعال هیدروکسید نیکل در هر سانتی‌متر مربع از الکترود حدود ۴ میلی‌گرم باشد. رسوب‌نشانی شیمیایی هیدروکسید نیکل توسط واکنش‌های زیر خلاصه می‌شود:



شکل ۱. شماتیکی از فرایند رسوب‌نشانی نانوذرات هیدروکسید نیکل بر بستر فوم نیکل

۲-۵- بررسی الکتروشیمیایی الکترود

بررسی کارایی الکتروشیمیایی الکترود ابرخازنی در سیستم سه‌الکترودی دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات (ساخت شرکت اتولب^۶) با استفاده از روش‌های ولتاژمتری چرخه‌ای^۷ و شارژ/تخلیه^۸ جریان ثابت انجام شد که در آن از الکترود استاندارد نقره/نقره کلرید (Ag/AgCl) و پلاتین به‌ترتیب به‌عنوان الکترود مرجع و کمکی بهره گرفته شد. همچنین، الکترود تهیه شده به‌عنوان الکترود کاری مورد استفاده قرار گرفت. الکترولیت مورد استفاده، محلول آبی ۶ مولار هیدروکسید پتاسیم در دمای اتاق بود. آزمونهای ولتاژمتری چرخه‌ای، در

۲-۴- مشخصه‌یابی الکترود هیدروکسید نیکل

تحلیل فازی^۱ و ساختاری پوشش ایجاد شده با استفاده از پراش اشعه ایکس^۲ (XRD)، (مدل X'Pert-MPD PRO-PW3040/60) و با زاویه روبشی ۲θ از ۵ تا ۸۰ درجه انجام شد. ساختار شیمیایی ماده فعال هیدروکسید نیکل با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز^۳ (FTIR) ساخت شرکت بروکر^۴ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، ریخت‌شناسی سطحی الکترود تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۵ (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN-XMU ارزیابی شد.

^۵ Field Emission Scanning Electron Microscopy

^۶ Autolab

^۷ Cyclic Voltammetry

^۸ Galvanostatic Charge/Discharge

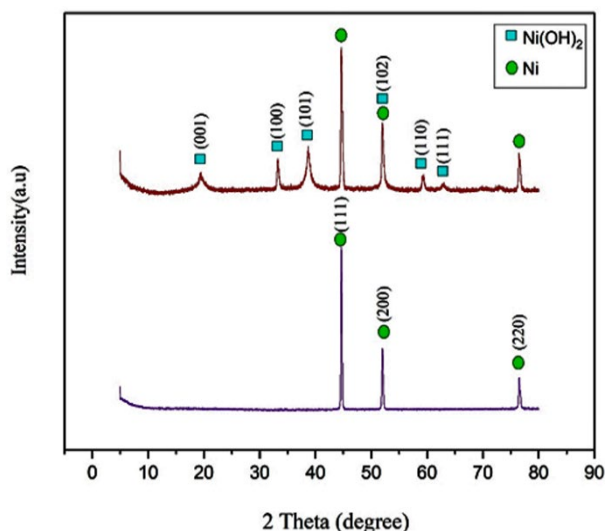
^۱ Phase Analysis

^۲ X-Ray Diffraction

^۳ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

^۴ Bruker

گروه‌های هیدروکسیل حاصل از قرار گرفتن مولکول‌های آب واقع در فضای بین‌لایه‌ای ساختار هیدروکسید نیکل نسبت داده می‌شود. همچنین، قله مشاهده شده در عدد موج 1627 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب موجود در بین لایه‌های هیدروکسید نیکل است [۲۹]. قله‌هایی در اعداد موج 1480 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} به ارتعاش یون‌های مستقر NO_3^- نسبت داده می‌شوند [۲۹ و ۳۰]. نوارهایی که عدد موج کوچک‌تر از 1000 cm^{-1} دارند به ارتعاش Ni-O و Ni-OH مربوط می‌شوند [۲۹]. جذب سطحی در عدد موج‌های 1301 cm^{-1} و 1101 cm^{-1} به اتر آروماتیک^۲ ربط داده می‌شوند [۲۹ و ۳۱]. با بررسی بیشتر طیف‌های FTIR، نوارهای موجود در عدد موج‌های ۲۹۵۹ و 2878 cm^{-1} به ترتیب به دلیل ارتعاش کششی پیوند C-H در گروه‌های CH_3 - و CH_2 - ایجاد شده‌اند [۳۲]. نتایج FTIR نشان می‌دهند که سورفکتانت (Triton X-100) به سطح نانوذرات هیدروکسید نیکل متصل شده است. نتایج به دست آمده، وجود مولکول‌های آب، یون‌های هیدروکسیل و نیترات را اثبات می‌کنند.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس فوم نیکل خالص و الکتروکسید نیکل

به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطحی الکتروکسید تهیه شده و همچنین نحوه توزیع اندازه ذرات ماده فعال رسوب داده شده بر سطح الکتروکسید، بررسی‌های میکروسکوپی انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۳ (FESEM) از فوم

نرخ‌های روبش پتانسیل ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل (-0.1) تا (0.7) ولت نسبت به الکتروکد مرجع Ag/AgCl انجام شدند. آزمونهای شارژ/تخلیه در چگالی جریانهای ثابت مختلف ۱، ۲، ۵ و ۱۰ آمپر بر گرم اندازه‌گیری شدند. ظرفیت ویژه الکتروکدهای ابرخازنی تهیه شده با استفاده از زمان تخلیه (Δt) (مطابق منحنی‌های تخلیه در آزمون شارژ-تخلیه) الکتروشیمیایی مطابق معادله (۱) بدست آمدند.

$$C = \frac{i * \Delta t}{m * \Delta V} \quad (\text{معادله ۱})$$

که در این رابطه، (C) ظرفیت ویژه خازن برحسب فاراد بر گرم، (i) جریان تخلیه برحسب آمپر، (m) وزن ماده فعال برحسب میلی‌گرم و (ΔV) بازه پتانسیل برحسب ولت است [۲۷].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی الکتروکسید نیکل

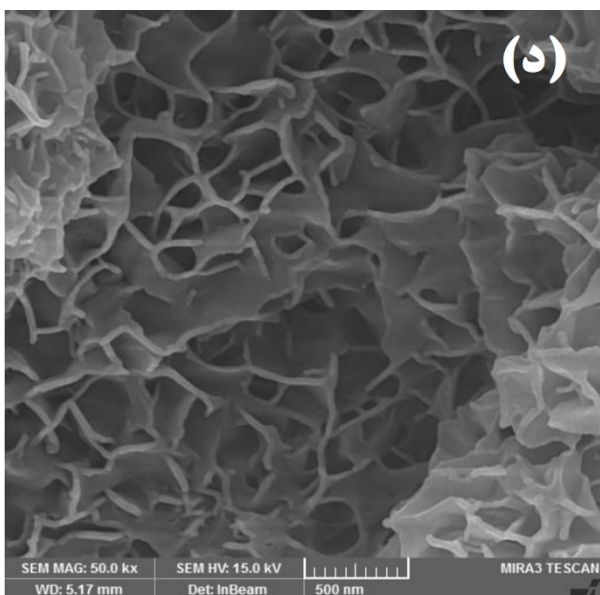
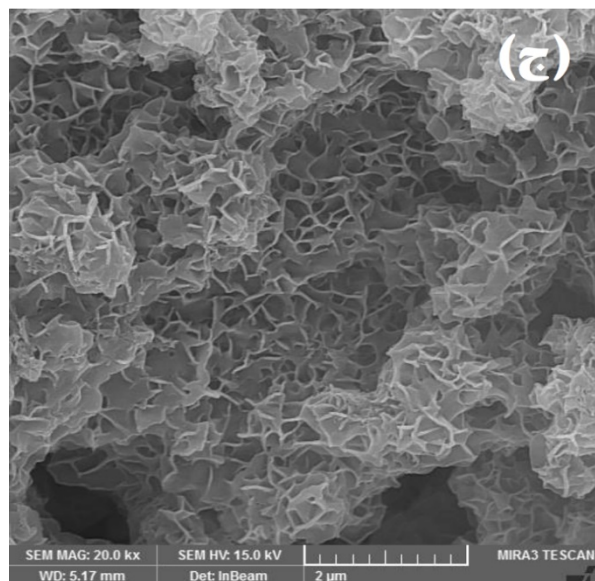
ساختار فازی لایه نازک پوشش داده شده بر سطح فوم نیکل با استفاده از پراش اشعه ایکس بررسی شد. شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس از سطح فوم نیکل بدون پوشش و همچنین الکتروکسید تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، صرف‌نظر از قله‌های مربوط به نیکل خالص، سایر قله‌های مشخص شده به ترتیب مربوط به صفحات بلورین (001) ، (100) ، (101) ، (110) ، (111) و (200) می‌باشند. قله‌های مشخص شده با شماره کارت ۱۱۷-۱۴ مطابقت دارند که مربوط به فاز بتای هیدروکسید نیکل $(\beta\text{-Ni(OH)}_2)$ با ساختار بلورین هگزاگونال^۱ می‌باشد [۲۸]. همچنین، مشاهده می‌شود که این فاز خالص است و فاز آلفای هیدروکسید نیکل به چشم نمی‌خورد.

به منظور بررسی ساختاری بیشتر الکتروکسید تهیه شده، از طیف‌سنجی مادون قرمز انتگرال فوریه (FTIR) استفاده شد. شکل (۳) طیف FTIR به دست آمده از پوشش خراشیده شده از سطح فوم نیکل را نشان می‌دهد. مطابق نمودار، قله موجود در عدد موج 3643 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) پیوند غیرهیدروژنی است. نوار وسیع در عدد موج حدود 3559 cm^{-1} به قله جذبی ارتعاش کششی

³ Field Emission Scanning Electron Microscopy

¹ Hexagonal

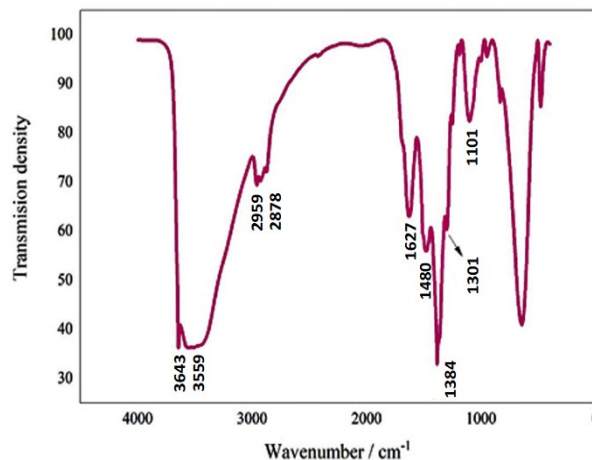
² Aromatic Ether



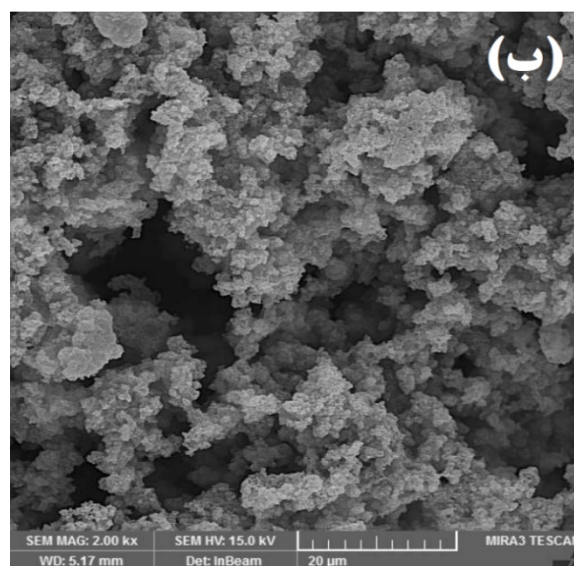
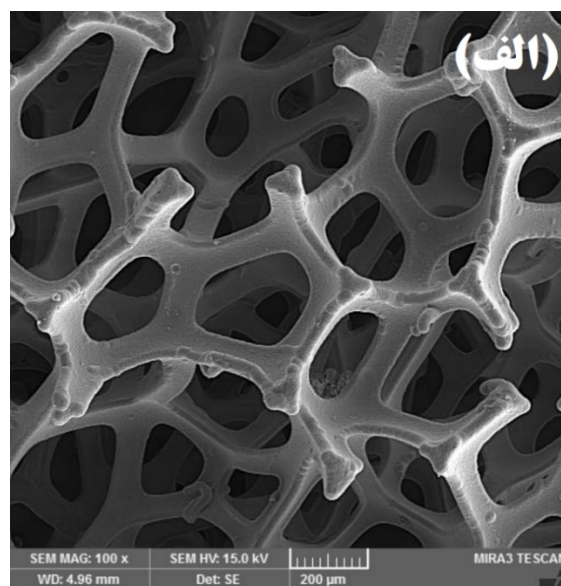
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح (الف) فوم نیکل خالص و (ب-ج-د) نانورقه‌های هیدروکسید نیکل در بزرگنمایی‌های مختلف

همان‌طور که از تصاویر به‌خوبی مشخص است، فوم نیکل خالص (شکل ۴-الف) دارای ساختاری متخلخل و منظم بوده که به‌عنوان بستری بسیار مناسب برای کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی شناخته شده است؛ زیرا ساختار متخلخل آن سبب تسهیل جابجایی یون‌های الکترولیت می‌شود. همچنین، مشاهده می‌شود که ماده فعال هیدروکسید نیکل رسوب کرده (شکل ۴-ب-ج-د)، دارای ریخت‌شناسی متخلخل سه‌بعدی و ساختاری شبیه به گُل است که به‌خوبی آرایش یافته‌اند و آنها متشکل از نانورقه‌هایی هستند که با یکدیگر تقاطع یافته‌اند که این خود از آگلومره شدن آنها جلوگیری کرده و سبب حفظ و

نیکل خالص و فوم نیکل پوشش‌دهی شده با هیدروکسید نیکل در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل (۴) نشان داده شده‌اند.

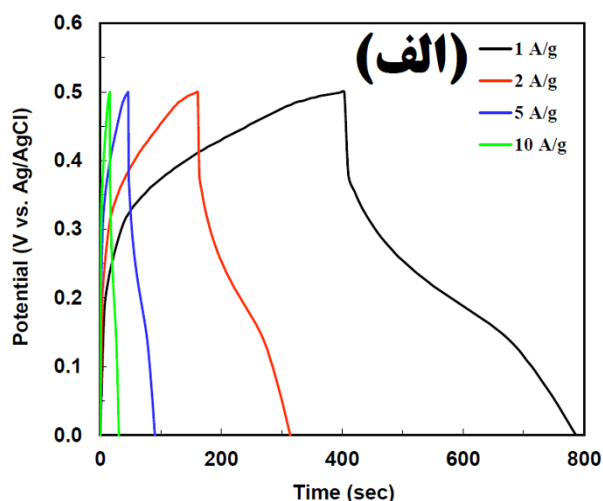


شکل ۳. طیف FTIR نانوذرات هیدروکسید نیکل



به‌منظور بررسی بیشتر عملکرد شبه‌خازنی الکتروکد هیدروکسید نیکل و همچنین محاسبه ظرفیت ویژه الکتروکد، اندازه‌گیری‌های شارژ/تخلیه جریان ثابت در نرخ جریانهای مختلف ۱، ۲، ۵ و ۱۰ آمپر بر گرم انجام شدند. همان‌طور که در شکل (۶-الف) قابل مشاهده است، همه منحنی‌های شارژ/تخلیه در نرخ‌های مختلف دارای ناحیه ولتاژ پایا^۳ در هر دو قسمت شارژ و تخلیه می‌باشند که متناسب با قله‌های اکسایش/کاهش در منحنی‌های CV بوده و مجدداً بیانگر رفتار شبه‌خازنی الکتروکد تهیه شده است.

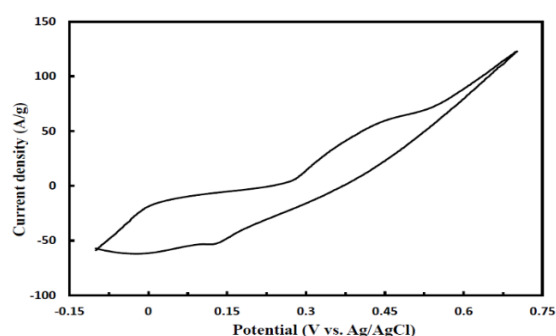
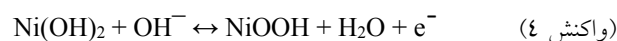
برای درک بهتر قابلیت جریان‌دهی^۴ الکتروکد هیدروکسید نیکل بدون چسب تهیه شده، ظرفیت ویژه الکتروکد در نرخ جریانهای مختلف با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد که نتایج در شکل (۶-ب) نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ جریان تخلیه، ظرفیت الکتروکد کاهش می‌یابد که این موضوع در همه الکتروکدهای شبه‌خازنی مشاهده شده است و به‌دلیل عدم فرصت کافی برای نفوذ یون‌های الکتروکد به سمت ماده فعال الکتروکد و در نتیجه، کاهش استفاده الکتروشیمیایی از ماده الکتروکد است؛ به‌رحال قابل‌محاسبه است که با وجود افزایش ۱۰ برابری جریان تخلیه از ۱ به ۱۰ آمپر بر گرم، ظرفیت از ۷۶۷ به ۳۰۵ فاراد بر گرم کاهش یافته که نشان‌دهنده کاهش ۶۰/۲ درصدی ظرفیت ویژه است. با توجه به ساختار متخلخل الکتروکد، ضعف فرایند انتقال بار الکتریکی به‌دلیل هدایت الکتریکی پایین هیدروکسید نیکل می‌تواند مسئول این کاهش ظرفیت باشد [۳۵].



پایداری ریخت‌شناسی^۱ متخلخل و سه‌بعدی آنها می‌شود. ساختار متخلخل سه‌بعدی به‌دست‌آمده دارای مزایای زیادی به‌جهت ذخیره بار می‌باشد؛ به‌این دلیل که یون‌های الکتروکد به آسانی می‌توانند به سمت ماده فعال نفوذ کرده و در نتیجه سبب افزایش استفاده مفید الکتروشیمیایی شوند. در نهایت، افزایش ظرفیت ویژه و بهبود نرخ جریان‌دهی الکتروکد تهیه شده به‌دلیل ساختار منحصربه‌فرد ایجاد شده، مورد انتظار است [۲۹].

۲-۳- بررسی عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکد هیدروکسید نیکل

عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکد بدون چسب هیدروکسید نیکل تهیه شده با استفاده از آزمونهای ولتاژمتری چرخه‌ای و شارژ/تخلیه جریان ثابت در سیستم سه‌الکتروکد با الکتروکد ۶ مولار هیدروکسید پتاسیم ارزیابی شد. شکل (۵) منحنی ولتاژمتری چرخه‌ای^۲ (CV) الکتروکد هیدروکسید نیکل را در نرخ روبش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، ولتاژموگرام دارای دو قله اکسایش و کاهش است که به ترتیب در ولتاژ حدود ۰/۳۸ و ۰/۱۵ ولت نسبت به الکتروکد استاندارد Ag/AgCl ظاهر شده‌اند. وجود این قله‌ها به واکنش‌های فارادیک اکسایش/کاهش نسبت داده می‌شوند که مشخصه رفتار و سازوکار شبه‌خازن‌های الکتروشیمیایی است. این قله‌های فارادیک به تبدیل الکتروشیمیایی و برگشت‌پذیر هیدروکسید نیکل به اکسی‌هیدروکسید نیکل مطابق واکنش (۴) مربوط می‌شوند [۳۳ و ۳۴]:



شکل ۵. منحنی ولتاژمتری چرخه‌ای الکتروکد Ni(OH)₂ در نرخ روبش

۱۰ mV s⁻¹

³ Voltage Plateau

⁴ Rate Capacity

¹ Morphology

² Cyclic Voltammetry

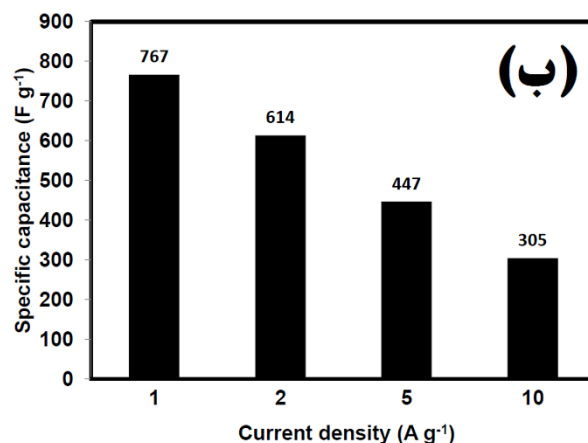
رسوب‌نشانی شیمیایی لایه‌به‌لایه و بدون استفاده از چسب‌های نارسا بر روی جمع‌کننده جریان فوم نیکل پوشش‌دهی شد و مشخصه‌یابی ساختاری و ریخت‌شناسی و همچنین عملکرد ذخیره‌سازی انرژی الکتروود تهیه شده به‌دقت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج، نشان‌دهنده رسوب موفقیت‌آمیز فاز بتای هیدروکسید نیکل با ساختاری متخلخل و سه‌بعدی متشکل از نانورقه‌های درهم‌تنیده بود که ظرفیت ویژه بالای ۷۶۷ فاراد بر گرم را در نرخ جریان ۱ آمپر بر گرم نشان می‌دهد. همچنین، الکتروود تهیه شده پایداری چرخه‌ای خوب با ابقای ظرفیت ۹۰/۶ درصد را پس از ۱۰۰۰ چرخه شارژ و تخلیه ارائه داد. در نهایت، نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که روش ارائه شده برای تهیه الکتروود می‌تواند به‌صورت امیدوارکننده‌ای در ساخت سایر الکتروودهای ابرخازنی و باتری مورد استفاده قرار بگیرد.

۵- سپاسگزاری

از آقای مهندس محمدجواد شاه‌رخ‌ی شهرکی سپاسگزاری می‌شود.

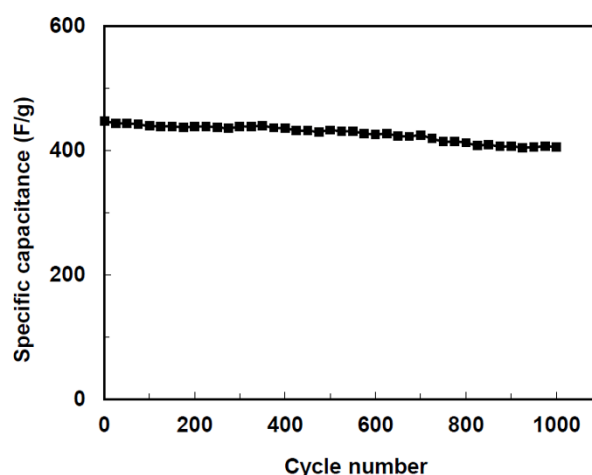
مراجع

1. Kazazi, M., "High-performance electrode based on electrochemical polymerization of polypyrrole film on electrophoretically deposited CNTs conductive framework for supercapacitors", *Solid State Ionics*, Vol. 336, (2019), 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.021>
2. Simon, P., Gogotsi, Y., "Materials for electrochemical capacitors", *Nature Materials*, Vol. 7, No. 11, (2008), 845-854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
3. Zhu, Y. W., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W. W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. A., Thommes, M., Su, D., Stach, E. A., Ruoff, R. S., "Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene", *Science*, Vol. 332, No. 6037, (2011), 1537-1541. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>
4. Kazazi, M., "High-performance electrode based on electrochemical polymerization of polypyrrole film on electrophoretically deposited CNTs conductive framework for supercapacitors", *Solid State Ionics*, Vol. 336, (2019), 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.021>
5. Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X. S., Wu, J., "Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 4, (2010), 1392-1401. <https://doi.org/10.1021/cm902876u>
6. Frackowiak, E., Metenier, K., Bertagna, V., Beguin, F., "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, Vol. 77, (2000), 2421-2423. <https://doi.org/10.1063/1.1290146>
7. Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T., Belanger, D., "Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol. 82, (2006), 599-606. <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3401-3>



شکل ۶. (الف) نمودارهای شارژ/تخلیه در جریانهای مختلف؛ (ب) روند تغییرات ظرفیت ویژه الکتروود در چگالی جریانهای مختلف

باتوجه به این‌که عملکرد چرخه‌ای^۱ الکتروودهای ذخیره‌کننده انرژی یک معیار کلیدی برای کاربردهای عملی آنها محسوب می‌شود، پایداری چرخه‌ای الکتروود بدون چسب هیدروکسید نیکل تهیه شده در نرخ شارژ/تخلیه ۵ آمپر بر گرم برای ۱۰۰۰ چرخه ارزیابی شد که نتایج در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. طبق نتایج به‌دست آمده، الکتروود تهیه شده، ظرفیت ویژه ۴۰۵ فاراد بر گرم را پس از ۱۰۰۰ چرخه نشان می‌دهد که بیانگر ابقای ظرفیت بسیار خوب ۹۰/۶ درصد می‌باشد.



شکل ۷. نمودار پایداری چرخه‌ای الکتروود هیدروکسید نیکل در چگالی جریان ۵ A g⁻¹

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، هیدروکسید نیکل با یک روش جدید

¹ Cycle Performance

22. Xia, D., Chen, H., Jiang, J., Zhang, L., Zhao, Y., Guo, D., Yu, J., "Facilely synthesized a phase nickel-cobalt bimetallic hydroxides: Tuning the composition for high pseudocapacitance", *Electrochimica Acta*, Vol. 156, (2015), 108-114. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.018>
23. Klissurski, D. G., Uzunova, E. L., "Synthesis of nickel cobaltite spinel from coprecipitated nickel-cobalt hydroxide carbonate", *Chemistry of Materials*, Vol. 3, No. 6, (1991), 1060-1063. <https://doi.org/10.1021/cm00018a021>
24. Gupta, V., Gupta, S., Miura, N., "Electrochemically synthesized nanocrystalline spinel thin film for high performance supercapacitor", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 11, (2010), 3757-3760. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.059>
25. Nalage, S. R., Chougule, M. A., Sen, S., Joshi, P. B., Patil, V. B., "Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization", *Thin Solid Films*, Vol. 520, No. 15, (2012), 4835-4840. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.072>
26. Fan, J., Mi, H., Xu, Y., Gao, B., "In situ fabrication of Ni (OH)₂ nanofibers on polypyrrole-based carbon nanotubes for high-capacitance supercapacitors", *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, No. 3, (2013), 1342-1345. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.040>
27. Hall, P. J., Mirzaei, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. J., Shitta-Bey, G. O., Wilson, G., Cruden, A., Carter, R., "Energy storage in electrochemical capacitors: Designing functional materials to improve performance", *Energy & Environmental Science*, Vol. 3, No. 9, (2010) 1238-1251. <https://doi.org/10.1039/C0EE00004C>
28. Liu, H. B., Xiang, L., Jin, Y., "Hydrothermal modification and characterization of Ni(OH)₂ with high discharge capability", *Crystal Growth & Design*, Vol. 6, No. 1, (2006), 283-286. <https://doi.org/10.1021/CG050119P>
29. Kazazi, M., "Facile preparation of nanoflake-structured nickel oxide/carbon nanotube composite films by electrophoretic deposition as binder-free electrodes for high-performance pseudocapacitors", *Current Applied Physics*, Vol. 17, No. 2, (2017), 240-248. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.11.028>
30. Tao, Y., Ruiyi, L., Tingting, Y., Zaijun, L., "Nickel/cobalt layered double hydroxide hollow microspheres hydrangea-like morphology for high-performance supercapacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 152, (2015), 530-537. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.149>
31. Yang, L., Zhu, J., Xiao, D., "Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of ZnSe and Fe-doped ZnSe quantum dots with different luminescence characteristics", *RSC Advances*, Vol. 2, No. 21, (2012), 8179-8188. <https://doi.org/10.1039/C2RA21401F>
32. Iyyappan, E., Wilson, P., Sheela, K., Ramya, R., "Role of triton X-100 and hydrothermal treatment on the morphological features of nanoporous hydroxyapatite nanorods", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 63, (2016), 554-562. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.076>
33. Karnath, P. V., Dixit, M., Indira, L., Shukla, A. K., Kumar, V. G., Munichandraiah, N., "Stabilized α -Ni(OH)₂ as electrode material for alkaline secondary cells", *The Electrochemical Society*, Vol. 141, No. 11, (1994), 2956-2959. <https://doi.org/10.1149/1.2059264>
34. Pei, L., Zhang, X., Zhang, L., Zhang, Y., Xu, Y., "Solvent influence on the morphology and supercapacitor performance of the nickel oxide", *Materials Letters*, Vol. 162, (2016), 238-241. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.029>
35. Farrokhi-Rad, M., Ghorbani, M., "Electrophoretic deposition of titania nanoparticles in different alcohols: Kinetics of deposition", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94, No. 8, (2011), 2354-2361. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04401.x>
8. Yuan, C., Wu, H. B., Xie, Y., Lou, X. W. D., "Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 53, No. 6, (2014), 1488-1504. <https://doi.org/10.1002/anie.201303971>
9. Mazinani, B., Kazazi, M., Mobarhan, G., Shokouhimehr, M. R., "The combustion synthesis of Ag-doped MnCo₂O₄ nanoparticles for supercapacitor applications", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 71, (2019), 1499-1506. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03387-x>
10. Faryabi, M., Kazazi, M., "Electrochemical deposition of manganese hexacyanoferrate nanoparticles on a graphite substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 3, (2019), 13-20. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
11. Parvizi, P., Kazazi, M., "Binder-free copper hexacyanoferrate electrode prepared by pulse galvanostatic electrochemical deposition for aqueous-based Al-ion batteries", *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, Vol. 4, No. 2, (2018), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
12. Kazazi, M., Sedighi, A. R., Mokhtari, M. A., "Pseudocapacitive performance of electrodeposited porous Co₃O₄ film on electrophoretically modified graphite electrodes with carbon nanotubes", *Applied Surface Science*, Vol. 441, (2018), 251-257. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.054>
13. Zou, Y. Q., Wang, Y., "NiO nanosheets grown on graphene nanosheets as superior anode materials for Li-ion batteries", *Nanoscale*, Vol. 3, No. 6, (2011), 2615-2620. <https://doi.org/10.1039/c1nr10070j>
14. Yang, G. W., Xu, C. L., Li, H. L., "Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance", *Chemical Communications*, Vol. 48, (2008), 6537-6539. <https://doi.org/10.1039/B815647F>
15. Li, B. J., Ai, M., Xu, Z., "Mesoporous β -Ni (OH)₂ synthesis and enhanced electrochemical performance", *Chemical Communications*, Vol. 46, No. 34, (2010), 6267-6269. <https://doi.org/10.1039/C0CC00155D>
16. Xie, L., Hao, J. G., Chen, H. Q., Li, Z. X., Ge, S. Y., Mi, Y., Yang, K., Lu, K. Q., "Recent advances of nickel hydroxide-based cocatalysts in heterogeneous photocatalysis", *Catalysis Communications*, Vol. 162, (2022), 106371. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106371>
17. Chakraborty, S., Offen-Polak, I., Burshtein, T. Y., Farber, E. M., Kornblum, L., Eisenberg, D., "Urea oxidation electrocatalysis on nickel hydroxide: The role of disorder", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 25, No. 1, (2021), 159-171. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04744-6>
18. Ash, B., Nalajala, V. S., Popuri, A. K., Subbaiah, T., Minakshi, M., "Perspectives on nickel hydroxide electrodes suitable for rechargeable batteries: Electrolytic vs. chemical synthesis routes", *Nanomaterials (Basel)*, Vol. 10, No. 9, (2020), 1878. <https://doi.org/10.3390/nano10091878>
19. Canevari, T. C., Cincotto, F. H., Landers, R., Machado, S. A. S., "Synthesis and characterization of α -nickel (II) hydroxide particles on organic-inorganic matrix and its application in a sensitive electrochemical sensor for vitamin D determination", *Electrochimica Acta*, Vol. 147, (2014), 688-695. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.012>
20. Xu, L., Ding, Y. S., Chen, C. H., Zhao, L., Rimkus, C., Joesten, R., Suib, S. L., "3D flowerlike α -nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method", *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 1, (2008), 308-316. <https://doi.org/10.1021/cm702207w>
21. Szytula, A., Murasik, A., Baland, M., "Neutron diffraction study of Ni (OH)₂", *Physica Status Solidi B*, Vol. 43, No. 1, (1971), 125-128. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220430113>



Original Research Article - Extended Abstract

Microstructural and Magnetic Properties of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ Magnetic Nanoparticles Prepared through the Reduction Diffusion Process

Ghader Ahmadpour¹, Farzad Nasirpour^{2*}, Mohammad Javad Eshraghi³, Alexey Ognev⁴, Alexander Samardak⁵

¹ Ph. D., Department of Materials Engineering, Shahand University of Technology, Tabriz, East Azarbaijan, Iran

² Professor, Department of Materials Engineering, Shahand University of Technology, Tabriz, East Azarbaijan, Iran

³ Associate Professor, Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

⁴ Professor, Laboratory of Thin Film Technologies, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

⁵ Professor, Institute of High Technologies and Advanced Materials, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

*Corresponding Author's Email: f_nasirpour@yahoo.com (F. Nasirpour)

Paper History:

Received: 2022-09-05

Revised in revised form: 2022-10-16

Scientific Accepted: 2022-10-23

Keywords:

NdFeCoB Nanoparticles,
Reduction Diffusion,
Microstructural Properties,
Magnetic Properties

Abstract In the current research, $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ hard magnetic nanoparticles were synthesized through the reduction diffusion process. For this purpose, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$ oxide powders for $x = 0.05$, $x = 0.3$, and $x = 0.5$ were heat-treated once in hydrogen atmosphere (H_2) and once in the reduction diffusion process using calcium hydride (CaH_2). The phase analysis and chemical composition of the resulting Nd-Fe-Co-B powders were identified by X-ray diffraction and X-ray energy dispersive spectroscopy. The morphology and magnetic properties of the synthesized powders were investigated using a field emission scanning electron microscope, transmission electron microscope, and vibrating sample magnetometer. The results demonstrated that oxide powders reduced with hydrogen gas were characterized by a soft magnetic character due to the formation of the bcc-FeCo magnetic phase. However, oxide powders reduced via reduction diffusion exhibited hard magnetic characteristics due to the direct diffusion of NdH_2 , Fe, Co, and B phases as well as the production of $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ hard magnetic phase. The $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ particles were rinsed with water and dilute acetic acid to eliminate the byproducts (CaO) formed during the reduction diffusion process. Followed by washing, coercivity dropped due to the formation of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ soft magnetic phase; however, saturation magnetization rose due to the elimination of the non-magnetic CaO phase from the final production.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.360350.1242>

URL: https://www.jamt.ir/article_159380.html

1. INTRODUCTION

Among the magnetic materials, ferromagnetic Nd-Fe-B has received a great deal of attention as a potential candidate for high performance permanent magnets owing to its high saturation magnetization ($M_s = 16$ kG) and near-ideal maximum energy product value $((BH)_{\text{max}} = 14$ MGOe) [1]. However, use of Nd-Fe-B magnets in high temperature applications is limited due to their low temperature (T_c) (310°C) [2]. Until now, large-scale physical techniques such as mechanical alloying and melt spinning processes have been widely used to synthesize Nd-Fe-B permanent magnets. However, the cost of producing Nd-Fe-B magnets using metallurgical methods is extremely expensive due to the use of high-purity raw materials and high energy consumption. In addition, the final products of these common fabrication processes are of limited utility due to their constrained grain size, uncontrolled morphology, and broad particle size distribution [3]. To overcome the disadvantages of powder metallurgy methods, implementation of the chemical methods for the synthesis of nanoparticles of Nd-Fe-B permanent magnets can be a good solution. Due to the large negative reduction potential of neodymium (Nd), it is difficult to simultaneously reduce Nd^{3+} (-2.43 eV) and

transition metals Fe^{3+} (-0.44 eV). As a result, one method to consider applying is reduction diffusion (RD) [4]. In the reduction diffusion method, Nd-Fe-B oxide particles are first chemically synthesized and then, the magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase is formed by mixing the oxide powders with the reducing agents calcium hydride (CaH_2) or calcium (Ca) and performing the reduction process at high temperature in a controlled atmosphere. Considering that the T_c temperature of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ can increase by substituting cobalt with iron, this study aims to investigate the impact of this substitution on the microstructure and magnetic characteristics of the $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ nanoparticles synthesized through the reduction diffusion process.

2. MATERIALS AND METHODS

In the present research, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and boric acid were utilized as the sources of Nd, Fe, Co, and B, respectively, for the synthesis of $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ nanoparticles. Further, citric acid and ethylene glycol were used as the crosslinking agents and solvents. The Nd-Fe-Co-B oxide powders were prepared by the modified Pechini type sol-gel method. Further details of the synthesis of Nd-Fe-Co-B oxide powders were fully explained in our previous work [5].

Please cite this article as: Ahmadpour, Gh., Nasirpour, F., Eshraghi, M. J., Ognev, A., Samardak, A., "Microstructural and magnetic properties of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ magnetic nanoparticles prepared through the reduction diffusion process", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 1, (2023), 29-42. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.360350.1242>).



In this study, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ nanoparticles were synthesized by mixing Nd-Fe-Co-B oxide powder with 1:1 wt % of the reducing agent CaH_2 (95 %, Sigma Aldrich) and annealing at 800 °C for two hours in vacuum at the increasing rate of 10 °C/min. Then, the resulting magnetic product was washed several times with water and acetic acid was diluted in order to remove the by products (CaO).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the Nd(Fe_{1-x}Co_x)B oxide samples for x = 0.05, x = 0.3, and x = 0.5 as well as the oxide sample with 0.3 mol cobalt reduced by the RD process are shown in Figure 1 (a) and (b), respectively. It is acknowledged that the oxide samples contain the phases of Fe₂O₃, NdFeO₃, NdBO₃, and Co₃O₄ which will be transformed into the Nd₂(Fe,Co)₁₄B hard magnetic phase followed by reduction diffusion. As depicted in

the XRD pattern in Figure 1 (b), in addition to the main magnetic phase $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$, some byproducts such as CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were formed that must be removed from the final product through the washing process. The application of washing process has a significant impact on the magnetic properties of the powders obtained from the reduction diffusion procedure. Figure 2 (a) and (b) show the magnetic characteristics of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x},\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ nanoparticles for $x = 0.3$ before and after washing, as confirmed by the VSM analysis. It is clear that after washing, the coercivity (H_c) of the synthesized nanoparticles dramatically decreases while the saturation magnetization (M_s) significantly increases. The decrease in the value of H_c after washing is attributed to the formation of the soft magnetic phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ while the increase in the value of M_s is caused by the removal of non-magnetic phases CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6].

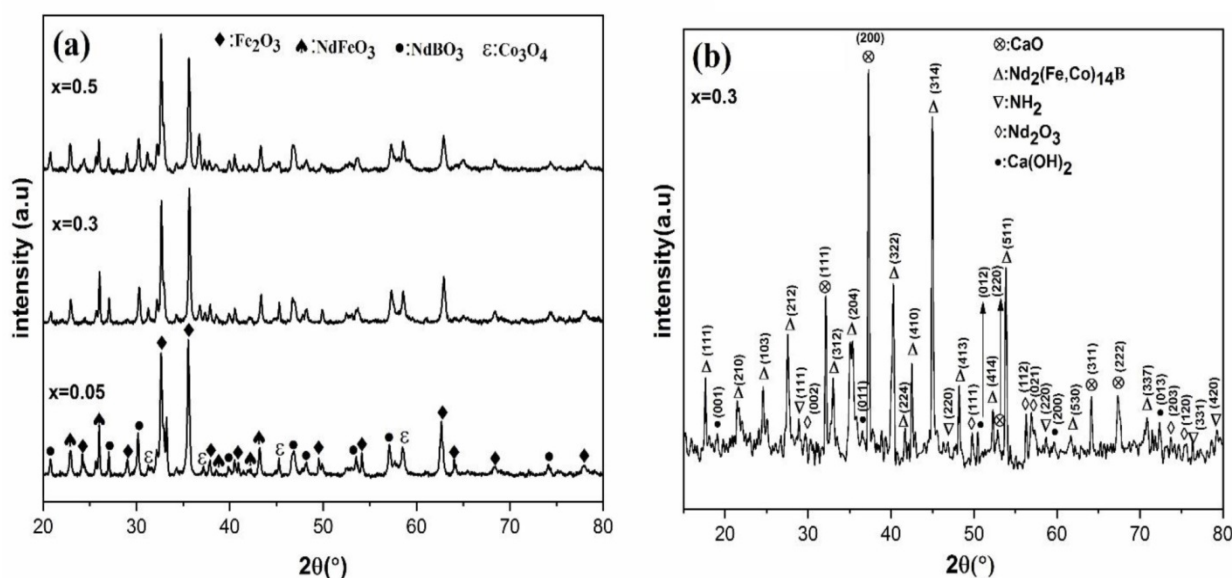


Figure 1. XRD patterns of (a) Nd(Fe_{1-x}Co_x)B oxide samples for x = 0.05, x = 0.3, and x = 0.5 and (b) Nd(Fe_{1-x}Co_x)B oxide sample for x = 0.3 reduced by the RD process

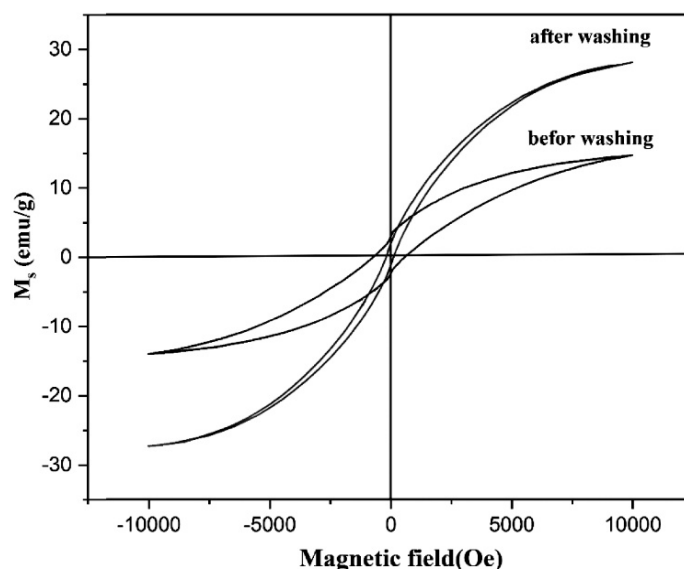


Figure 2. VSM curves of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ nanoparticles for $x = 0.3$ before and after washing

4. CONCLUSION

In the current research, $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ nanoparticles were prepared by Reduction Diffusion (RD) from Nd-Fe-Co-B oxide powders synthesized using the Pechini sol-gel method. The final product was washed with a mixture of water and dilute acetic acid to remove the CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byproducts. After the washing process, the values of coercivity (H_c) and saturation magnetization (M_s) decreased and increased, respectively.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Tabriz, Sahand University of Technology, Karaj, Materials and Energy Research Center Laboratory, and Far Eastern Federal University of Russia for providing the necessary facilities to carry out this project.

REFERENCES

- Kim, C., Kim, Y. H., Pal, U., Kang, Y. S., "Facile synthesis and magnetic phase transformation of Nd-Fe-B nanoclusters by oxygen bridging", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 1, No. 2, (2013), 275-281. <https://doi.org/10.1039/C2TC00083K>
- Zhong, Y., Chaudhary, V., Tan, X., Parmar, H., Ramanujan, R. V., "Mechanochemical synthesis of high coercivity $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ magnetic particles", *Nanoscale*, Vol. 9, No. 47, (2017), 18651-18660. <https://doi.org/10.1039/C7NR04703G>
- Km, C. W., Km, Y. H., Cha, H. G., Kang, Y. S., "Study on synthesis and magnetic properties of Nd-Fe-B alloy via reduction-diffusion process", *Physica Scripta*, Vol. T129, (2007), 321-325. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2007/T129/071>
- Ma, H. X., Kim, C. W., Kim, D. S., Jeong, J. H., Kim, I. H., Kang, Y. S., "Preparation of Nd-Fe-B by nitrate-citrate auto-combustion followed by the reduction-diffusion process", *Nanoscale*, Vol. 7, No. 17, (2015), 8016-8022. <https://doi.org/10.1039/C5NR01195G>
- Ahmadpour, Gh., Samardak, A. Y., Korochentsev, V. V., Osmushko, I. S., Samardak, V. Y., Komissarov, A. A., Shtarev, D. S., Samardak, A. S., Ognev, A. V., Nasirpour, F., "Microstructure, composition and magnetic properties of Nd chemical method", *Advanced Powder Technology*, Vol. 32, No. 11, (2021), 3964-3979. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.08.040>
- Ngo, H. M., Lee, G., Haider, S. K., Pal, U., Hawari, T., Kim, K. M., Kim, J., Kwon, H. W., Kang, Y. S., "Chemical synthesis of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe-Co}$ nanocomposite with high magnetic energy product", *RSC Advances*, Vol. 11, No. 51, (2021), 32376-32382. <https://doi.org/10.1039/D1RA03760A>



مقاله کامل پژوهشی

خواص ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ آماده‌شده به روش فرایند احیای نفوذی

قادر احمدپور^۱، فرزاد نصیرپوری^{۲*}، محمد جواد اشراقی^۳، آلکسی آگنو^۴، الکساندر سامارداک^۵

^۱دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

^۲استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

^۳دانشیار، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۴استاد، آزمایشگاه فناوری‌های لایه نازک، دانشگاه فدرال شرق دور، ولادی وستوک، روسیه

^۵استاد، موسسه فناوری‌های عالی و مواد پیشرفته، دانشگاه فدرال شرق دور، ولادی وستوک، روسیه

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۶/۱۴

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۷/۲۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۸/۰۱

کلیدواژه‌ها:

نانوذرات NdFeCoB .

احیای نفوذی،

خواص ریزساختاری،

خواص مغناطیسی

چکیده در تحقیق حاضر، نانوذرات مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ به طریق فرایند احیای نفوذی سنتز شدند. برای این منظور، پودرهای اکسیدی $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$ به‌ازای مقادیر $x = 0/5$ ، $x = 0/3$ و $x = 0/0$ یک‌بار در اتمسفر هیدروژن (H_2) و بار دیگر به‌وسیله فرایند احیای نفوذی، با استفاده از هیدرید کلسیم (CaH_2)، عملیات حرارتی شدند. آنالیز فازی و ترکیب شیمیایی پودرهای Nd-Fe-Co-B حاصل با استفاده از پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس انجام شد. ریخت‌شناسی و خواص مغناطیسی پودرهای سنتز شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و دستگاه مغناطش‌سنج نمونه نوسانی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد که پودرهای اکسیدی احیاشده با گاز هیدروژن، به‌علت تشکیل فاز مغناطیسی bcc-FeCo ، بوسیله ماهیت مغناطیسی نرم مشخص شدند. اما پودرهای اکسیدی احیاشده با فرایند احیای نفوذی، به‌علت نفوذ مستقیم فازهای NdH_2 ، Fe ، Co و B و همچنین تولید فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ ، خواص مغناطیسی سخت از خود نشان دادند. ذرات $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ با آب و اسید استیک رقیق شست‌وشو داده شدند تا محصولات جانبی (CaO) تولید شده در طول فرایند احیای نفوذی از بین بروند. بدنبال شستشو، نیروی وادارندگی به‌علت تشکیل فاز مغناطیسی نرم $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ کاهش یافت؛ اما مغناطش اشباع به‌علت حذف فاز غیرمغناطیسی CaO از محصول نهایی افزایش یافت.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.360350.1242> URL: https://www.jamt.ir/article_159380.html

۱- مقدمه

Nd-Fe-B از آهن‌رباهای SmCo ارزان‌تر و فراوان‌تر است [۳].

آلیاژهای Nd-Fe-B ، به‌دلیل داشتن مغناطش اشباع^۱ بالا (۱۶ kG) و بیشینه انرژی تولید بالا^۲ (۱۴ MGOe)، در بین تمام آهن‌رباها، انتخابی مناسب برای ساخت آهن‌رباهای دائمی با کارایی خوب به شمار می‌روند [۴]. به همین دلیل، این آهن‌رباها در کاربردهای

آهن‌رباهای دائمی نوع Nd-Fe-B در سال ۱۹۸۴ هم‌زمان توسط شرکت جنرال موتور [۱] و شرکتی ژاپنی [۲] کشف شدند. این آهن‌رباها را می‌توان نسل سوم مواد مغناطیسی سخت در نظر گرفت. مواد اولیه استفاده شده در آهن‌رباهای دائم

^۱ Saturation Magnetization

^۲ Maximum Product Energy

*عهده دار مکاتبات: فرزاد نصیرپوری

نشانی: ایران، آذربایجان شرقی، تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی مواد، تلفن: ۳۳۴۵۹۴۵۰-۰۴۱، دورنگار: -

پیام‌نگار: f_nasirpour@yahoo.com

تغییر اندازه پیش‌ماده اکسیدی تغییر داد، ساختار نانوبلوری موردنظر به‌شدت تحت تأثیر اندازه ذرات مواد پیش‌ماده قرار دارد. بنابراین، با کنترل ریزساختار و خواص مغناطیسی پیش‌ماده‌های اکسیدی، با استفاده از روش آماده‌سازی شیمیایی و سپس روش RD، می‌توان فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ با خواص موردنظر را به دست آورد. در حال حاضر، روش احیای نفوذی از روش‌های دیگر کم‌هزینه‌تر است و حجم تولید مناسب‌تری دارد [۱۱]. با توجه به این‌که جانمایی کبالت به‌جای آهن در $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ می‌تواند باعث بهبود دمای T_c شود، در تحقیق حاضر، تأثیر جانمایی کبالت به‌جای آهن روی خواص ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ تولیدشده به روش احیای نفوذی بررسی می‌شود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و دستگاه‌ها

در این تحقیق، کلرید نئودیمیم شش‌آبه ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، کلرید آهن شش‌آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، کلرید کبالت شش‌آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، اسید سیتریک تک‌آبه ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)، اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)، اسید بوریک (H_3BO_3)، هیدرید کلسیم (CaH_2)، اسید استیک (CH_3COOH)، آب یون‌زدایی‌شده (H_2O) و گاز هیدروژن با خلوص بالای ۹۹ درصد با نشان تجاری مرک و آلدریچ به‌عنوان مواد اولیه استفاده شدند. آزمون‌های پراش‌سنگ پرتو ایکس (XRD) (مدل Bruker D8ADVANCE powder diffractometer)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (SEM 950, Carl Zeiss) مجهز به طیف‌سنگ پراش انرژی ایکس^۳ (EDAX)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (مدل Hitachi H-7000)، دستگاه مغناطش‌سنگ نمونه نوسانی (VSM) (مدل Lakeshore 7400) برای تعیین مشخصات فازی، ریزساختاری و مغناطیسی پودرهای سنتز شده به کار رفتند.

۲-۲- سنتز نمونه‌های مغناطیسی Nd-Fe-Co-B

تبدیل انرژی (موتورها، بلندگوها و ژنراتورهای الکتریکی)، لوازم خانگی، صنایع حمل‌ونقل، تجهیزات پزشکی، فناوری‌های دوست‌دار محیط‌زیست مثل توربین‌های بادی و ماشین‌های هیبریدی کاربرد گسترده‌ای دارند [۵]. اما استفاده از آهن‌رباهای Nd-Fe-B در کاربردهای دما بالا، به‌علت دمای کوری^۱ (T_c) پایین آن‌ها (۳۱۰ درجه سلسیوس)، با محدودیت روبه‌رو است [۶]. امروزه آلیاژهای Nd-Fe-B عمدتاً با روش‌های متالورژیکی مانند متالورژی پودر (آلیاژسازی مکانیکی) [۷] و روش‌های سریع سردکردن (ذوب ریزی چرخشی) [۸] تولید می‌شوند. از ویژگی‌های مشترک روش‌های متالورژی پودر این است که فلزات با خلوص بالا به‌عنوان مواد اولیه استفاده می‌شوند. همچنین، در این روش‌ها، به‌علت فرایند تولید چندمرحله‌ای، به صرف انرژی و زمان زیاد نیاز است که باعث افزایش هزینه‌های تولید می‌شود [۹]. استفاده از روش‌های شیمیایی برای سنتز نانوذرات آهن‌رباهای دائم می‌تواند راهکار مناسبی برای غلبه بر معایب روش‌های متالورژی پودر باشد، زیرا روش‌های شیمیایی عموماً فرایندهایی پایین به بالا و دارای انعطاف‌پذیری مطلوبی هستند. محصولی که به این روش‌ها به دست می‌آید ساختار و ترکیب شیمیایی همگن و یکنواختی خواهد داشت. همچنین، عناصر آلیاژی را به‌راحتی می‌توان وارد ترکیب شیمیایی این آهن‌رباها کرد. در روش‌های شیمیایی، مواد اولیه معمولاً نمک‌های فلزی ارزان‌قیمت یا اکسیدهای فلزی هستند. اما تفاوت زیاد پتانسیل احیا-اکسیداسیون بین فلز واسطه آهن ($E^0 = -0.44$) و فلز نادر خاکی نئودیمیم ($E^0 = -2.43$)، احیای هم‌زمان این فلزات را در روش‌های سنتز شیمیایی به مشکلی بزرگ تبدیل کرده است [۱۰]. پیشرفت در سنتز شیمیایی Nd-Fe-B با معرفی روش احیای نفوذی^۲ (RD) همراه است. در روش احیای نفوذی، نخست ذرات اکسیدی Nd-Fe-B به روش شیمیایی سنتز و سپس، با مخلوط‌کردن پودرهای اکسیدی با عامل احیاکننده هیدرید کلسیم (CaH_2) یا کلسیم (Ca)، فاز مغناطیسی $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ تولید می‌شود. در روش احیای نفوذی، کلسیم نسبت به نئودیمیم به واکنش با اکسیژن (Ca ، -2.87 eV) میل بیشتری دارد و بنابراین می‌توان از آن برای احیای عناصر نادر خاکی استفاده کرد. از آنجایی‌که اندازه ذرات Nd-Fe-B را می‌توان با

³ Energy Dispersive X-Ray

¹ Curie Temperature

² Diffusion Reduction (RD)

۲-۱-۲- ستنز پودرهای اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ به روش سل-ژل پچینی

به‌منظور ستنز پودرهای مغناطیسی Nd-Fe-Co-B ابتدا پودرهای اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ به‌ازای مقادیر $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ و $x = 0/5$ با استفاده از روش سل-ژل پچینی آماده شدند. برای این کار، ابتدا مقادیر استوکیومتری از $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و H_3BO_3 در آب یون‌زدایی‌شده حل شدند. سپس، محلولی از ترکیب اسید سیتریک و اتیلن گلیکول با نسبت برابر تهیه شد. نسبت محلول اسید سیتریک/اتیلن گلیکول به محلول نمک‌های کلریدی دو به یک انتخاب شد. دو محلول آماده شده با یکدیگر مخلوط شدند و به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۸۵ درجه سلسیوس قرار گرفتند تا یک رزین مرطوب سیاه‌رنگ به دست آید. رزین مرطوب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس در آون قرار داده شد تا به یک ژل خشک اسفنجی تبدیل شود. ژل خشک خرد شد و در کوره تیوبی در اتمسفر هوا به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد تا به پودرهای اکسیدی Nd-Fe-Co-B تبدیل شود. نمونه‌های اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ ستنز شده به‌ازای مقادیر $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ ، $x = 0/5$ به ترتیب به صورت S-O_1 ، S-O_2 و S-O_3 نام‌گذاری شدند. جزئیات فرایند ستنز پودرهای اکسیدی در کار قبلی ما به‌طور کامل توضیح داده شده است [۱۲].

۲-۲-۲- احیای پودرهای اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ در اتمسفر هیدروژن (H_2)

هدف از احیای پودرهای اکسیدی، در اتمسفر H_2 ، بررسی امکان تشکیل فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ است. برای این منظور، پودرهای اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ به دست آمده از روش سل-ژل پچینی تحت فرایند احیا با گاز هیدروژن قرار گرفتند. در این فرایند، پودرها با ترکیب $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ و $x = 0/5$ در اتمسفر H_2 به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. نرخ گرمایش 10°C/min و فشار گاز هیدروژن ۷ mTorr بود. نمونه‌های اکسیدی احیا شده در اتمسفر (H_2) به‌ازای مقادیر $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ ، $x = 0/5$ به ترتیب به صورت S-H_1 ، S-H_2 و S-H_3 نام‌گذاری شدند.

۲-۲-۳- ستنز فاز مغناطیسی $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ به روش احیای نفوذی (RD)

به‌منظور ستنز نانوذرات $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ ، پودرهای اکسیدی (نمونه‌های S-O) با عامل احیاکننده هیدرید کلسیم (CaH_2)، در نسبت وزنی برابر، مخلوط و در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس در کوره با خلأ 10^{-4} Torr به مدت ۲ ساعت با نرخ گرمایش 10°C/min تحت عملیات احیای نفوذی قرار گرفتند. سپس، محصول مغناطیسی حاصل چندین مرتبه با آب و اسید استیک رقیق، به‌منظور حذف محصولات جانبی (CaO)، شست‌وشو داده شد. نمونه‌های تولید شده با فرایند احیای نفوذی به‌ازای مقادیر $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ ، $x = 0/5$ به ترتیب به صورت S-D_1 ، S-D_2 و S-D_3 نام‌گذاری شدند.

۳- نتایج و بحث

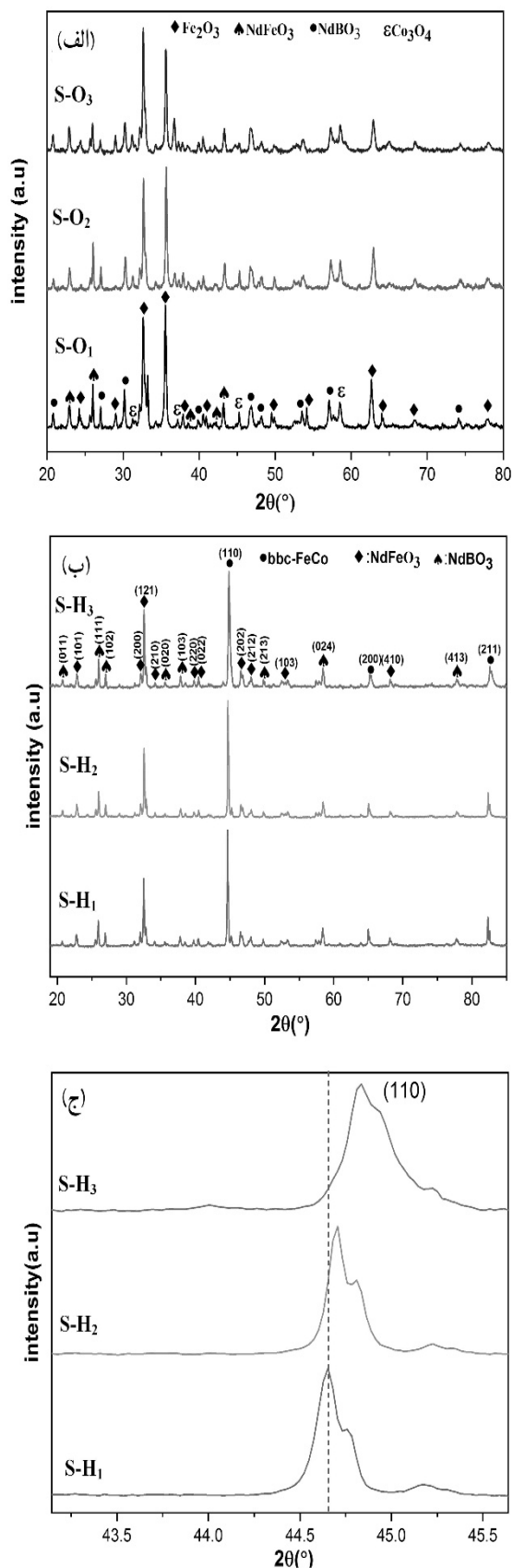
۳-۱- مشخصه‌یابی پودرهای اکسیدی و پودرهای اکسیدی احیا شده در اتمسفر هیدروژن (H_2)

شکل ۱ (الف) الگوهای XRD نمونه‌های S-O را نشان می‌دهد. نمونه‌های اکسیدی از فازهای NdFeO_3 ، Fe_2O_3 ، NdBO_3 و Co_3O_4 تشکیل شده‌اند. همچنین، شکل ۱ (ب) الگوهای XRD نمونه‌های S-H را نشان می‌دهد. الگوی XRD این نمونه‌ها، در مقایسه با نمونه‌های S-O ، علاوه بر فازهای NdFeO_3 و NdBO_3 ، شامل bcc-FeCo (ICCD #04-003-) نیز است. bcc-FeCo بر اثر احیای فازهای Fe_2O_3 و Co_3O_4 در اتمسفر H_2 تشکیل شده‌اند. نتایج به دست آمده از الگوی XRD نمونه‌های احیا شده با گاز هیدروژن نشان می‌دهد که اتمسفر هیدروژن قدرت کافی برای احیای کامل پودرهای اکسیدی و تشکیل فاز مغناطیسی $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ را ندارد. با افزایش غلظت Co ، تغییری در موقعیت پیک (110) FeCo در الگوهای XRD نمونه‌های S-H مشاهده می‌شود (شکل ۱ (ج)). این پدیده می‌تواند به تفاوت شعاع اتمی بین Fe و Co نسبت داده شود ($r_{\text{Co}} = 1/25 \text{ \AA}$ و $r_{\text{Fe}} = 1/26 \text{ \AA}$) [۱۳].

به‌طور کلی، در سیستم آلیاژی Fe-Co ، وقتی اتم‌های آهن با اتم‌های Co جانشانی می‌شوند، کاهش در پارامتر شبکه رخ می‌دهد که این پدیده باعث انتقال پیک‌های XRD به زوایای بزرگ‌تر می‌شود [۱۴].

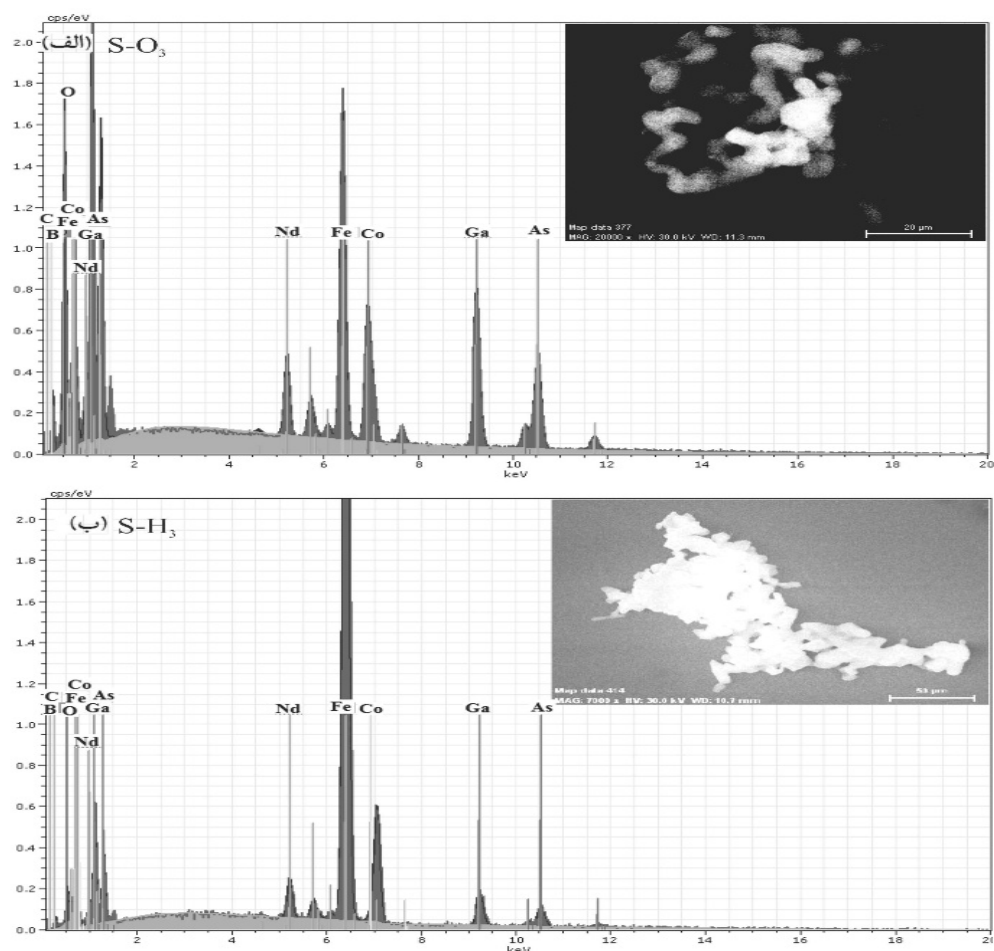
برای بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌های $S-O_3$ و $S-H_3$ از آزمون طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. طیف‌های مجموع EDS نمونه‌های $S-O_3$ و $S-H_3$ و همچنین ناحیه مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. از طیف‌های آشکار شده مشخص است که ترکیب شیمیایی هر دو نمونه از عناصر Fe، Co، Nd و O تشکیل شده‌اند. همچنین، پیکی بسیار ضعیف مربوط به عنصر B نیز در نمودار EDS مشاهده می‌شود که پایین بودن شدت آن مربوط به حساسیت پایین آنالیز EDS در آشکارسازی عناصر سبک است [۱۵]. همچنین، پیک‌های As و Ga به زیرلایه نیم‌رسانای AsGa مربوط هستند و پیک C (کربن) نیز به محصولات جانبی حاصل از فرایند سوختن مواد آلی موجود در پیش‌ماده‌ها مربوط است. با مقایسه طیف‌های EDS دو نمونه $S-O_3$ و $S-H_3$ ، به‌وضوح مشاهده می‌شود که مقدار اکسیژن موجود در ترکیب نمونه $S-H_3$ در مقایسه با نمونه $S-O_3$ کاهش چشمگیری یافته است، که این امر به دلیل کاهش مقدار فازهای اکسیدی پودرها بر اثر احیا با گاز هیدروژن رخ می‌دهد.

شکل ۳ (الف) و (ب) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های $S-O_2$ و $S-H_2$ را نشان می‌دهد. تصویر FESEM، مربوط به نمونه $S-O_2$ (شکل ۳ الف))، نشان می‌دهد که ذرات، بر اثر فرایند تف‌جوشی، در هم ادغام شده و تشکیل ذرات کشیده^۱ را داده‌اند [۱۶]. البته، وجود خاصیت مغناطیسی بین ذرات نیز باعث ایجاد برهم‌کنش بین ذرات منفرد می‌شود و تشکیل ذرات کشیده را تشدید می‌کند [۱۷]. از طرفی، شکل ظاهری ذرات $S-H_2$ (شکل ۳ ب)) رشد غیرعادی دارد که دلیل آن می‌تواند بالابودن زمان تف‌جوشی باشد. تصویر TEM تهیه شده از نمونه $S-H_2$ نشان می‌دهد که پودرها از ذرات درشت و ساختار کاملاً کلوخه‌ای شکل تشکیل شده‌اند (شکل ۳ ج)). از ناحیه‌ای که روی تصویر TEM با دایره مشخص شده است، تصویر HRTEM تهیه شد (شکل ۳ د)). فاصله صفحات بلوری اندازه‌گیری شده از روی تصویر HRTEM به‌خوبی با فاصله صفحه بلوری فاز bcc-FeCo تطابق دارد. فاز bcc-FeCo در اثر احیای پودرهای اکسیدی در اتمسفر H_2 تشکیل شده است.

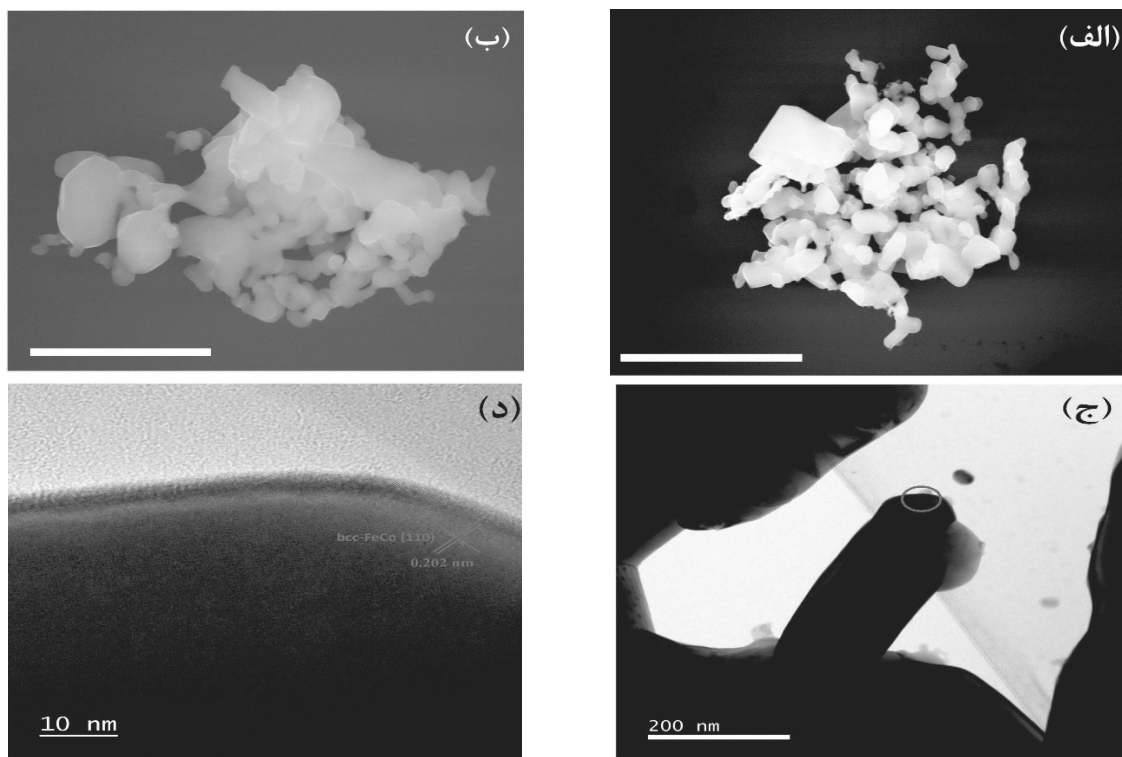


شکل ۱. الگوی XRD (الف) نمونه‌های S-O، (ب) نمونه‌های S-H و (ج) تغییر موقعیت پیک (۱۱۰) با افزایش مقدار کبالت

¹ Elongated Particles

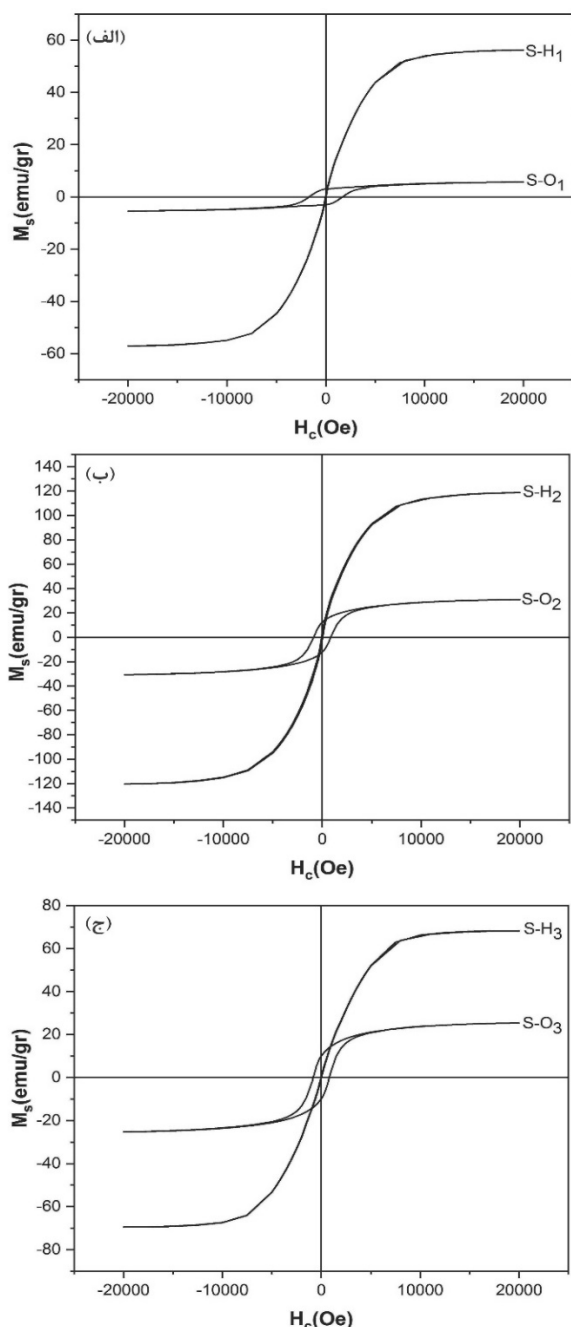


شکل ۲. طیف‌های EDS (الف) نمونه S-O₃ و (ب) نمونه S-H₃



شکل ۳. تصاویر FESEM (الف) نمونه S-O₂، (ب) نمونه S-H₂، (ج) تصویر TEM نمونه S-H₂ و (د) تصویر HRTEM نمونه S-H₂ از ناحیه مشخص شده در تصویر TEM (ج) (خط مقیاس تصاویر FESEM ۲ میکرومتر است)

اما، با افزایش بیشتر مقدار کبالت (از $x = 0/3$ به $x = 0/5$)، تعداد الکترون‌های منفرد در نوار $3d$ افزایش می‌یابد و در نتیجه الکترون‌های با اسپین رو به پایین شروع به پُر کردن نوار $3d$ می‌کنند. در این حالت، تعداد جفت الکترون‌ها افزایش می‌یابد و به کاهش گشتاور مغناطیسی خالص و به تبع آن، کاهش مغناطش اشباع در $x = 0/5$ (نمونه $S-H_3$) منجر می‌شود [۲۱].



شکل ۴. مقایسه حلقه‌های پسماند نمونه‌های S-O با نمونه‌های S-H به‌ازای مقادیر مختلف کبالت (الف) $x = 0/5$ ، (ب) $x = 0/3$ و (ج) $x = 0/5$

حلقه‌های پسماند نمونه‌های $S-O_1$ ، $S-O_2$ و $S-O_3$ برای مقایسه با نمونه‌های $S-H_1$ ، $S-H_2$ و $S-H_3$ در شکل ۴ نشان داده شده است. از منحنی‌های پسماند مشاهده می‌شود که نمونه‌های S-O ماهیت مغناطیسی سخت دارند، درحالی‌که نمونه‌های S-H خاصیت مغناطیسی نرم از خود نشان می‌دهند. وجود فاز مغناطیسی سخت هماتیت (Fe_2O_3) در ترکیب شیمیایی ذرات S-O باعث افزایش نیروی وادارندگی^۱ و رفتار مغناطیسی سخت این نمونه‌ها شده است. اما، بعد از احیای نمونه‌های S-O در اتمسفر هیدروژن، فاز Fe_2O_3 به‌همراه اکسید کبالت (Co_3O_4) احیا می‌شود و به فاز bcc-FeCo که خاصیت مغناطیسی نرم دارد، تبدیل می‌شود [۱۸ و ۱۹]. اکثریت قریب به اتفاق مواد مغناطیسی نرم دارای یک یا چند عنصر فلزی واسطه فرومغناطیسی Co، Fe یا Ni یا فلز نادر خاکی Gd هستند. آلیاژ Fe-Co جزء مواد مغناطیسی نرم با مغناطش اشباع بالا و نیروی وادارندگی پایین است [۲۰]. در جدول ۱، مشخصات مغناطیسی نمونه‌های S-O و S-H نشان داده شده است.

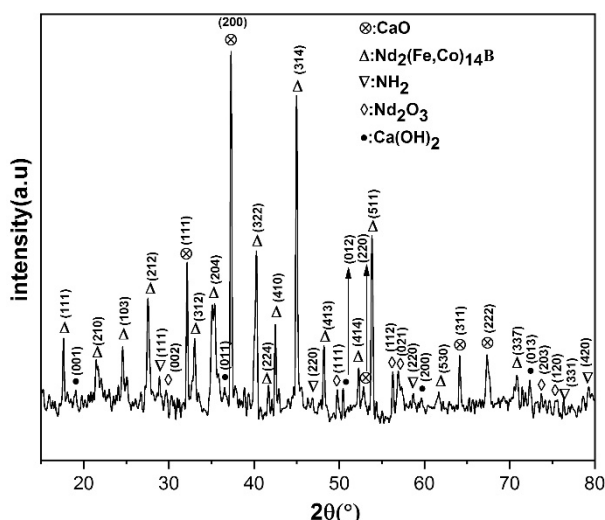
جدول ۱. مقدار نیروی وادارندگی و مغناطش اشباع برای نمونه‌های S-O و S-H

xCo	نوع نمونه	نیروی وادارندگی (H_c Oe)	مغناطش اشباع (M_s emu/g)
0/5	S-O ₁	۱۶۸۰	۶
	S-H ₁	۲۷	۵۸
0/3	S-O ₂	۸۴۶	۳۱
	S-H ₂	۵۶	۱۱۶
0/5	S-O ₃	۸۰۸	۲۵
	S-H ₃	۲۲	۶۸

افزایش مقدار مغناطش اشباع از $x = 0/5$ تا $x = 0/3$ و کاهش آن در $x = 0/5$ در نمونه‌های S-H می‌تواند به‌وسیله مدل نواری سخت^۲ توضیح داده شود. براساس این مدل، در نمونه‌های S-H، با افزایش مقدار کبالت، از $x = 0/5$ به $x = 0/3$ ، ابتدا نصف ظرفیت نوار $3d$ توسط الکترون‌های با اسپین رو به بالا پُر می‌شود که این حالت سبب افزایش مغناطش اشباع خواهد شد.

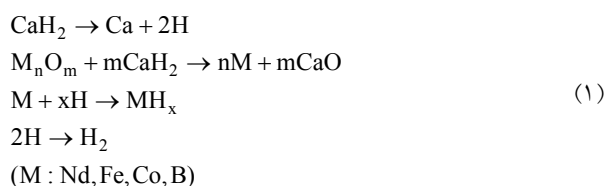
² Rigid Bond Model

¹ Coercivity

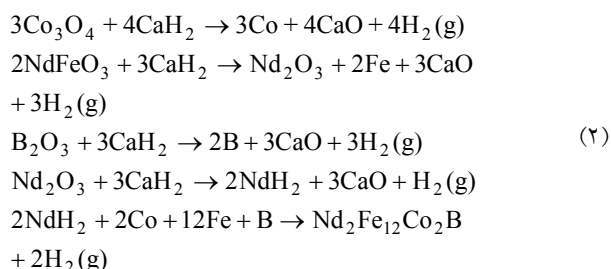


شکل ۵. الگوی XRD نمونه S-D₂ آماده‌شده با فرایند احیای نفوذی قبل فرایند شست‌وشو

سازوکار احیای اکسید فلزات توسط CaH₂ در فرایند احیای نفوذی توسط مریسون^۵ و همکارانش [۲۶] به صورت رابطه ۱ پیشنهاد شد.



بنابراین، براساس فازهای تشکیل شده بعد از فرایند احیای نفوذی که در الگوی XRD شکل ۵ مشخص شده، واکنش‌های رابطه ۲ را می‌توان برای تشکیل فاز مغناطیسی سخت Nd₂(Fe,Co)₁₄B پیشنهاد داد.



همان‌طور که الگوی XRD شکل ۵ نشان می‌دهد، بعد از انجام فرایند احیای نفوذی و تشکیل نمونه S-D₂، محصولات جانبی مانند CaO و Ca(OH)₂ نیز در ترکیب مورد نظر تشکیل

از جدول ۱ مشاهده می‌شود که مقدار مغناطش اشباع برای نمونه S-H₃ از نمونه S-H₁ بیشتر است. دلیل این پدیده می‌تواند کاهش تأثیرات سطحی مانند کج‌شدگی اسپین^۱ و لایه مرده^۲ بر اثر افزایش اندازه ذرات باشد [۲۲ و ۲۳]، درحالی‌که مقدار نیروی وادارندگی برای نمونه S-H₃ از دو نمونه S-H₁ و S-H₂ پایین‌تر است. نیروی وادارندگی (H_c) به عوامل ذاتی و غیرذاتی بستگی دارد [۲۴]. ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری^۳ جزء خواص ذاتی ماده مغناطیسی محسوب می‌شود و نیروی وادارندگی نسبت مستقیمی با آن دارد. بررسی سیستم آلیاژی Fe_{1-x}Co_x نشان می‌دهد که، با جانشانی کبالت به جای آهن، ثابت ناهمسانگردی (K₁) به‌طور پیوسته کاهش می‌یابد و در x = ۰/۵ به پایین‌ترین مقدار خود می‌رسد. بنابراین، کاهش نیروی وادارندگی برای نمونه S-H₃ (x = ۰/۵) می‌تواند مربوط به کاهش ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری باشد. ترکیب شیمیایی و ریزساختار جزء عوامل غیرذاتی تأثیرگذار در نیروی وادارندگی هستند. وجود ناخالصی و عیوب در ریزساختار و همچنین توزیع ناهمگن عناصر سازنده در ترکیب پودرهای سنتز شده می‌تواند به افزایش میدان مغناطیس‌زدا^۴ و در نتیجه کاهش نیروی وادارندگی منجر شود [۲۵].

۳-۲- مشخصه‌یابی نانوذرات Nd₂(Fe,Co)₁₄B سنتز شده به روش احیای نفوذی

برای سنتز نانوذرات Nd₂(Fe,Co)₁₄B، نمونه‌های S-O₁، S-O₂ و S-O₃ با عامل احیاکننده هیدرید کلسیم (CaH₂) مخلوط و در اتمسفر خلأ تحت فرایند احیای نفوذی قرار گرفت. شکل ۵ الگوی XRD نمونه مغناطیسی S-D₂ آماده شده با فرایند احیای نفوذی را قبل از فرایند شست‌وشو نشان می‌دهد. ذرات پودری S-D₂، ترکیبی از فازهای Nd₂(Fe,Co)₁₄B (ICDD# 04-005-)، NdH₂ (ICDD# 04-002-4369)، Nd₂O₃ (2083)، Ca(OH)₂ (ICDD# 04-012-2595) و CaO (ICDD# 04-007-2174) است.

⁴ Demagnetization Field

⁵ Meerson

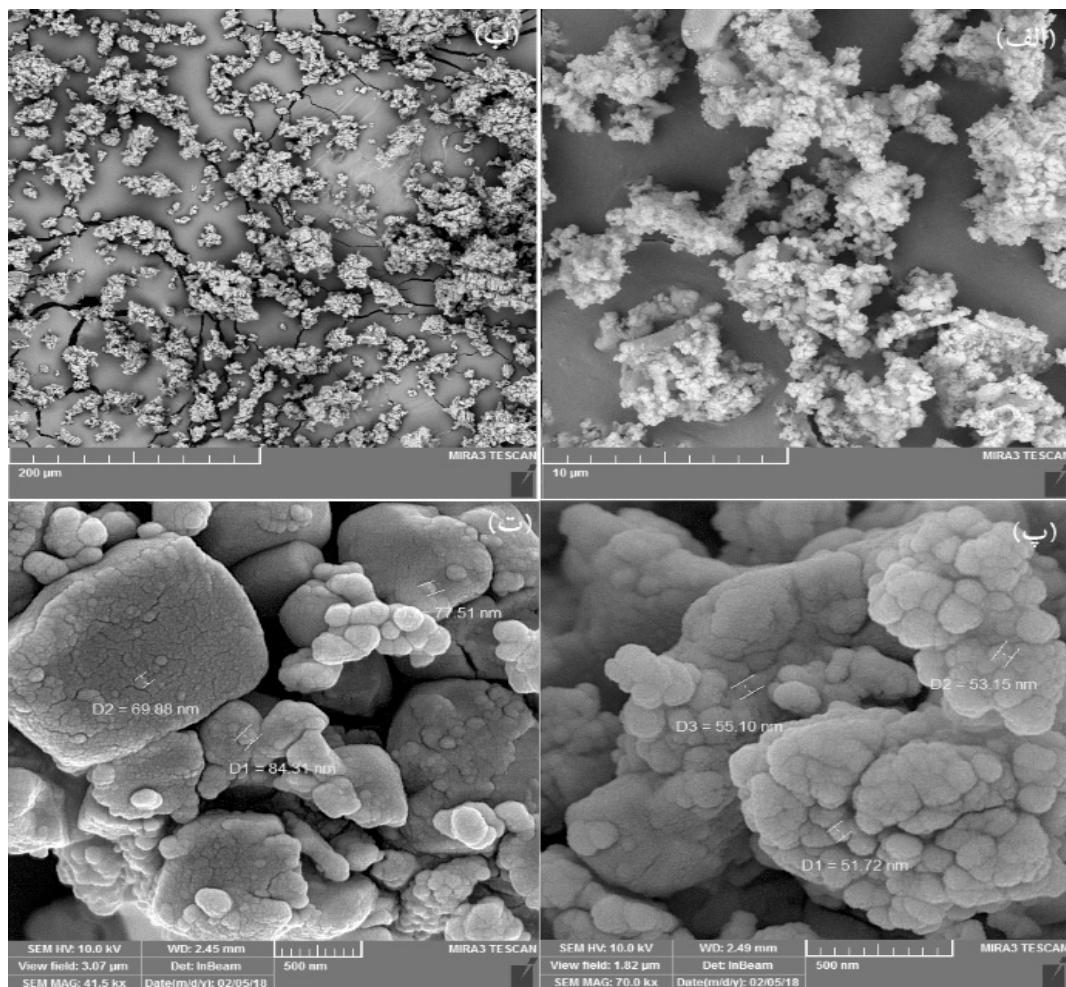
¹ Spin Canting

² Dead Layer

³ Magnetocrystalline Anisotropy

شده‌اند که علت آن می‌تواند دمای بالای فرایند احیای نفوذی و سطح ویژه بالای ذرات احیاشده (به‌خاطر ماهیت نانومتری) باشد. شکل ۶ (پ) و (ت) نیز به‌ترتیب مربوط به همان نمونه‌های S-D₁ و S-D₂ در بزرگ‌نمایی‌های بالا است. از تصاویر مشخص است که کلوخه‌ها در هر دو نمونه از ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. با این تفاوت که اندازه ذرات برای نمونه S-D₁ تا حدی کوچک‌تر از اندازه ذرات نمونه S-D₂ است.

شده است که باید به‌وسیله فرایند شست‌وشو حذف شوند. فرایند شست‌وشوی پودرهای سنتز شده به‌وسیله آب و اسید استیک رقیق انجام گرفت. شکل ۶ تصاویر FESEM نمونه‌های S-D₁ و S-D₂ بعد از انجام شست‌وشو را نشان می‌دهد. شکل ۶ (الف) و (ب) به‌ترتیب مربوط به نمونه‌های S-D₁ و S-D₂ در بزرگ‌نمایی‌های پایین است. در این تصاویر، مشاهده می‌شود که ذرات از اجتماع تعداد زیادی کلوخه با اندازه میکرومتری تشکیل



شکل ۶. ریزش‌شناسی نمونه‌های S-D (الف و پ) برای نمونه S-D₁ (ب و ت) برای S-D₂ بعد از فرایند شست‌وشو

گزارش شده است [۲۹-۲۷]. بیشترین نیروی وادارندگی (H_c) و مغناطش اشباع (M_s)، قبل و بعد از شست‌وشوی نمونه‌ها، به‌ترتیب برای نمونه‌های S-D₂ و S-D₃ به دست آمد (جدول ۲). نیروی وادارندگی برای نمونه S-D₂ قبل از شست‌وشو برابر ۵۴۰ Oe بود، اما بعد از فرایند شست‌وشو به مقدار ۱۳۸ Oe کاهش یافت. چنین روندی یعنی کاهش نیروی وادارندگی، بعد از انجام فرایند شست‌وشو، برای نمونه‌های S-D₁ و S-D₃ نیز مشاهده شد.

منحنی‌های پسماند (VSM) نمونه‌های S-D₁، S-D₂ و S-D₃ قبل و بعد از فرایند شست‌وشو به‌ترتیب در شکل ۷ (الف)، (ب) و (پ) نشان داده شده‌اند. از منحنی‌های پسماند مشاهده می‌شود که نمونه‌های قبل از شست‌وشو، در هر سه ترکیب، از نمونه‌های بعد از شست‌وشو، نیروی وادارندگی بیشتر و مغناطش اشباع (M_s) کمتری دارند. این ویژگی نشان از تشکیل فاز مغناطیسی سخت $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ در نمونه‌های قبل از شست‌وشو دارد. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران نیز

جدول ۲. خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی

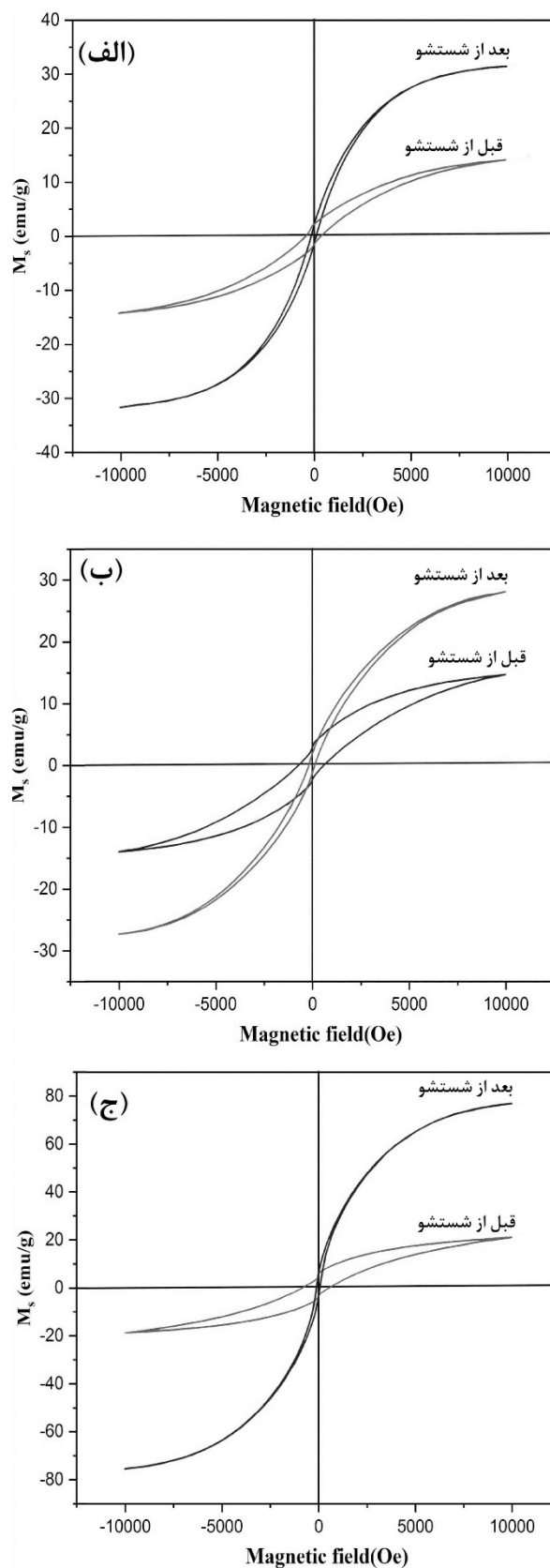
$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ سنتز شده به روش احیای نفوذی به‌ازای مقادیر

$x = 0/5$ و $x = 0/3$ ، $x = 0/05$

S-D ₃ (0/5)	S-D ₂ (0/3)	S-D ₁ (0/05)	xCo	
۴۰۳	۵۴۰	۳۶۲	قبل از شست‌وشو	نیروی وادارندگی (H _c Oe)
۹۰	۱۳۸	۱۸۲	بعد از شست‌وشو	
۱۸	۱۲	۱۴	قبل از شست‌وشو	مغناطش اشباع (M _s emu/g)
۷۸	۳۲	۳۱	بعد از شست‌وشو	

افت نیروی وادارندگی پودرهای شسته شده می‌تواند به‌دلیل نفوذ هیدروژن به درون فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ و تشکیل فاز مغناطیسی نرم $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ باشد. همچنین، افزایش چگالی عیوب روی سطح ذرات سنتز شده بر اثر فرایند شست‌وشو می‌تواند دلیل دیگری برای کاهش نیروی وادارندگی باشد [۳۰]. مغناطش اشباع برای نمونه S-D₃، قبل از شست‌وشو، برابر ۱۸ emu/gr که بعد از شست‌وشو به ۷۸ emu/gr افزایش یافت (چنین روندی یعنی افزایش مغناطش اشباع، بعد از انجام فرایند شست‌وشو، برای نمونه‌های S-D₁ و S-D₂ نیز مشاهده شد). افزایش مقدار مغناطش اشباع برای هر سه نمونه S-D₁، S-D₂ و S-D₃ پس از فرایند شست‌وشو به‌دلیل حذف فاز غیرمغناطیسی CaO است.

در فرایند شست‌وشوی نمونه‌های آماده شده با فرایند احیای نفوذی، این امکان وجود دارد که یک واکنش اکسیداسیون گرمازا رخ داده باشد. این پدیده به تجزیه جزئی فاز مغناطیسی $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ به فازهای مغناطیسی نرم $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ یا $\alpha\text{-Fe}$ منجر می‌شود. در نتیجه، خواص مغناطیسی محصولات نهایی عمدتاً به‌دلیل تجزیه $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ با افزایش دمای واکنش به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد [۳۱]. وی^۱ و همکارانش [۳۲] کاهش نیروی وادارندگی پس از شست‌وشوی



شکل ۷. منحنی‌های پسماند نمونه‌های مغناطیسی آماده‌شده با فرایند احیای نفوذی (الف) S-D₁، (ب) S-D₂ و (ج) S-D₃ قبل و بعد از شست‌وشو

به‌خاطر تأمین اقامت و مساعدت در امر سنتز و مشخصه‌یابی این پروژه تشکر به عمل می‌آورند.

مراجع

- Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W., Pinkerton, F. E., "High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets", *Applied Physics Letters*, Vol. 44, No. 1, (1984), 148-149. <https://doi.org/10.1063/1.94584>
- Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)", *Journal of Applied Physics*, Vol. 55, No. 6, (1984), 2083-2087. <https://doi.org/10.1063/1.333572>
- Strnat, K. J., Strnat, R. M. W., "Rare earth-cobalt permanent magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 100, No. 1-3, (1991), 38-56. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(91\)90811-N](https://doi.org/10.1016/0304-8853(91)90811-N)
- Kim, C., Kim, Y. H., Pal, U., Kang, Y. S., "Facile synthesis and magnetic phase transformation of Nd-Fe-B nanoclusters by oxygen bridging", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 1, No. 2, (2013), 275-281. <https://doi.org/10.1039/C2TC00083K>
- Brown, D., Ma, B., Chen, Z., "Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 248, No. 3, (2002), 432-440. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00334-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00334-7)
- Zhong, Y., Chaudhary, V., Tan, X., Parmar, H., Ramanujan, R. V., "Mechanochemical synthesis of high coercivity Nd₂(Fe,Co)₁₄B magnetic particles", *Nanoscale*, Vol. 9, No. 47, (2017), 18651-18660. <https://doi.org/10.1039/C7NR04703G>
- Crespo, P., Neu, V., Schultz, L., "Mechanically alloyed nanocomposite powders of -Fe with additional elements", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 30, No. 16, (1997), 2298-2303. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/16/007>
- Saito, T., "Electrical resistivity and magnetic properties of Nd-Fe-B alloys produced by melt-spinning technique", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, No. 1, (2010), 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.175>
- Km, C. W., Km, Y. H., Cha, H. G., Kang, Y. S., "Study on synthesis and magnetic properties of Nd-Fe-B alloy via reduction-diffusion process", *Physica Scripta*, Vol. 321, No. T129, (2007), 321-325. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2007/T129/071>
- Ma, H. X., Kim, C. W., Kim, D. S., Jeong, J. H., Kim, I. H., Kang, Y. S., "Preparation of Nd-Fe-B by nitrate-citrate auto-combustion followed by the reduction-diffusion process", *Nanoscale*, Vol. 7, No. 17, (2015), 8016-8022. <https://doi.org/10.1039/C5NR01195G>
- Liu, T. Y., Chen, C. J. C., Lin, H., Chang, W. C., "Effect of NdF₃ and NdCl₃ substitution for Nd₂O₃ on the reduction-diffusion process of Nd-Fe-B powders", *Journal of Applied Physics*, Vol. 70, No. 10, (1991), 6612-6614. <https://doi.org/10.1063/1.349874>
- Ahmadpour, Gh., Samardak, A. Y., Korochentsev, V. V., Osmushko, I. S., Samardak, V. Y., Komissarov, A. A., Shtarev, D. S., Samardak, A. S., Ognev, A. V., Nasirpour, F., "Microstructure, composition and magnetic properties of Nd chemical method", *Advanced Powder Technology*, Vol. 32, No. 11, (2021), 3964-3979. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.08.040>
- Park, J. H. J., Ro, C., Suh, S. J., "Fe/Co ratio dependent excellent microwave absorption of FeCo alloys with a wide bandwidth in the high-frequency region", *Materials Research Bulletin*, Vol. 145, (2022), 111513. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111513>
- Chinnasamy, C., Herr, J., Pai, R., Cui, B., Li, W., Liu, J. F., "Gram scale synthesis of high magnetic moment Fe_{100-x}Cox alloy nanoparticles: Reaction mechanism, structural and magnetic properties and its application on nanocomposite", *Journal of Applied Physics*, Vol. 111, No. 7, (2012), 07B539 1-3. <https://doi.org/10.1063/1.3679438>
- Birajdar, B., Peranio, N., Eibl, O., "Quantitative boron-analysis using EDX in SEM and TEM", *Microscopy and Microanalysis*,

پودرهای Nd-Fe-B سنتز شده با فرایند احیای نفوذی را گزارش کرده‌اند. این پژوهشگران کاهش نیروی وادارندگی را به آزادشدن H₂ بر اثر واکنش CaO با آب و نفوذ آن به درون ساختار بلوری فاز Nd-Fe-B نسبت داده‌اند. نیروی وادارندگی به‌دست‌آمده، در پژوهش حاضر، بالاتر از نتایج گزارش‌شده توسط عبیدی^۱ و همکارانش [۳۳] و رحیمی^۲ و همکارانش [۳۴] است. همچنین، مقدار نیروی وادارندگی، نزدیک به ۲۰۰ Oe، برای نانوذرات Nd-Fe-B تولیدشده به روش احیای نفوذی توسط هایک^۳ و همکارانش [۳۵] گزارش شد.

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از روش شیمیایی/احیای نفوذی برای سنتز پودرهای مغناطیسی سخت Nd₂(Fe,Co)₁₄B به‌منظور استفاده در ساخت آهنرباهای دائمی با کیفیت مناسب می‌تواند نتایج خوبی به همراه داشته باشد. در پژوهش حاضر، پودرهای اکسیدی Nd(Fe_{1-x}-Co_x)B (نمونه‌های S-O₁، S-O₂ و S-O₃) با دو روش احیایی متفاوت، یعنی احیا با گاز هیدروژن و احیا با هیدرید کلسیم (احیای نفوذی)، تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که نمونه‌های S-H ماهیت مغناطیسی نرم دارند، درحالی‌که نمونه‌های S-D، به‌علت تشکیل فاز Nd₂(Fe,Co)₁₄B، خاصیت مغناطیسی سخت از خود نشان دادند. بعد از انجام فرایند شست‌وشو، نمونه‌های S-D، نیروی وادارندگی (H_c) کاهش و مغناطش اشباع (M_s) افزایش یافت. بیشترین H_c (۵۴۰ Oe) و M_s (۷۸ Oe) به‌ترتیب برای نمونه‌های S-D₂ و S-D₃ به دست آمد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه صنعتی سهند تبریز به‌دلیل فراهم آوردن امکانات لازم برای انجام این پروژه، از آزمایشگاه پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد انرژی کرج برای مساعدت در به انجام رسانیدن فرایند سنتز و مشخصه‌یابی برخی از نمونه‌ها و همچنین از دانشگاه فدرال شرق دور روسیه

³ Haik

¹ Abid

² Rahimi

26. Meerson, G. A., Kolchin O. P., "Mechanism of the reduction of zirconium and titanium oxides by calcium hydride", *Soviet Journal of Quantum Electronics*, Vol. 2, No. 3, (1957), 305-312. <https://doi.org/10.1007/BF01514612>
27. Guo Y., You, J., Pei, W., Qu, Y., Zhao, D., Yang, Z., "Effect of $(C_2H_5)_3NBH_3$ content on microstructure and properties of Nd-Fe-B nanoparticles prepared by chemical and reduction-diffusion method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 777, (2019), 850-859. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.398>
28. Wang, L., Zhang, M. G., Guo, J. D., Zhang, B. H., Xu, X. H., "The reaction mechanism in the hydrothermal synthesis of $Nd_2Fe_{14}B$ magnetic particles", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 296, (2021), 122003. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122003>
29. Wang, L., Zhang, M. G., "Preparation of high-performance Nd-Fe-B magnetic powder by hydrothermal method assisted via ball milling", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 305, (2022), 122659. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122659>
30. Parmar, H., Xiao, T., Chaudhary, V., Zhong, Y., Ramanujan, R. V., "High energy product chemically synthesized exchange coupled $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe magnetic powders", *Nanoscale*, Vol. 9, No. 37, (2017), 13956-13966. <https://doi.org/10.1039/C7NR02348K>
31. Ngo, H. M., Lee, G., Haider, S. K., Pal, U., Hawari, T., Kim, K. M., Kim, J., Kwon, H. W., Kang, Y. S., "Chemical synthesis of $Nd_2Fe_{14}B/Fe-Co$ nanocomposite with high magnetic energy product", *RSC Advances*, Vol. 11, No. 51, (2021), 32376-32382. <https://doi.org/10.1039/D1RA03760A>
32. Wei, H., Wang, F., Du, J., Xia, W., Zhang, J., Liu, J. P., Yan, A., "Synthesis of ferromagnetic $Nd_2Fe_{14}B$ nanocrystalline via solvothermal decomposition and reduction-diffusion calcination", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 51, No. 11, (2015), 1-4. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2441094>
33. Hussain, A., Jadhav, A. P., Baek, Y. K., Choi, H. J., Lee, J., Kang, Y. S., "One pot synthesis of exchange coupled $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe by Pechini type sol-gel method", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 13, No. 11, (2013), 7717-7722. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7833>
34. Rahimi, H., Ghasemi, A., Mozaffarinia, R., "Controlling of saturation of magnetization of Nd-Fe-B nanoparticles fabricated by chemical method", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 30, No. 2, (2017), 475-481. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3717-6>
35. Haik, Y., Chatterjee, J., Jen Chen, C., "Synthesis and stabilization of Fe-Nd-B nanoparticles for biomedical applications", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 7, No. 6, (2005), 675-679. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-5467-4>
- Vol. 13, No. S03, (2007), 290-291. <https://doi.org/10.1017/S1431927607081457>
16. Jadhav, A. P., Ma, H., Kim, D. S., Baek, Y. K., Choi, C. J., Kang, Y. S., " $Nd_2Fe_{14}B$ synthesis: Effect of excess neodymium on phase purity and magnetic property", *Bulletin of the Korean Chemical Society (BKCS)*, Vol. 35, No. 3, (2014), 886-890. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.3.886>
17. Hazarika S., Mohanta, D., "Oriented attachment (OA) mediated characteristic growth of Gd_2O_3 nanorods from nanoparticle seeds", *Journal of Rare Earths*, Vol. 34, No. 2, (2016), 158-165. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60009-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60009-1)
18. Braga, T. P., Dias, D. F., de Sousa, M. F., Soares, J. M., Sasaki, J. M., "Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 622, (2015), 408-417. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.074>
19. Chenari, H. M., Mottaghian, F., "An investigation of the structural, morphological, optical, and magnetic properties of electrospun Co_3O_4 fibres", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 19-25. <https://dx.doi.org/10.30501/jamt.2020.232114.1090>
20. Omelyanchik, A., Varvaro, G., Maltoni, P., Rodionova, V., Murillo, J. P. M., Locardi, F., Ferretti, M., Sangregorio, C., Canepa, F., Chernavsky, P., Perov, N., "High-moment FeCo magnetic nanoparticles obtained by topochemical H_2 reduction of Co-ferrites", *Applied Sciences*, Vol. 12, No. 4, (2022), 1899. <https://doi.org/10.3390/app12041899>
21. Matsuura, Y., Hirose, S., Yamamoto, H., Fujimura, S., Sagawa, M., "Magnetic properties of the $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ system", *Applied Physics Letters*, Vol. 46, No. 3, (1985), 308-310. <https://doi.org/10.1063/1.95668>
22. Gubin, S. P., Koksharov, Y. A., Khomutov, G. B., Yurkov, G. Y., "Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 74, No. 6, (2005), 489-520. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
23. Shahbahrani, B., Rabiee, S. M., Shidpoor, R., "An overview of cobalt ferrite core-shell nanoparticles for magnetic hyperthermia applications", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 1, (2020), 1-15. <https://dx.doi.org/10.30501/acp.2020.105923>
24. Shahbahrani, B., Rabiee, S. M., Shidpoor, R., SalimiKenari, H., "Role of praseodymium addition in the microstructure and magnetic properties of ZnCo ferrite nanopowders: Positive or negative?", *International Journal of Engineering*, Vol. 35, No. 1, (2022), 14-20. <https://doi.org/10.5829/ije.2022.35.01A.02>
25. Chaubey, G. S., Barcena, C., Poudyal, N., Rong, C., Gao, J., Sun, S., Liu, J. P., "Synthesis and stabilization of FeCo nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, No. 23, (2007), 7214-7215. <https://doi.org/10.1021/ja0708969>



Original Research Article - Extended Abstract

Effect of Brushing Direction and Annealing on the Microstructure and Bonding Strength of AA6061 Aluminum Alloy Processed by Accumulative Roll-Bonding

Bahman Mirzakhani ^{1*}, Alireza Khojasteh Abbasi ², Saeed Shabestari ³¹ Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Arak University, Arak, Markazi, Iran² M. Sc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran³ Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran*Corresponding Author's Email: b-mirzakhani@araku.ac.ir (B. Mirzakhani)**Paper History:**

Received: 2022-08-04

Revised in revised form: 2022-06-15

Scientific Accepted: 2022-06-20

Keywords:Accumulative Roll-Bonding,
AA6061 Alloy,
Brushing,
Peeling Test,
Fractography

Abstract Accumulative Roll-Bonding (ARB) process is a Severe Plastic Deformation (SPD) process run to produce Ultra-Fine Grained (UFG) sheets using intense plastic strains via rolling machine. In this research, the effect of surface condition (brushing) and annealing treatment on the fracture surface and bonding strength of the ARBed AA6061 sheets was investigated. In this regard, the specimen surfaces were first brushed in three different directions, i.e., Rolling Direction (RD), Transverse Direction (TD), and both RD and TD. The ARB process was conducted up to five cycles, and specimens were tested after the first, third, and fifth cycles. The annealing treatment was conducted for two hours at 415 °C after the first, third, and fifth cycles. The bonding strength and hardness profile in the cross-section (perpendicular to the rolling direction) were measured through peeling and hardness tests, respectively. The results show that RD is the most effective direction for brushing to achieve high bonding strength with the mean strength of 0.60 N/mm. The fracture surfaces of the specimen were observed using a Scanning Electron Microscope (SEM). The results represent the broad areas of mechanical bonding in the rolling direction. Further, post-annealing treatments are shown to increase the bonding strength.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.312572.1195>URL: https://www.jamt.ir/article_152144.html

1. INTRODUCTION

The 6XXX series of aluminum alloys are widely used in both automotive and aerospace industries due to their high strength and good corrosion resistance [1]. Grain boundary strengthening is considered the main mechanism in Severe Plastic Deformation (SPD) methods such as Accumulative Roll-Bonding (ARB). Introduced by Saito et al., this process can be easily used for manufacturing the AA6XXX sheets [2-4]. There are many ARB parameters that affect the strength of the sheet bonds [4-12] among which, the surface quality and sheet formability are the significant ones. According to the studies, annealing before rolling enhances the bonding strength and also improves the overall strength due to the diffusion bonding in some cases [13, 14]. Sheet surface must be cleaned and burnished in order to obtain strong bonding [15]. To date, a majority of research studies have focused on the ARB pass number and different materials found in the bond layers [6-14]. Rezaei et al. [16] investigated the impact of texture and annealing treatment on the ARBed AA6061 sheets. Zhang et al. [17] examined the tensile properties of three-layer composite of AA6061-Ti-AA6061 via rolling at 400, 450, and 500 °C. The two layers of 1XXX and 7XXX series of aluminum alloys through transverse ARB were manufactured by Magalhaes et al. [7]. A few studies also evaluated the impact of burnishing conditions on the bond strength. Jamaati and

Toroghinejad [18] investigated the effect of the size of burnishing wire on the quality of the AA1100 ARB bonds. The current study aims to evaluate the effects of the burnishing direction of sheets before ARB and their temper conditions, e.g., work hardened or fully annealed of sheets on the strength and microstructure of bonding.

2. MATERIALS AND METHODS

In this study, the AA6061 sheets of $1 \times 45 \times 200$ mm³ were prepared for ARB. They were first cleaned by acetone for five minutes and then, the internal surfaces of the sheets were burnished by 0.5 mm steel wire in three directions, i.e., RD, TD, and RD-TD. The ARB was performed by 200 mm rolls and 20 ton rolling machine. The effect of different temper conditions of the materials was also studied by annealing one or both sheets at 415 °C for 120 min. All the ARBed samples were then tested by Universal Testing Machine to measure the bonding strength based on the ASTM D1876-08 standard [19]. The quality of the sheet surface and interface were also investigated by Tescan SEM as well.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. The influence of burnishing direction

The results of peel testing are shown in Table 1 according to which, the bonding strength of the RD

Please cite this article as: Mirzakhani, B., Khojasteh Abbasi, A. R., Shabestari, S., "Effect of brushing direction and annealing on the microstructure and bonding strength of AA6061 aluminum alloy processed by accumulative roll-bonding", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 1, (2023), 43-56. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.312572.1195>).



burnished ARB sheets is almost twice that of the TD and RD-TD ones, as shown in the SEM micrograph depicted in Figure 1. The cracks detected in the the fracture surface of the ARB sheets burnished in the RD are more

and larger than those in the other two other directions of TD and RD-TD. Therefore, the extruded material into these notches is more possible in the case of RD burnished sample.

Table 1. The results of peel test of three burnishing direction of ARB sheets

Burnishing direction	Mean force (N)	Mean strength (MPa)
RD	15.4	0.6
TD	9.1	0.35
RD-TD	8.8	0.34

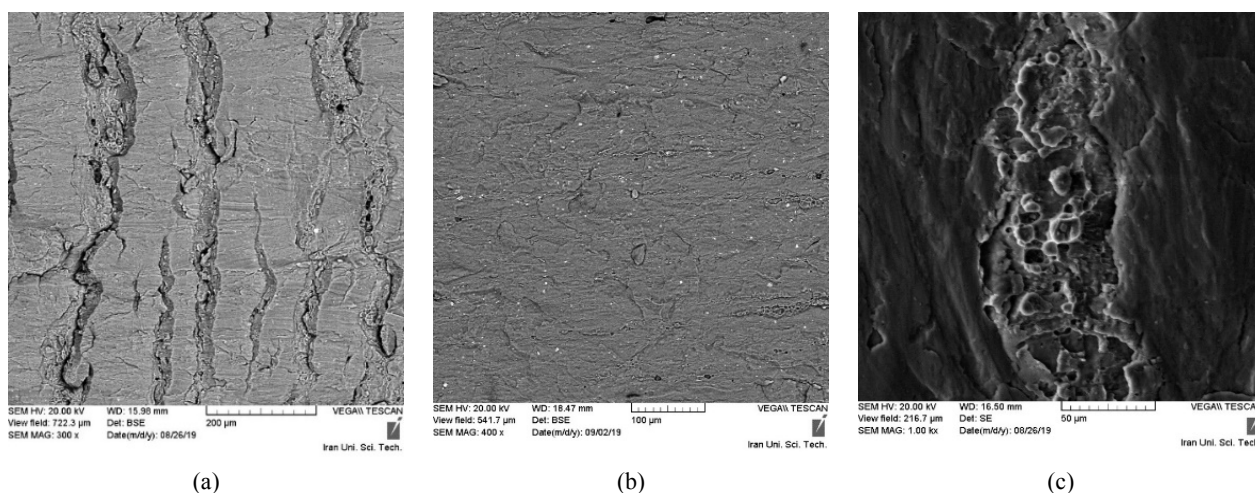


Figure 1. SEM micrograph of fracture surface after peeling test of a) RD, b) TD and c) RD-TD burnished samples

3.2. The influence of annealing

In order to determine the effect of the material temper on the bonding resistance, half of the sample is annealed after ARB in Cycles 2 and 4 and then rolled. The SEM

images of the bond interface are illustrated in Figure 2 that shows the improvement in the ductility of the material due to annealing, thus leading to strong interface and less discontinuity in ARB Cycle 5 than that in Cycle 3.

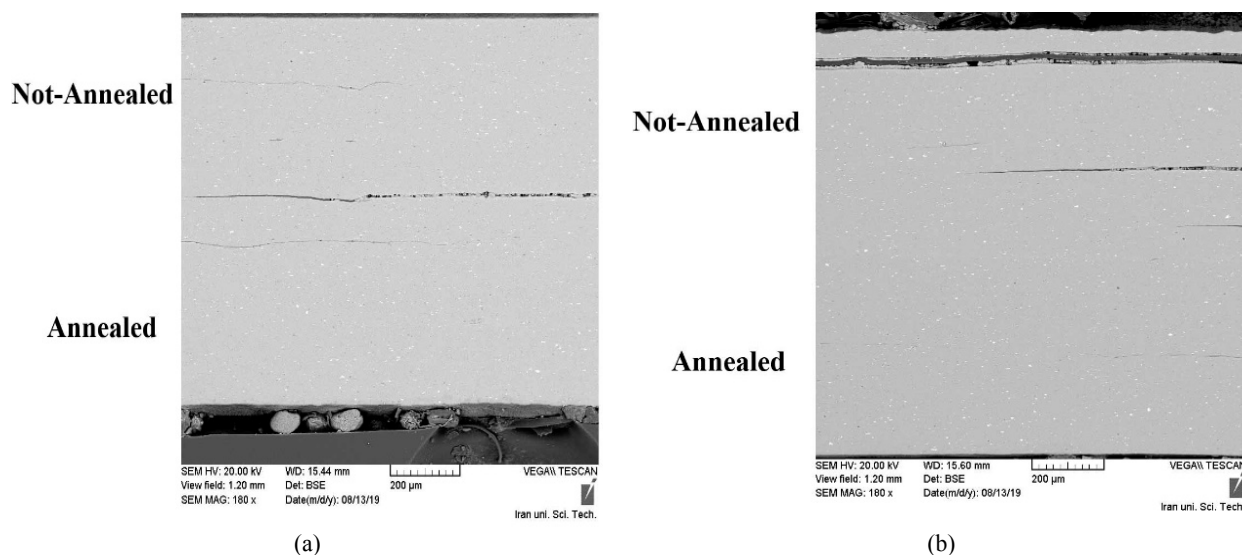


Figure 2. SEM micrograph of sheet interface after; a) 3 and b) 5 ARB cycles

4. CONCLUSION

1. The peeling resistance values of the ARB sheet burnished in the RD, TD, and RD-TD directions were obtained as 0.6, 0.35, and 0.6 MPa, respectively.
2. Burnishing in the RD intensified the surface hardness and created a transvers crack which in turn improved the interface bonding.

3. Annealing half of the ARB sheets after Cycles 2 and 4 ARB led to the extrusion of material into cracks much easier, hence strong bonding.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to the metallography lab technician for the sample preparation.

REFERENCES

- Murtha, S. J., "New 6XXX aluminum alloy for automotive body sheet applications", *SAE Transactions*, Vol. 104, Section 5: JOURNAL OF MATERIALS & MANUFACTURING, (1995), 657-666. <http://www.jstor.org/stable/44473273>
- Kaibyshev, R., Mazurina, I., "Mechanisms of grain refinement in aluminum alloys during severe plastic deformation", *Materials Science Forum*, Vol. 467, (2004), 1251-1260. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.467-470.1251>
- Valiev, R. Z., "1- Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation (SPD)", *Nanostructured Metals and Alloys, Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, (2011), 3-39. <https://doi.org/10.1533/9780857091123.1.3>
- Saito, Y., Utsunomiya, H., Tsuji, N., Sakai, T., "Novel ultra-high straining process for bulk materials development of the accumulative roll-bonding (ARB) process", *Acta Materialia*, Vol. 47, No. 2, (1999), 579-583. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00365-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00365-6)
- Ghalehbandi, S. M., Malaki, M., Gupta, M., "Accumulative roll bonding—A review", *Applied Sciences*, Vol. 9, No. 17, (2019), 3627. <https://doi.org/10.3390/app9173627>
- Arigela, V. G., Palukuri, N. R., Singh, D., Kolli, S. K., Jayaganthan, R., Chekhonin, P., Scharnweber, J., Skrotzki, W., "Evolution of microstructure and mechanical properties in 2014 and 6063 similar and dissimilar aluminium alloy laminates produced by accumulative roll bonding", *Journal of Alloys & Compounds*, Vol. 790, (2019), 917-927. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.231>
- Magalhães, D. C. C., Sordi, V. L., Kliauga, A. M., "Microstructure evolution of multilayered composite sheets of AA1050/AA7050 Al alloys produced by asymmetric accumulative roll-bonding", *Materials Characterization*, Vol. 162, (2020), 110226. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110226>
- Mansouri, H., Eghbali, B., Afrand, M., "Producing multi-layer composite of stainless steel/aluminum/copper by accumulative roll bonding (ARB) process", *Journal of Manufacturing Processes*, Vol. 46, (2019), 298-303. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.08.025>
- Avazzadeh, M., Alizadeh, M., Tayyebi, M., "Investigation of microstructure and tensile properties of CuZnAl shape memory alloy produced by accumulative roll bonding and subsequent heat treatment", *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 20, No. 9, (2020), 2185-2195. <http://mme.modares.ac.ir/article-15-41388-en.html>
- Jalali, M., Farmanesh, F., Soltanipour, A., "Investigation of severe plastic deformation effect on microstructure of Ti-6Al-4V alloy", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 5, No. 1, (2016), 59-64. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2637.70325>
- Jamaati, R., Toroghinejad, M. R., "Investigation of the parameters of the cold roll bonding (CRB) process", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, No. 9, (2010), 2320-2326. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.069>
- McBride, B. N. L., Clarke, K. D., Clarke, A. J., "Mitigation of edge cracking during accumulative roll bonding (ARB) of aluminum strips", *Journal of Manufacturing Processes*, Vol. 55, (2020), 236-239. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.03.042>
- Yan, J., Lai, Q., Wang, J., Shen, Y., "Saturation controlled softening/hardening in pure aluminum processed by surface rotation rolling", *Scripta Materialia*, Vol. 182, (2020), 104-108. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.003>
- Jamaati, R., Toroghinejad, M. R., "Effect of friction, annealing conditions and hardness on the bond strength of Al/Al strips produced by cold roll bonding process", *Materials & Design*, Vol. 31, No. 9, (2010), 4508-4513. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.022>
- Li, L., Nagai, K., Yin, F., "Progress in cold roll bonding of metals", *Science and Technology Advanced Materials*, Vol. 9, No. 2, (2008), 023001. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1468-6996/9/2/023001/meta>
- Rezaei, M., Toroghinejad, M., Ashrafzadeh, F., Asgari, H., Szpunar, J., "Textural evolution of 6061 aluminum alloy processed by accumulative roll-bonding process", *Iranian Journal of Materials Forming*, Vol. 8, No. 3, (2021), 18-25. https://ijmf.shirazu.ac.ir/article_6265_5e8638f243f573ef44739ff2d60d4b70.pdf
- Zhang, X., Yu, Y., Liu, B., Zhao, Y., Ren, J., Yan, Y., Cao, R., Chen, J., "Microstructure characteristics and tensile properties of multilayer Al-6061/Ti-TA1 sheets fabricated by accumulative roll bonding", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 275, (2020), 116378. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116378>
- Jamaati, R., Toroghinejad, M. R., "The role of surface preparation parameters on cold roll bonding of aluminum strips", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 20, No. 2, (2011), 191-197. <https://doi.org/10.1007/s11665-010-9664-7>
- ASTM, Standard test method for peel resistance of adhesive bonds between flexible adherends by using a T-peel test, (2015). <https://www.astm.org/d1876-08r15e01.html>



مقاله کامل پژوهشی

تأثیر جهت برس کاری و عملیات بازپخت بر ریزساختار و استحکام حاصل از فرایند اتصال نورد تجمعی آلیاژ آلومینیم AA6061

بهمن میرزاخانی^{۱*}، علیرضا خجسته عباسی^۲، سعید شبستری^۳

^۱دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، مرکزی، ایران

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

^۳استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۱/۱۹

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۳/۲۵

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۳/۳۰

کلیدواژه‌ها:

اتصال نورد تجمعی،

آلیاژ AA6061،

برس کاری،

آزمایش لایه‌کنی،

شکست‌نگاری

چکیده فرایند اتصال نورد تجمعی (ARB) یکی از روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید است که با اعمال کرنش‌های پلاستیک شدید سعی در ریزدانه‌کردن مواد و تولید مواد نانوساختار در حد چند ۱۰ نانومتر یا ساختار فوق‌ریزدانه حدود ۱۰۰ نانومتر دارد. در این پژوهش، تأثیر جهت برس کاری سطح پیش از نورد و همچنین انجام عملیات حرارتی بازپخت بر استحکام اتصال حاصل از فرایند اتصال نورد تجمعی و سطح شکست آلیاژ آلومینیم AA6061 بررسی شد. بدین منظور، برس کاری سطح ورق‌ها در جهت نورد (RD)، جهت عرضی نورد (TD) و ترکیب آن‌ها (RD-TD) انجام شد. همچنین، فرایند اتصال نورد تجمعی تا ۵ سیکل انجام شد. عملیات بازپخت پس از سیکل اول و در دمای ۴۱۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت انجام شد. استحکام اتصال با استفاده از آزمایش لایه‌کنی بررسی شد. پروفیل سختی در مقطع ضخامت نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که برس کاری سطح و در جهت نورد (RD) با استحکام متوسط ۰/۶۰ نیوتن بر میلی‌متر (N/mm) در مقایسه با دو جهت دیگر بهترین اتصال را دارد. بررسی سطوح شکست با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) حاکی از وجود مناطق اتصال مکانیکی بیشتر و وسیع‌تر در این نمونه است. همچنین، انجام عملیات بازپخت پس از هر سیکل اتصال نورد تجمعی باعث بهبود استحکام اتصال می‌شود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.312572.1195> URL: https://www.jamt.ir/article_152144.html

۱- مقدمه

هال-پیچ، افزایش می‌یابد، پژوهش‌های بسیاری برای تولید آلیاژهای فلزی ریزدانه و فوق‌ریزدانه^۱ از طریق فرایندهای تغییر شکل پلاستیک شدید^۲ انجام شده است. این روش‌ها اساساً مبتنی بر اعمال کرنش‌های پلاستیک شدید بر قطعه، بدون ایجاد تغییرات ابعادی، طی چندین سیکل پیایی هستند. در نتیجه اعمال چنین کرنش‌های شدیدی می‌توانیم به ساختار فوق‌ریزدانه دست یابیم [۲ و ۳]. یکی از مهم‌ترین فرایندهای تغییر شکل پلاستیک شدید، که به‌خوبی می‌تواند در تولید ورق‌های آلیاژ آلومینیم

آلیاژهای آلومینیم گروه ۶۰۰۰ به دلیل استحکام خوب و مقاومت مناسب به خوردگی در صنایع خودروسازی و هوافضا کاربرد گسترده‌ای دارند. محصولات تولیدی از خانواده این آلیاژها معمولاً به صورت ورق و پروفیل با استفاده از عملیات حرارتی پیرسازی مصنوعی استحکام‌دهی می‌شوند که مستلزم صرف انرژی و زمان و غیره است [۱]. از آنجایی که استحکام مواد با کاهش اندازه دانه و ایجاد ساختار ریزدانه، طبق رابطه

^۱ Ultra-Fine Grained

^۲ Severe Plastic Deformation

*عهده دار مکاتبات: بهمن میرزاخانی

نشانی: ایران، مرکزی، اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۸۶-۳۲۶۲۵۸۲۰، دورنگار: ۰۸۶-۳۲۶۲۵۸۲۱

پیام‌نگار: b-mirzakhani@araku.ac.ir

آزمایش لایه‌کنی می‌شود. همچنین، نفوذ اتمی در فصل مشترک و تحرکات اتمی کوتاه‌برد، که به وسیله حرارت فعال می‌شوند، به عنوان یکی از دلایل افزایش استحکام اتصال مطرح شده است. حذف یا کاهش تنش‌های باقی مانده در مواد اتصال یافته در حالت جامد از دیگر تأثیرات عملیات بازپخت پس از نورد است. عملیات بازپخت پس از نورد باعث بهبود و تکمیل اکستروژن فلز تمیز می‌شود و استحکام اتصال را افزایش می‌دهد. از طرفی، افزایش دمای بازپخت در برخی فلزات و آلیاژها باعث تشکیل فازهای شکننده‌ای مثل ترکیبات بین‌فلزی می‌شود. بنابراین، به منظور دستیابی به انعطاف‌پذیری و اتصال مناسب، دما و زمان فرایند بازپخت باید بهینه باشند. بنا بر پژوهش‌های انجام شده، کاهش سختی و افزایش شکل‌پذیری اهمیت بسیاری در ایجاد اتصال دارد. در نتیجه، اثر بازپخت پیش از نورد محسوس‌تر از بازپخت پس از نورد است [۱۴].

از دیگر پارامترها می‌توان به شرایط سطحی تسمه‌ها پیش از فرایند اتصال نورد تجمعی اشاره کرد. سطح فلزات معمولاً با آلودگی‌هایی نظیر چربی، رطوبت، گرد و خاک، فیلم‌های اکسیدی و غیره پوشیده شده است. برای برقراری اتصال مناسب بین دو ورق لازم است سطح نمونه، پیش از فرایند نورد، از هرگونه آلودگی پاک شود و سطوح فلز دو ورق در تماس مستقیم با هم قرار گیرند. از این رو، مجموعه‌ای از عملیات آماده‌سازی سطحی شامل چربی‌زدایی و برس‌کاری پیش از نورد الزامی است. همچنین، پس از انجام برس‌کاری، باید فرایند نورد در کمترین زمان ممکن انجام شود تا از تشکیل مجدد اکسید روی سطح جلوگیری شود [۱۵]. رضایی^۳ و همکاران [۱۶] درخصوص بافت بلوری آلیاژ AA6061 پس از انجام عملیات اتصال نورد تجمعی مطالعه کردند و تأثیر عملیات حرارتی آنیل، میزان عنصر محلول منیزیم و رسوبات غیربرشی در ساختار بر بافت پس از فرایند تغییر شکل پلاستیک شدید را بررسی کردند.

بیشتر پژوهش‌ها در زمینه اتصال نورد تجمعی به بررسی تأثیر تعداد پاس‌های نورد و ساخت کامپوزیت‌های لایه‌ای از دو ورق غیرهم‌جنس انجام شده‌اند [۱۴-۱۶]. ژانگ^۴ و همکاران [۱۷] کامپوزیت سه‌لایه آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱-تیتانیوم-آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ را به کمک فرایند اتصال نورد تجمعی در دماهای ۴۰۰،

از جمله گروه ۶۰۰۰ استفاده شود، فرایند اتصال نورد تجمعی^۱ پیوندی است. فرایند اتصال نورد تجمعی، برخلاف دیگر روش‌های تغییر پلاستیک شدید، به تجهیزات مخصوص و قالب‌های گران‌قیمت نیاز ندارد و از دستگاه نورد برای تغییر شکل و اعمال کرنش استفاده می‌کند. این فرایند را در سال ۱۹۹۸ سایتو^۲ و همکاران معرفی کردند [۴].

در سال‌های اخیر، درباره فرایند اتصال نورد تجمعی به شکل‌های گوناگون و روی آلیاژهای متنوع از یک جنس یا جنس‌های متفاوت تحقیق و بررسی شده است [۱۰-۱۶]. پارامترهای بسیاری بر کیفیت و استحکام اتصال برقرار شده در فرایند اتصال نورد تجمعی تأثیرگذار هستند [۴ و ۱۱ و ۱۲]. کیفیت سطحی و میزان شکل‌پذیری ورق‌ها، در طی نورد، دو عامل تأثیرگذار در این پارامترها هستند. تحقیقات انجام شده نشان داده‌اند که انجام عملیات بازپخت پیش از نورد باعث افزایش استحکام اتصال حاصل خواهد شد. بازپخت کردن ورق‌ها پیش از نورد باعث تسهیل ایجاد ترک و شکست خوردن لایه‌های سطحی و شکل‌پذیری و اکستروژن فلز تمیز در لایه‌های میانی می‌شود. همچنین، عملیات بازپخت موجب کاهش سختی ورق‌ها و افزایش چقرمگی اتصال خواهد شد. در حین انجام آزمایش لایه‌کنی، ترک در محل اتصال دو ورق تشکیل می‌شود. افزایش چقرمگی اتصال باعث افزایش نیروی موردنیاز برای تشکیل و رشد ترک می‌شود و استحکام اتصال را بهبود می‌بخشد. همچنین، فرایند بازپخت موجب کاهش تنش برای تغییر شکل لازم در ایجاد اتصال می‌شود. به منظور ایجاد اتصال مناسب بین دو ورق، باید بر انرژی فعال‌سازی تشکیل اتصال غلبه کرد. فرایند بازپخت پیش از نورد قسمت زیادی از این انرژی را تأمین و نقش تغییر شکل را کم‌رنگ می‌کند. به عبارت دیگر، فرایند بازپخت امکان دستیابی به اتصال مناسب را با کاهش ضخامت‌های کمتری فراهم می‌کند [۱۳].

پژوهش‌ها گزارش کرده‌اند که عملیات بازپخت پس از نورد باعث بهبود استحکام اتصال، حتی در زمان و دمای کم، خواهد شد. بازپخت پس از نورد با کاهش سختی ورق‌ها باعث افزایش چقرمگی اتصال می‌شود و، همانند بازپخت پیش از نورد، باعث افزایش نیروی لازم برای تشکیل و رشد ترک در حین

³ Rezaei⁴ Zhang¹ Accumulative Roll Bonding (ARB)² Saito

بررسی شده است. همچنین، تأثیر حالت کارسختی یا بازپخت یکی از دو ورق و ایجاد اختلاف سختی بین دو نیمه بر خواص و ساختار نمونه‌های اتصال نورد تجمعی شده بررسی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، اثر برس‌کاری سطح ورق فرایند اتصال نورد تجمعی و تأثیر حالت ورق بر استحکام اتصال، بررسی شده است. آلیاژ آلومینیم ۶۰۶۱ طبق ترکیب شیمیایی جدول ۱ استفاده شد. ورق‌هایی از این آلیاژ با ضخامت یک میلی‌متر برای انجام فرایند تغییرشکل پلاستیک شدید تهیه شدند. یکی از مراحل اولیه و مهم فرایند اتصال نورد تجمعی آماده‌سازی نمونه‌ها است. این مرحله برای اتصال بیشتر و بهتر دو ورق در حین فرایند است. ابتدا تسمه‌ها در دو ابعاد $1 \text{ mm} \times 45 \times 200$ و $1 \text{ mm} \times 25 \times 100$ برای انجام فرایند اتصال نورد تجمعی با دستگاه گیوتین بریده شدند. سپس، در گوشه‌های نمونه، با استفاده از دریل، چهار سوراخ برای بستن ورق‌ها با مفتول‌های آلومینیمی ایجاد شد. تسمه‌ها با طول و عرض بزرگ‌تر برای انجام آزمایش لایه‌کنی تهیه شدند.

۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس تولید کردند و خواص کششی و ریزساختار آن‌ها را آزمایش کردند. کامپوزیت لایه‌ای از دو نوع آلیاژ آلومینیم گروه ۱۰۰۰ و ۷۰۰۰ با فرایند اتصال نورد تجمعی غیرمتقارن را مگلهیز^۱ و همکاران [۷] تولید و ریزساختار آن را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که اتصال نورد تجمعی در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس با انحلال جزئی رسوبات و رسوب فازهای η و η' اثر سخت‌شوندگی بیشتری به همراه دارد. پژوهش‌های اندکی به بررسی تأثیر برس‌کاری به عنوان یکی از پارامترهای تأثیرگذار در کیفیت استحکام اتصال ایجاد شده پرداخته‌اند. برای مثال، جماعتی و طرقي‌نژاد^۲ [۱۸] اثر طول و قطر سیم برس مورد استفاده برای برس‌کاری را بر سختی سطح نمونه آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ بررسی کرده‌اند. طبق نتایج به دست آمده، سختی سطح برس‌کاری شده با افزایش قطر سیم و کاهش طول سیم افزایش می‌یابد. اما در این نتایج به تأثیر جهت برس‌کاری ورق‌ها اشاره‌ای نشده است.

در پژوهش حاضر، اثر جهت برس‌کاری نمونه‌ها پیش از فرایند اتصال نورد تجمعی بررسی شده است. نمونه‌ها در جهات موازی با جهت نورد^۳ (RD) و جهت عرضی نورد^۴ (TD) و همچنین تلفیق این دو جهت (RD-TD) برس‌کاری شده‌اند و اثر جهات گوناگون برس‌کاری بر استحکام اتصال به دست آمده

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ AA6061

Si	Mg	Fe	Cu	Cr	Ni	Ti	Zn	Mn	Al
۰/۶۳۷	۰/۹۹	۰/۱۶۲	۰/۱۹۸	۰/۲۶۵	۰/۰۰۴	۰/۰۹۲	۰/۰۷۱	۰/۰۸۷	بقیه

این عملیات، ضمن اکسیدزدایی از سطح فلز، شیارهایی روی سطح ایجاد می‌کند که باعث افزایش سختی سطح نمونه می‌شود. شیارهای ایجاد شده محل‌های مناسبی را برای سیلان فلز در حین فرایند نورد ایجاد می‌کنند. در این مقاله، برای بررسی تأثیر جهت شیارهای ایجاد شده توسط برس‌کاری بر استحکام اتصال، تسمه‌ها در جهت‌های موازی با جهت نورد (RD) و جهت عرضی نورد (TD) و همچنین تلفیق این دو جهت (RD-TD) برس‌کاری شدند و با نمونه‌ای که برس‌کاری نشده بود، پس از عملیات اتصال نورد تجمعی، از نظر کیفیت اتصال مقایسه شدند.

وجود هرگونه چربی یا اکسید روی ورق‌ها به ایجاد نشدن اتصال مناسب و یکنواخت بین دو تسمه و در نتیجه ایجاد نشدن خواص موردنظر در نمونه‌ها منجر خواهد شد. به همین دلیل، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محلول استون آزمایشگاهی (خلوص ۹۹/۹۵ درصد) قرار گرفتند تا عمل چربی‌زدایی و شست‌وشو انجام شد. پس از آن، عملیات برس‌کاری با استفاده از برس فولادی با قطر ۰/۵ میلی‌متر روی سطح داخلی نمونه‌ها انجام شد و دو نمونه از طرف سطوح برس‌خورده روی هم قرار گرفتند و سپس عملیات برس‌کاری به مدت ۳ دقیقه انجام شد.

³ Roll Direction (RD)

⁴ Transverse Direction (TD)

¹ Magalhaes

² Jamaati & Toroghinejad

بازپخت شدند. سپس، این نمونه‌ها، بدون هیچ‌گونه عملیات بازپخت بین سیکل‌های اتصال نورد تجمعی، به ترتیب تا سیکل دوم و چهارم نورد شدند و نمونه سیکل دوم و چهارم تولید شدند. به منظور بررسی تأثیر عملیات بازپخت و کارسختی بر استحکام اتصال، پس از برش نمونه‌های سیکل دوم و چهارم و تبدیل آن‌ها به ۲ نیمه مساوی، یک نیمه بازپخت شد و نیمه دیگر به صورت کارسخت شده روی دیگری قرار گرفت و به ترتیب تا سیکل سوم و پنجم تحت فرایند اتصال نورد تجمعی قرار گرفتند. عملیات بازپخت در دمای ۴۱۵ درجه سلسیوس و به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد.

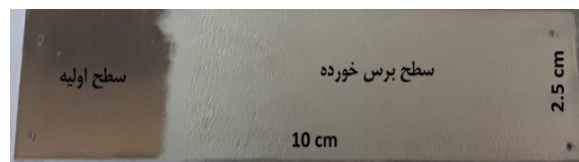
۲-۱- آزمایش‌های تجربی

پس از انجام عملیات اتصال نورد تجمعی، نمونه‌های سیکل اول بازپخت شدند و آزمایش لایه‌کنی روی این نمونه‌ها، که هریک جهت برش کاری متفاوتی دارند (موازی با جهت نورد (RD)، جهت عرضی نورد (TD) و ترکیب آن‌ها (RD-TD))، با استفاده از دستگاه کشش (Universal Testing Machine) با ظرفیت یک تن (نیرو کنترل) انجام شد. در شرایط گوناگون، به دلیل محدودیت نمونه‌ها، یک نمونه تحت آزمایش لایه‌کنی واقع شد. برای انجام این آزمایش کشش، از استاندارد ASTM D1۸۷۶-۰۸ استفاده شده است [۱۹]. سرعت فک‌های کشش ۵ میلی‌متر بر دقیقه در نظر گرفته شد.

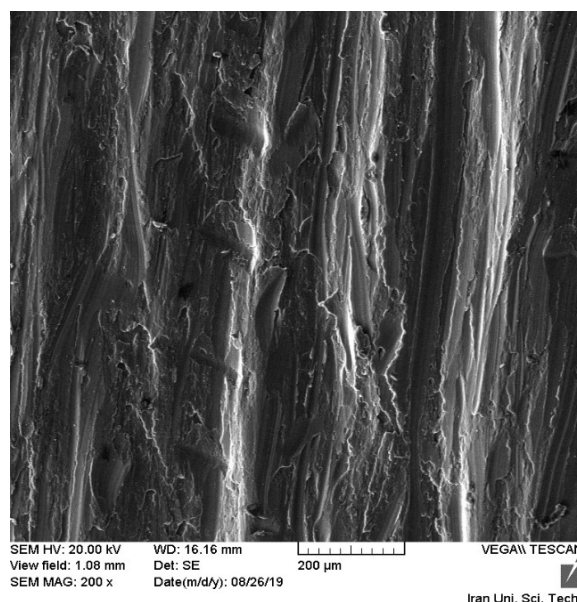
مطابق رابطه (۱)، میزان استحکام متوسط لایه‌کنی نمونه‌ها از تقسیم نیروی متوسط به دست آمده از آزمون لایه‌کنی بر پهنای پیوند، که همان پهنای تسمه‌ها و مطابق استاندارد یک اینچ است، به دست آمده است [۱۱]. برای بررسی سطوح اتصال پس از آزمایش لایه‌کنی و مقطع نمونه‌های نورد شده در شرایط گوناگون از میکروسکوپ نوری^۱ و الکترونی روبشی^۲ تسکان (Tescan) مدل وگا۲ (Vega2) استفاده شد. آزمایش میکروسختی سنجی^۳ ویکرز با بار اعمالی ۵۰۰ گرم نیز برای تعیین پروفیل سختی مقطع اتصال از سطح به سمت فصل مشترک انجام شد [۱۱].

$$(۱) \quad \text{استحکام متوسط لایه‌کنی} = \frac{\text{نیروی متوسط}}{\text{پهنای پیوند}}$$

کلیه مراحل آماده‌سازی، به منظور جلوگیری از ایجاد هرگونه آلودگی، با استفاده از دستکش و پنس انجام شد. شکل ۱ سطح تسمه را قبل و بعد از برش کاری نشان می‌دهد. شکل ۲ اثر برش کاری بر سطح نمونه را در مقیاس میکروسکوپی به خوبی نشان می‌دهد.



شکل ۱. ابعاد نمونه و سطوح آن پیش و پس از برش کاری



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح برش کاری شده در جهت موازی با جهت نورد (RD)

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، فرایند اتصال نورد تجمعی توسط دستگاه نورد با ظرفیت ۲۰ تن و غلتک‌هایی به قطر ۲۰۰ میلی‌متر طی سه مرحله تا رسیدن به ضخامت یک میلی‌متر با سرعت ۴۰ دور بر دقیقه (rpm) انجام شد. پارامترهای نورد متناسب با دستگاه نورد موجود و قابلیت‌های آن و ضخامت نمونه و ضخامت نهایی مورد نظر بوده‌اند. پس از انجام سیکل اول عملیات اتصال نورد تجمعی و تولید نمونه‌های آزمایش لایه‌کنی، دو نمونه دیگر، که در جهت موازی با جهت نورد (RD) برش کاری شده بودند، پس از انجام سیکل اتصال نورد تجمعی،

³ Micro-Hardness Testing

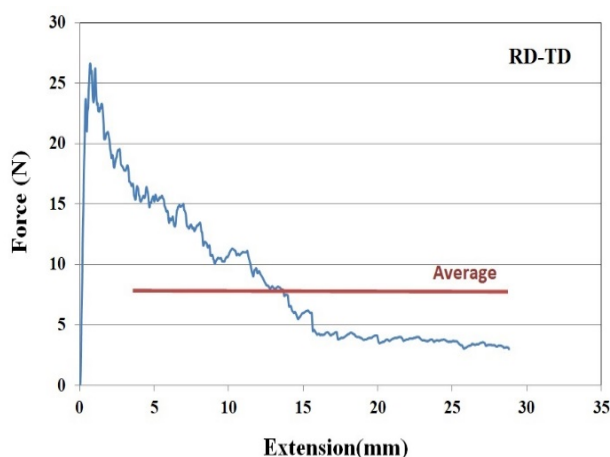
¹ Optical Microscope

² Scanning Electron Microscope

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر جهت برس کاری

به منظور بررسی استحکام اتصال تسمه‌های نورد شده از آزمایش لایه‌کنی استفاده شد که نتایج حاصل در نمودار شکل ۳ و جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که از منحنی‌های شکل ۳ و مقادیر جدول ۲ مشاهده می‌شود، استحکام برس کاری در جهت موازی با جهت نورد (RD) نزدیک به دو برابر استحکام نمونه‌های برس کاری شده در جهت عرضی نورد (TD) و ترکیب آن‌ها (RD-TD) بوده است. با استفاده از رابطه (۱) و نیروی متوسط لایه‌کنی به دست آمده از آزمایش، استحکام متوسط لایه‌کنی محاسبه شد که مقادیر حاصل در جدول ۲ ارائه شده است. دلیل استحکام بیشتر نمونه برس کاری شده در جهت موازی با جهت نورد (RD) در مقایسه با دو نمونه دیگر را می‌توان با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطوح شکست نمونه‌ها پس از آزمایش لایه‌کنی توضیح داد.



شکل ۳. نمودار آزمایش لایه‌کنی نمونه برس کاری شده در جهت موازی با جهت نورد (RD)، جهت عرضی نورد (TD) و ترکیب آن‌ها (RD-TD)

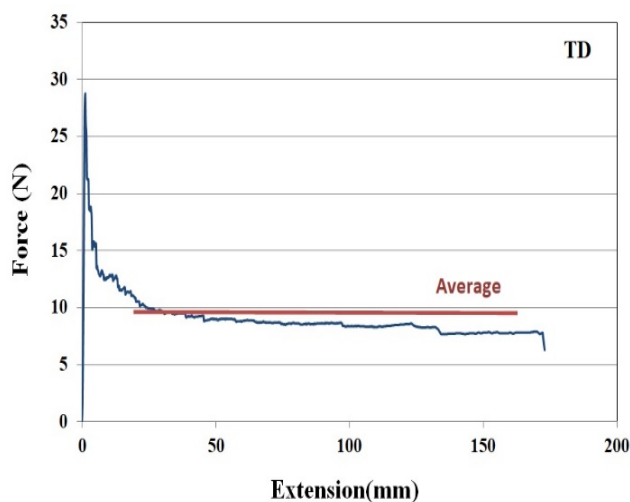
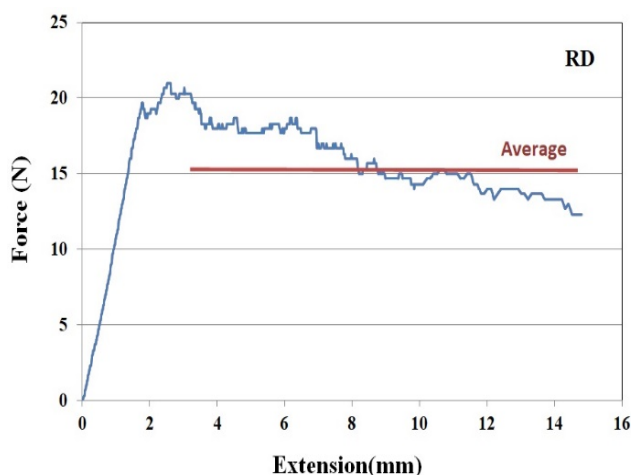
جدول ۲. پارامترهای به دست آمده از آزمایش لایه‌کنی

جهت برس کاری	نیروی متوسط (N)	استحکام متوسط (N/mm)
RD-TD	۸/۸	۰/۳۴
RD	۱۵/۴	۰/۶۰
TD	۹/۱	۰/۳۵

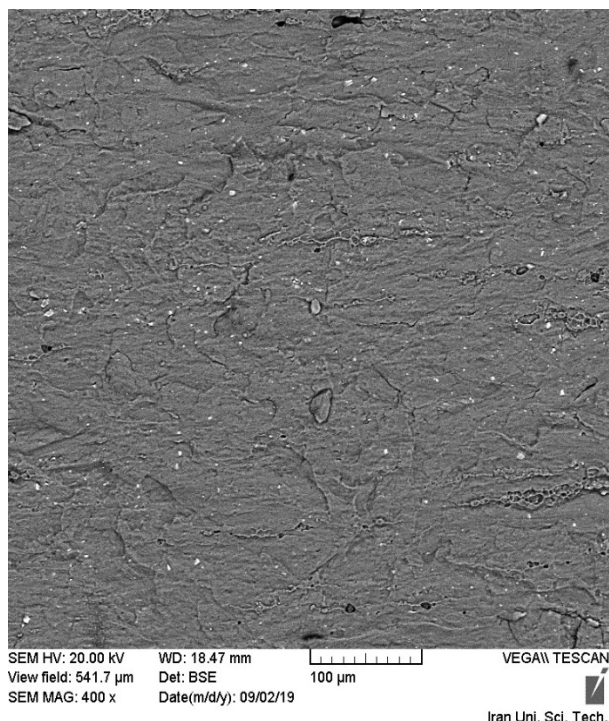
۳-۲- بررسی سطح شکست فصل مشترک اتصال

در شکل‌های ۴، ۵ و ۶، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطوح شکست نمونه‌ای برس کاری شده به ترتیب در جهات موازی با جهت نورد، در جهت عرضی نورد و ترکیب آن دو، پس از آزمایش لایه‌کنی آورده شده است. مطابق آنچه در شکل ۴ مشاهده می‌شود، ترک‌های به وجود آمده در سطح شکست نمونه برس کاری شده در جهت موازی با جهت نورد بیشتر و بزرگ‌تر از دیگر نمونه‌ها مشاهده می‌شود. این شکاف‌ها و ترک‌ها که در جهت عرضی نورد ایجاد شده‌اند، محل‌های اکستروژن فلز تمیز در حین نورد هستند. شیارهای موجود، که بر اثر شکستن لایه‌های اکسیدی و در نتیجه اکستروژن فلز تمیز درون این شیارها باعث ایجاد اتصال شده‌اند، در تصویر مشهود هستند.

طبق نظریه لایه نازک، برای ایجاد اتصال بین دو ورق در حالت جامد، لایه اکسید سطحی باید شکسته شود تا سطوح فلز تمیز دو ورق از هر دو سمت با هم در تماس مستقیم قرار گیرند.



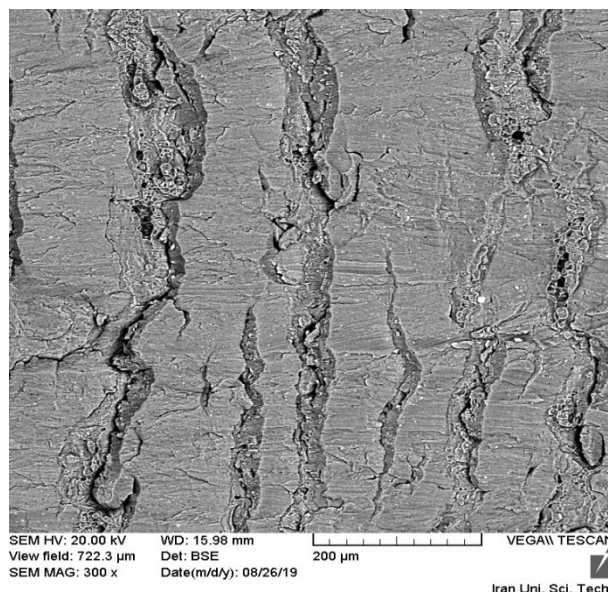
مناطق متصل شده در نمونه برس‌کاری شده در جهت موازی با نورده بیشتر از این مناطق در نمونه برس‌کاری شده جهت عرضی نورد (TD) مشاهده می‌شود که حاکی از اثر مثبت برس‌کاری در جهت موازی با جهت نورد (RD) در افزایش ترک‌های ایجاد شده طی فرایند نورد است. بنابراین، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از سطح شکست نمونه‌های گوناگون و بررسی تعداد شیارها و ابعاد آن‌ها، می‌توان ادعا کرد نمونه برس‌کاری شده در جهت موازی با جهت نورد (RD) بیشترین مقدار سطوح اتصال‌یافته را دارد و اتصال آن محکم‌تر از دیگر نمونه‌ها است.



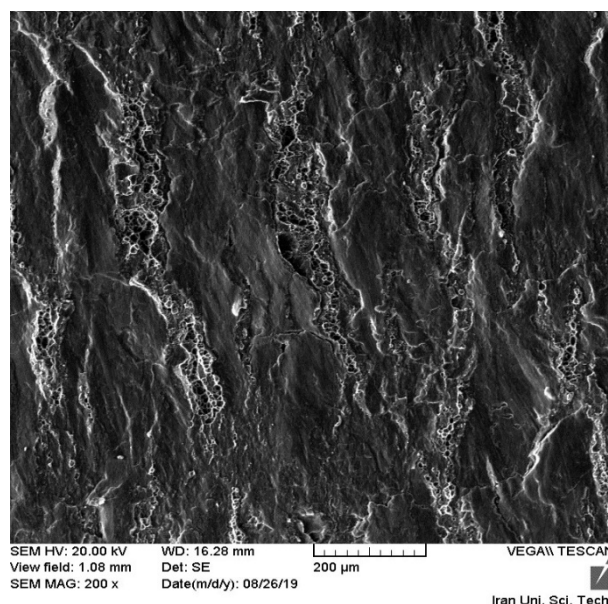
شکل ۵. تصویر SEM (الکترون‌های برگشتی) از سطح شکست نمونه برس‌کاری‌شده در جهت عرضی نورد (TD) پس از آزمایش لایه‌کنی

به‌منظور بررسی دلیل پایین‌بودن استحکام متوسط نمونه برس‌کاری شده RD-TD، تصویری میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) سطح شکست بررسی شد که در شکل ۶ ارائه شده است. شیارهای مشاهده شده در سطوح شکست، مناطق اتصال‌یافته در فصل مشترک را نشان می‌دهند. با بررسی دقیق‌تر سطح داخلی این شیارها، دیمپل‌هایی در این نواحی مشاهده می‌شود که حاکی از شکست نرم نمونه است. در حین آزمایش

و اتصال برقرار شود. بررسی سطوح شکست نمونه‌های برس‌کاری شده در جهت موازی با جهت نورد (RD)، جهت عرضی نورد (TD) و ترکیب آن‌ها (RD-TD) در شکل‌های ۴ تا ۶ حاکی از آن است که برس‌کاری در جهت عرضی نورد (TD) باعث کاهش تعداد ترک‌های جهت عرضی نورد شده و همین موضوع کاهش اکستروود فلز تمیز را در پی داشته که به استحکام کمتر اتصال طی آزمایش لایه‌کنی منجر شده است.



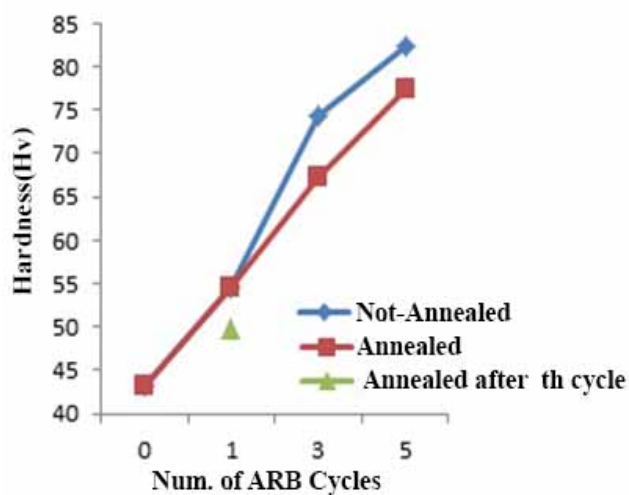
(الف)



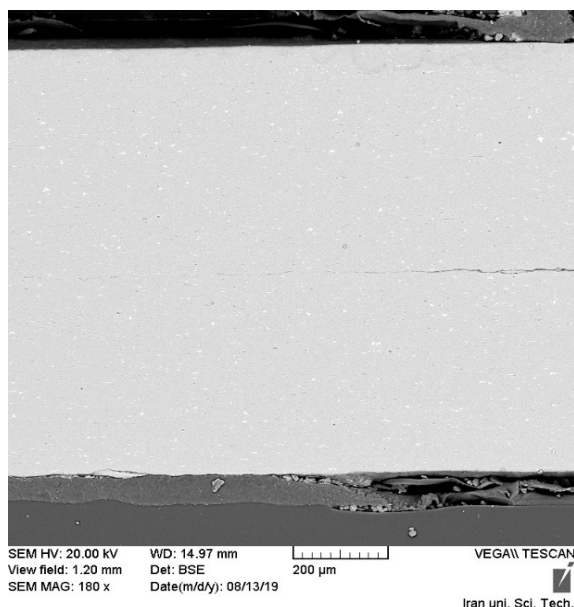
(ب)

شکل ۴. تصویر SEM (الف) الکترون‌های برگشتی و (ب) الکترون‌های ثانویه از سطح شکست پس از آزمایش لایه‌کنی برای نمونه برس‌کاری شده در جهت موازی با جهت نورد (RD)

نورد (RD)، جهت عرضی نورد (TD) و ترکیب آن‌ها (RD-TD) پس از سیکل اول، پیش و پس از عملیات بازپخت، به ترتیب در شکل‌های ۸ تا ۱۰ آمده است. مطابق انتظار، به دلیل دمای بالای سیکل بازپخت و فعال شدن نفوذ اتمی کوتاه‌برد در فصل مشترک اتصال، ناپوستگی بین دو لایه تا حد زیادی محو شده و اتصال بهبود یافته است. همچنین، با افزایش دما تا ۴۱۵ درجه سلسیوس در حین فرایند بازپخت، که افزایش تحرکات و نفوذ اتمی را در پی دارد، اتصال در مناطقی که اکستروژن ناقص رخ داده است تقویت می‌شود و استحکام اتصال با ایجاد اتصال متالورژیکی بهبود می‌یابد.

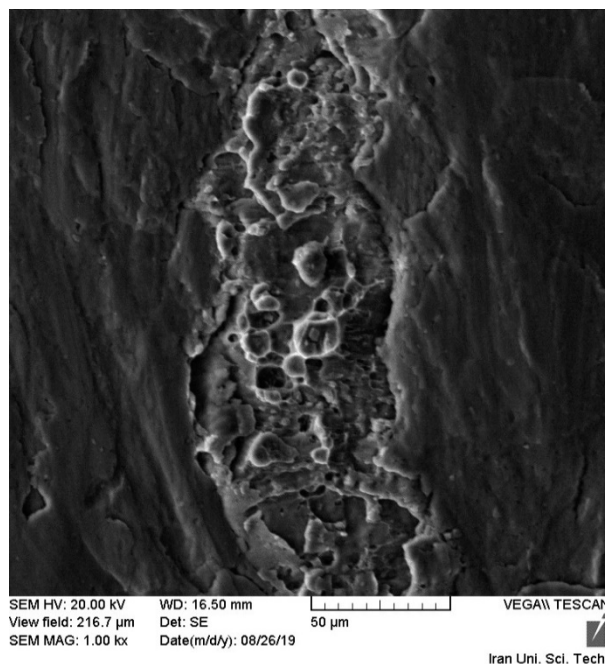


شکل ۷. تغییرات سختی در سیکل‌های گوناگون نورد تجمعی و اثر عملیات آنیل



(الف)

لایه‌کنی و با اعمال نیروی برشی بر نمونه، حفرات موجود در این شیارها به هم پیوسته و باعث ایجاد ترک در فصل مشترک می‌شوند. با افزایش نیروی اعمال شده، این ترک‌ها رشد می‌کنند و باعث شکست اتصال می‌شوند که این امر را پژوهش‌های دیگر نیز گزارش کرده‌اند [۲۰].



RD →

شکل ۶. تصویر SEM (الکترون ثانویه) از سطح شکست نمونه

برس‌کاری شده در جهت ترکیبی (RD-TD) پس از آزمایش لایه‌کنی

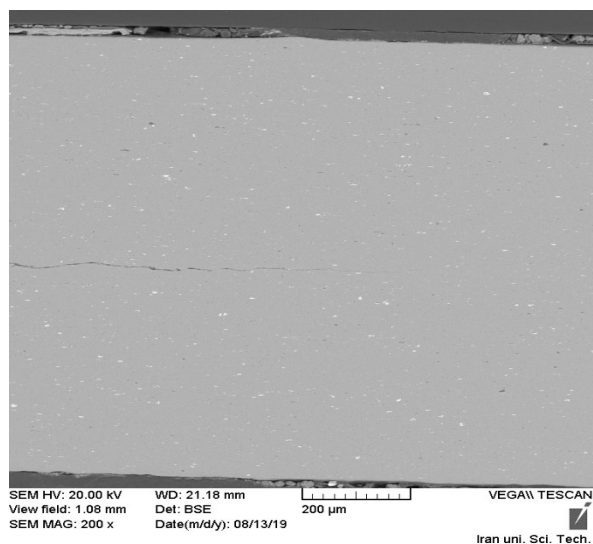
۳-۳- نتایج آزمایش سختی سنجی

تغییرات سختی برحسب تعداد سیکل نورد و اثر عملیات بازپخت بر سختی در شکل ۷ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به دلیل اعمال کار مکانیکی سرد در هر پاس نورد و کارسخت شدن فلز، سختی میانگین نمونه افزایش می‌یابد. در سیکل سوم و پنجم، به دلیل استفاده از دو نیمه بازپخت شده و بازپخت نشده، دو عدد سختی میانگین گزارش شده است، یکی برای قسمت بازپخت شده و دیگری برای قسمت بازپخت نشده است.

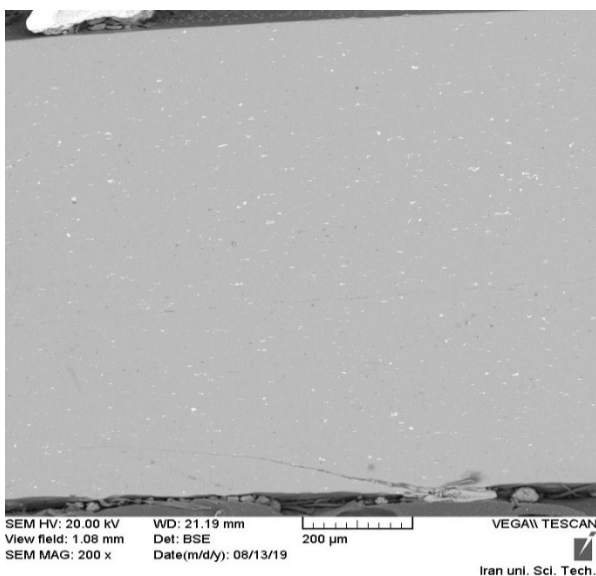
۳-۴- بررسی تأثیر عملیات بازپخت پس از فرایند اتصال

نورد تجمعی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع ND-TD نمونه‌های برس‌کاری شده در جهات موازی با جهت



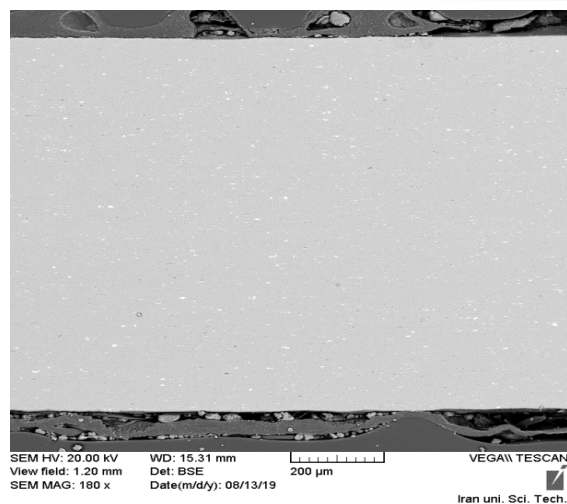
(الف)



(ب)

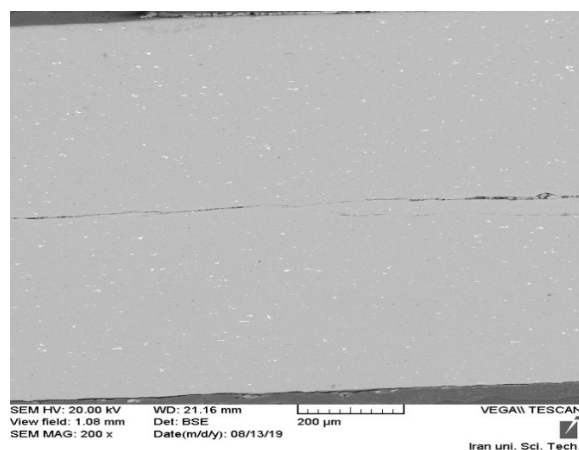
شکل ۱۰. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه برس کاری شده در جهت عرضی نورد و موازی با جهت نورد (RD-TD) پس از سیکل اول، (الف) پیش از بازپخت و (ب) پس از بازپخت

به منظور بررسی اتصال دو تسمه در فرایند نورد تجمعی، وقتی یک تسمه در حالت کارسخت شده و تسمه دیگر در حالت آیل باشد، یک نیمه از نمونه‌های سیکل دوم و چهارم، پس از برش و تبدیل به دو نیمه مساوی، بازپخت می‌شود و نیمه دیگر به صورت کارسخت شده روی دیگری قرار می‌گیرد و به ترتیب تا سیکل سوم و پنجم تحت فرایند اتصال نورد تجمعی قرار می‌گیرند. به همین منظور، تصاویر SEM فصل مشترک دو تسمه پس از سیکل اول، سوم و پنجم اتصال نورد تجمعی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱۱ (ب) و (ج)، اثر

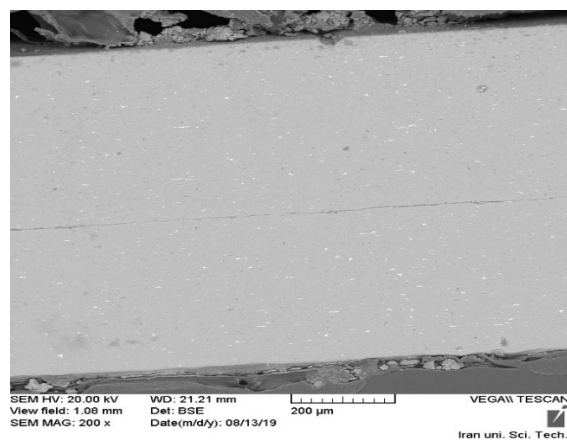


(ب)

شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه برس کاری شده در جهت موازی با جهت نورد (RD) پس از سیکل اول، (الف) پیش از بازپخت و (ب) پس از بازپخت



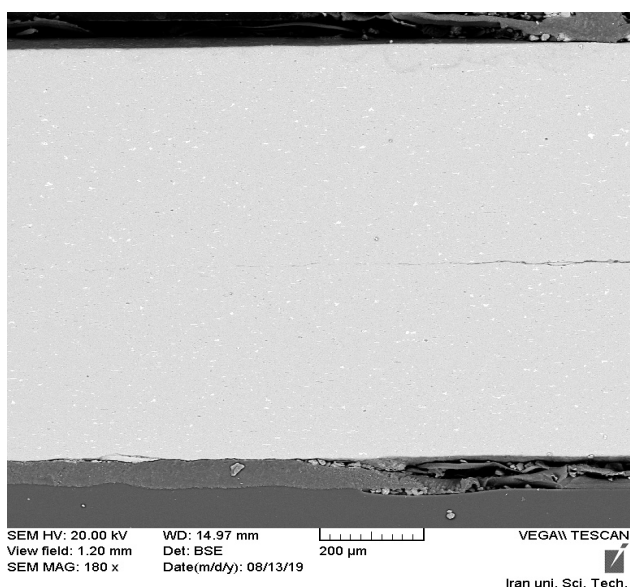
(الف)



(ب)

شکل ۹. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه برس کاری شده در جهت عرضی نورد (TD) پس از سیکل اول، (الف) پیش از بازپخت و (ب) پس از بازپخت

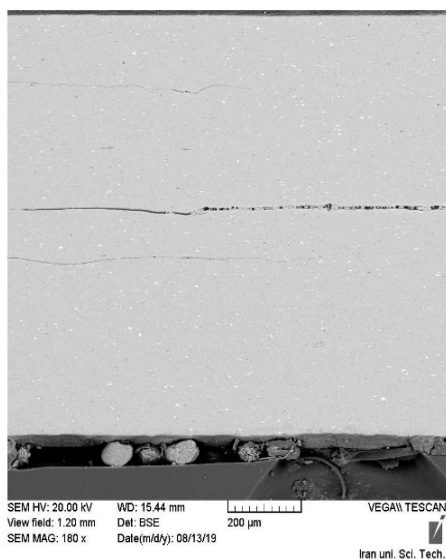
اول و دوم، به‌ترتیب تا سیکل دوم و چهارم، بدون هیچ‌گونه عملیات بازپخت، نورد شده‌اند که موجب کارسختی نمونه‌ها به‌خصوص نمونه سیکل چهارم می‌شود. استفاده از قسمت بازپخت نشده، که سختی بیشتری دارد، باعث می‌شود در سیکل پنجم، بر اثر نیروی فشاری غلتک‌ها، ترک‌های بیشتری در فصل مشترک ایجاد و امکان اکستروود بهتر فلز تمیز فراهم شود. همچنین، قسمت بازپخت شده، به‌دلیل سختی کمتر و حذف شدن تنش‌های پسماند، شرایط را برای سیلان ماده و اکستروود شدن در ترک‌های ایجاد شده بهبود می‌بخشد و باعث افزایش مناطق اتصال متالورژیکی در سطح شکست می‌شود که استحکام اتصال بیشتری را در پی دارد.



(الف)

Not-Annealed

Annealed



(ب)

عملیات بازپخت یک نیمه در بهبود اتصال قابل مشاهده است. اتصال قسمت بازپخت شده در سیکل‌های سوم و پنجم بهتر از قسمت بازپخت نشده است و ناپیوستگی‌های کمتری در قسمت بازپخت شده مشاهده می‌شود. همچنین، فصل مشترک بین دو نیمه بازپخت شده و بازپخت نشده، در سیکل سوم، اتصال مناسبی را نشان نمی‌دهد که این اثر در سیکل پنجم به‌مراتب کمتر مشاهده می‌شود و اتصال مناسبی بین قسمت بازپخت شده و بازپخت نشده برقرار شده است. دلیل این امر می‌تواند سختی بیشتر قسمت بازپخت نشده در سیکل چهارم در مقایسه با سیکل دوم باشد. دو نمونه، پس از انجام عملیات بازپخت بین سیکل اول و دوم، به‌ترتیب تا سیکل دوم و چهارم، بدون هیچ‌گونه عملیات بازپخت، نورد شده‌اند که موجب کارسختی نمونه‌ها به‌خصوص نمونه سیکل چهارم می‌شود. استفاده از قسمت بازپخت نشده، که سختی بیشتری دارد، باعث می‌شود در سیکل پنجم، بر اثر نیروی فشاری غلتک‌ها، ترک‌های بیشتری در فصل مشترک ایجاد و امکان اکستروود بهتر فلز تمیز فراهم شود. همچنین، قسمت بازپخت شده، به‌دلیل سختی کمتر و حذف شدن تنش‌های پسماند، شرایط را برای سیلان ماده و اکستروود شدن در ترک‌های ایجاد شده بهبود می‌دهد و باعث افزایش مناطق اتصال متالورژیکی در سطح شکست می‌شود که استحکام اتصال بیشتری را در پی دارد. همچنین، از تصاویر شکل ۱۱ مشخص است که پیوند بین لایه‌ها با افزایش تعداد سیکل اتصال نورد تجمعی بهبود یافته است، به‌طوری که مطابق شکل ۱۱ (ج)، پس از پنج سیکل نورد، اتصال مناسبی بین لایه‌ها برقرار و ناپیوستگی‌های کمی مشاهده می‌شود. با توجه به شکل ۱۱ (ب) و (ج)، اثر عملیات بازپخت در بهبود اتصال قابل مشاهده است. اتصال قسمت بازپخت شده در هر دو سیکل سوم و پنجم بهتر از قسمت بازپخت نشده است و ناپیوستگی‌های کمتری در قسمت بازپخت شده مشاهده می‌شود.

مطابق شکل ۱۱ (ب)، می‌توان گفت که فصل مشترک بین دو نیمه بازپخت شده و بازپخت نشده در سیکل سوم اتصال مناسبی را نشان نمی‌دهد که این اثر در سیکل پنجم به‌مراتب کمتر مشاهده می‌شود و اتصال مناسبی بین قسمت بازپخت شده و بازپخت نشده برقرار شده است که می‌تواند به‌دلیل سختی بیشتر قسمت بازپخت نشده در سیکل چهارم در مقایسه با سیکل دوم باشد. دو نمونه، پس از انجام عملیات بازپخت بین سیکل

۴. استفاده از نیمه بازپخت شده و نیمه بازپخت نشده در سیکل‌های بالاتر باعث افزایش مناطق پیوندی می‌شود که استحکام اتصال بیشتری را در پی دارد؛ زیرا نیمه بازپخت نشده، که در سیکل قبلی کارسخت شده است، ترک‌های بیشتری خواهد داشت و نیمه بازپخت شده را با سهولت بیشتری درون ترک‌ها اکستروود می‌کند.

۵- سپاسگزاری

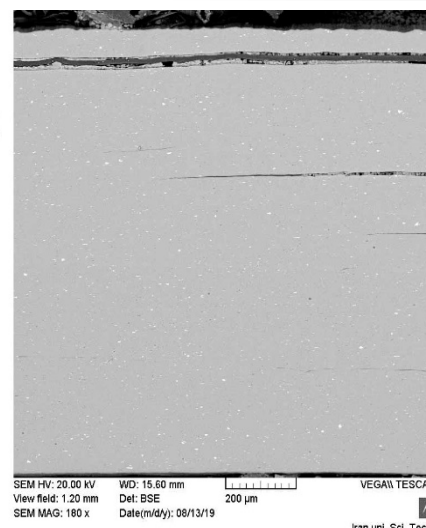
نویسندگان مقاله از مسئول محترم آزمایشگاه متالوگرافی دانشکده مواد دانشگاه علم و صنعت تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

- Murtha, S. J., "New 6XXX aluminum alloy for automotive body sheet applications", *SAE Transactions*, Vol. 104, Section 5: JOURNAL OF MATERIALS & MANUFACTURING, (1995), 657-666. <http://www.jstor.org/stable/44473273>
- Kaibyshev, R., Mazurina, I., "Mechanisms of grain refinement in aluminum alloys during severe plastic deformation", *Materials Science Forum*, Vol. 467, (2004), 1251-1260. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.467-470.1251>
- Valiev, R. Z., "1- Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation (SPD)", *Nanostructured Metals and Alloys, Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, (2011), 3-39. <https://doi.org/10.1533/9780857091123.1.3>
- Saito, Y., Utsunomiya, H., Tsuji, N., Sakai, T., "Novel ultra-high straining process for bulk materials development of the accumulative roll-bonding (ARB) process", *Acta Materialia*, Vol. 47, No. 2, (1999), 579-583. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00365-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00365-6)
- Ghalehbandi, S. M., Malaki, M., Gupta, M., "Accumulative roll bonding—A review", *Applied Sciences*, Vol. 9, No. 17, (2019), 3627. <https://doi.org/10.3390/app9173627>
- Arigela, V. G., Palukuri, N. R., Singh, D., Kolli, S. K., Jayaganthan, R., Chekhonin, P., Scharnweber, J., Skrotzki, W., "Evolution of microstructure and mechanical properties in 2014 and 6063 similar and dissimilar aluminium alloy laminates produced by accumulative roll bonding", *Journal of Alloys & Compounds*, Vol. 790, (2019), 917-927. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.231>
- Magalhães, D. C. C., Sordi, V. L., Kliuga, A. M., "Microstructure evolution of multilayered composite sheets of AA1050/AA7050 Al alloys produced by asymmetric accumulative roll-bonding", *Materials Characterization*, Vol. 162, (2020), 110226. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110226>
- Mansouri, H., Eghbali, B., Afrand, M., "Producing multi-layer composite of stainless steel/aluminum/copper by accumulative roll bonding (ARB) process", *Journal of Manufacturing Processes*, Vol. 46, (2019), 298-303. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.08.025>
- Avazzadeh, M., Alizadeh, M., Tayyebi, M., "Investigation of microstructure and tensile properties of CuZnAl shape memory alloy produced by accumulative roll bonding and subsequent heat treatment", *Modes Mechanical Engineering*, Vol. 20, No. 9, (2020), 2185-2195. <http://mme.modes.ac.ir/article-15-41388-en.html>
- Jalali, M., Farmanesh, F., Soltanipour, A., "Investigation of severe plastic deformation effect on microstructure of Ti-6Al-4V alloy", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 5, No. 1, (2016), 59-64. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2637.70325>

Not-Annealed

Annealed



(ج)

شکل ۱۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های

برس‌کاری شده در جهت موازی با جهت نورد (RD)، (الف) سیکل اول، (ب) سیکل سوم و (ج) سیکل پنجم

۴- نتیجه‌گیری

از مطالعه تأثیر جهت برس‌کاری سطح پیش از نورد و همچنین انجام عملیات حرارتی بازپخت بر ریزساختار و استحکام اتصال حاصل از فرایند اتصال نورد تجمعی آلیاژ آلومینیم AA6061 نتایج کلی زیر حاصل شد:

۱. با توجه به نتایج آزمایش لایه‌کنی، برس‌کاری در جهت موازی با جهت نورد (RD) با استحکام متوسط 0.60 نیوتن بر میلی‌متر، در مقایسه با جهت RD-TD برابر 0.34 نیوتن بر میلی‌متر و در مقایسه با جهت TD برابر 0.35 نیوتن بر میلی‌متر، بهترین اتصال بین دو ورق را پدید آورده است.

۲. بررسی سطوح شکست فصل مشترک نشان داد برس‌کاری در جهت موازی با جهت نورد (RD) باعث افزایش سختی سطح و ایجاد شیارهایی در جهت عرضی نورد می‌شود، درحالی‌که برس‌کاری در جهت عرضی نورد (TD) چنین شیارهایی را ندارد و مناطق اتصال یافته را کاهش می‌دهد.

۳. انجام عملیات بازپخت، پس از هر سیکل اتصال نورد تجمعی، باعث بهبود اتصال و کاهش سختی میانگین از 74 HV به 67 HV در سیکل سوم و از 82 HV به 77 HV در سیکل پنجم می‌شود.

- by accumulative roll-bonding process", *Iranian Journal of Materials Forming*, Vol. 8, No. 3, (2021), 18-25. https://ijmf.shirazu.ac.ir/article_6265_5e8638f243f573ef44739ff2d60d4b70.pdf
17. Zhang, X., Yu, Y., Liu, B., Zhao, Y., Ren, J., Yan, Y., Cao, R., Chen, J., "Microstructure characteristics and tensile properties of multilayer Al-6061/Ti-TA1 sheets fabricated by accumulative roll bonding", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 275, (2020), 116378. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116378>
 18. Jamaati, R., Toroghinejad, M. R., "The role of surface preparation parameters on cold roll bonding of aluminum strips", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 20, No. 2, (2011), 191-197. <https://doi.org/10.1007/s11665-010-9664-7>
 19. ASTM, Standard test method for peel resistance of adhesive bonds between flexible adherends by using a T-peel test, (2015). <https://www.astm.org/d1876-08r15e01.html>
 20. de Godoi, R. P., Magalhães, D. C. C., Avalos, M., Bolmaro, R. E., Sordi, V. L., Kliauga, A. M., "Microstructure, texture and interface integrity in sheets processed by asymmetric accumulative roll-bonding", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 771, (2020), 138634. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138634>
 11. Jamaati, R., Toroghinejad, M. R., "Investigation of the parameters of the cold roll bonding (CRB) process", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, No. 9, (2010), 2320-2326. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.069>
 12. McBride, B. N. L., Clarke, K. D., Clarke, A. J., "Mitigation of edge cracking during accumulative roll bonding (ARB) of aluminum strips", *Journal of Manufacturing Processes*, Vol. 55, (2020), 236-239. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.03.042>
 13. Yan, J., Lai, Q., Wang, J., Shen, Y., "Saturation controlled softening/hardening in pure aluminum processed by surface rotation rolling", *Scripta Materialia*, Vol. 182, (2020), 104-108. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.003>
 14. Jamaati, R., Toroghinejad, M. R., "Effect of friction, annealing conditions and hardness on the bond strength of Al/Al strips produced by cold roll bonding process", *Materials & Design*, Vol. 31, No. 9, (2010), 4508-4513. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.022>
 15. Li, L., Nagai, K., Yin, F., "Progress in cold roll bonding of metals", *Science and Technology Advanced Materials*, Vol. 9, No. 2, (2008), 023001. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1468-6996/9/2/023001/meta>
 16. Rezaei, M., Toroghinejad, M., Ashrafizadeh, F., Asgari, H., Szpunar, J., "Textural evolution of 6061 aluminum alloy processed



Original Research Article - Extended Abstract

Effect of WC Addition on the Wear Resistance of Mullite-WC Composites Sintered by Spark Plasma Sintering

Hosein Rajaei ¹, Milad Bahamirian ², Iman Mobasherpour ^{3*}, Mohammad Zakeri ³, Mohammad Farvizi ³

¹ Instructor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

² Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

³ Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

*Corresponding Author's Email: i.mobasherpour@merc.ac.ir (Iman Mobasherpour)

Paper History:

Received: 2022-07-04

Revised in revised form: 2022-09-14

Scientific Accepted: 2022-10-08

Keywords:

Spark Plasma Sintering (SPS),
Mullite,
Tungsten Carbide,
Wear,
Composite

Abstract

This study aims to improve the wear resistance of mullite ceramics as one of the most critical engineering ceramics by adding tungsten carbide (WC) particles. For this purpose, mullite-WC composites without and with adding 5, 10, and 15 % by weight of WC particles produced by Spark Plasma Sintering (SPS) method. In addition, it investigates the effect of sintering temperature on the wear resistance of mullite-WC composites applied by the SPS process at 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C, and 1450 °C for 4 minutes under the pressure of 30 MPa. The results pin on the disk testing indicates that upon increasing the weight percentage of WC particles and increasing the sintering temperature up to 1400 °C, the wear resistance of mullite-WC composites would increase. However, increasing the sintering temperature up to the range of 1450 °C led to a decrease in the wear resistance due to the poor mechanical properties and formation of the W₂C phase. The results from Scanning Electron Microscopy (FESEM) analysis are indicative of the formation of abrasive wear and surface layer structure mechanisms on the surface in mullite ceramics samples with and without WC reinforcing particles.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.350273.1236>

URL: https://www.jamt.ir/article_158646.html

1. INTRODUCTION

Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) is one of the aluminosilicate phases with promising properties such as high-temperature stability, excellent thermal shock, creep resistance, suitable mechanical strength, and low thermal conductivity. These properties make the mullite a good option for high-temperature applications [1]. The tribological properties of ceramic composite materials are greatly affected by their mechanical properties and inherent brittleness. Improving the microstructure of the ceramic matrix composites during the production process has in turn caused a significant improvement in the ceramic wear properties [2]. Among various sintering techniques, Spark Plasma Sintering (SPS), compared to other conventional sintering techniques, provides the ceramic sintering with a high melting point in a short time by applying a combination of uniaxial pressure and electric current [3]. Recently, Mullite reinforced by different reinforcement oxide and carbide materials such as TiC [4], SiC [5], Ta₂O₅ [6], and ZrO₂ [7] sintered by fast sintering techniques showed significant improvement in the mechanical properties of monolithic mullite bodies. In our previous works, the effects of sintering temperature and addition of tungsten carbide reinforcement phase into the mullite matrix composite synthesized through the direct reaction of Alumina and Kaolin were investigated. The findings suggested that followed by adding the optimum amount

of tungsten carbide to the mullite, the properties of monolithic mullite can be significantly improved [8, 9]. The current study aims to investigate the tribological properties of the mullite-tungsten carbide composite based on the Pin on Disc (PoD) method.

2. MATERIALS AND METHODS

Mullite powder was prepared through a direct reaction of alumina and kaolin. More details of the preparation process are reported in the literature [10]. Tungsten carbide powder with the average particle size of 3 microns provided by Alfa Aesar Co. (Art No. 12070) was used as the reinforcing phase. Spark plasma sintering technique was employed to consolidate mullite matrix composites reinforced with 5, 10, and 15 wt % of tungsten carbide. The mixture of composite powder was placed into a graphite die of 30 mm in diameter and then sintered using an SPS machine (SPS-20T-10, china) under an initial vacuum atmosphere of 13 Pa and punching pressure of 30 MPa. The sample heated up at a constant rate to reach the optimum temperature of 1400 °C [8]. In order to investigate the effect of sintering temperature on the wear properties of mullite-tungsten carbide composite, the sample containing 10 wt % tungsten carbide was sintered at three temperatures of 1350, 1400, and 1450 °C using the SPS technique.

Scanning Electron Microscopy (SEM), (ZEISS) operating at 15 KV was used to observe and measure the

Please cite this article as: Rajaei, H., Bahamirian, M., Mobasherpour, I., Zakeri, M., Farvizi, M., "Effect of WC addition on the wear resistance of mullite-WC composites sintered by spark plasma sintering", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 1, (2023), 57-69. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.350273.1236>).



width of the wear tracks. X-Ray Diffraction (XRD), (Philips, Cu K α 40 KV, 30 mA, Step size: 0.02°) was used to check the phase analysis of the sample after the sintering process with SPS.

According to the ASTM-C1327-08 standard, the Vickers hardness was measured using a microhardness tester (MVK-H21, Akashi Co.) under an applied load of 1 kg for the specimens that were prepared using the standard metallographic polishing techniques down to 1 μ m. Pin on disc testing (according to ASTM G132-96) was also done to measure the wear resistance of the sintered samples. The diameter of the samples was 30 mm. Further, a tungsten carbide counterpart pin with the hardness of 80 HRA was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the microhardness variation and wear track width with respect to the content of the tungsten carbide at the composition. It can be seen that upon increasing the percentage of the reinforcing tungsten

carbide phase, the microhardness of the sintered samples increased that in turn improved the wear resistance of the composite. The hardness value for monolithic mullite was first equal to 12.69 GPa which further reached its maximum value of 15.89 GPa regarding the composite with 10 wt % WC but later, it slightly dropped with adding further WC content.

Figure 2 shows the microhardness variation and wear track width with respect to the sintering temperature of SPS in the sample containing 10 wt % tungsten carbide. According to this graph, with an increase in the sinter temperature, the width of the wear area decreased at 1400 °C and then increased slightly at 1450 °C. According to the results from the XRD analysis of the Mullite-10 % WC-1450 sample, some tungsten carbide is dicarbided and W₂C phase is formed. The mechanical properties of this phase are weaker than those of tungsten carbide. Therefore, the wear resistance of the Mullite-10 %WC composition at 1450 °C decreased while the width of the wear area increased.

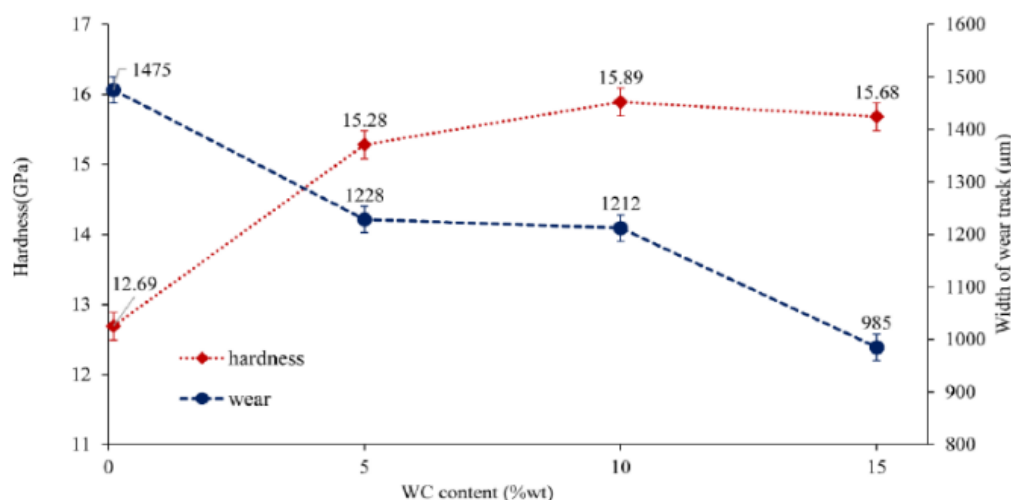


Figure 1. Triple diagram of hardness - wear width - percentage of tungsten carbide in samples sintered at 1400 °C

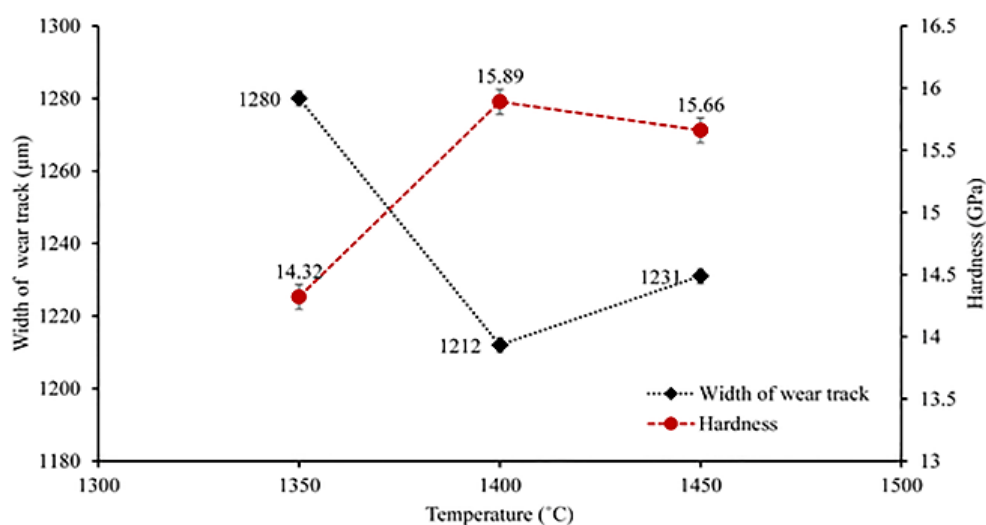


Figure 2. Triple diagram of hardness - wear width-sinter temperature for samples containing 10 wt % of tungsten carbide

4. CONCLUSION

In this study, the tribological properties of mullite-tungsten carbide composite prepared through Spark Plasma Sintering (SPS) were investigated using the pin

on disc test. The results of the microhardness and pin on disc test indicated that the higher percentage of tungsten carbide improved the hardness and wear resistance of the consolidated composite. In addition, with further

increase in the sinter temperature, the wear resistance increased at 1400 °C and then, it slightly decreased at the 1450 °C. The decrease in the wear resistance resulted from dicarburation of tungsten carbide and its transformation into W_2C phase in the plasma spark sintering process.

5. ACKNOWLEDGEMENT

By this means, we thank the officials of the laboratories of Materials and Energy Research Center.

REFERENCES

1. Mazdiyasi, K., Brown, L., "Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate (mullite)", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 55, (1972), 548-552. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb13434.x>
2. Silvestre, J., Silvestre, N., De Brito, J., "An overview on the improvement of mechanical properties of ceramics nanocomposites", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2015, (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/106494>
3. Mamedov, V., "Spark plasma sintering as advanced PM sintering method", *Powder Metallurgy*, Vol. 45, (2002) 322-328. <https://doi.org/10.1179/003258902225007041>
4. Ghahremani, D., Ebadzadeh, T., Maghsodipour, A., "Densification, microstructure and mechanical properties of mullite-TiC composites prepared by spark plasma sintering", *Ceramics International*, Vol. 41, (2015), 1957-1962. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.146>
5. Gao, L., Jin, X., Kawaoka, H., Sekino, T., Niihara, K., "Microstructure and mechanical properties of SiC-mullite nanocomposite prepared by spark plasma sintering", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 334, (2002) 262-266. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01898-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01898-6)
6. Derakhshandeh, S. M. R., Sirati Gohari, M., Karimi Saeidabadi, E., Jam, A., Rajaei, H., Fazili, A., Alizadeh, M., Ghasali, E., Pakseresht, A. H., Ebadzadeh, T., "Comparison of spark plasma and microwave sintering of mullite based composite: mullite/Ta₂O₅ reaction", *Ceramics International*, Vol. 44, (2018) 13176-13181. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.142>
7. Khor, K. A., Yu, L., Li, Y., Dong, Z. L., Munir, Z., "Spark plasma reaction sintering of ZrO₂-mullite composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 339, (2003) 286-296. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00151-X)
8. Rajaei, H., Farvizi, M., Mobasherpour, I., Zakeri, M., "Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of mullite-WC composites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 70, (2018), 197-201. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.012>
9. Rajaei, H., Farvizi, M., Mobasherpour, I., Zakeri, M., "Effect of composition on mechanical properties of mullite-WC nano composites prepared by spark plasma sintering", *Tribology in Industry*, Vol. 38, (2016) 552-558. <https://www.tribology.rs/journals/2016/2016-4.html>
10. Rajaei, H., Farvizi, M., Mobasherpour, I., Zakeri, M., "Effect of mullite synthesis methods on the spark plasma sintering behaviour and mechanical properties", *Micro & Nano Letters*, Vol. 11, (2016) 465-468. <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0092>



مقاله کامل پژوهشی

تأثیر افزودن کاربید تنگستن بر مقاومت به سایش کامپوزیت‌های مولایت-کاربید تنگستن سیترشده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای

حسین رجایی^۱، میلاد بهامیریان^۲، ایمان مباشرپور^{۳*}، محمد ذاکری^۳، محمد فرویزی^۳

^۱ مربی، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

^۳ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۴/۱۳

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۶/۲۳

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۷/۱۶

کلیدواژه‌ها:

تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای،

مولایت،

کاربید تنگستن،

سایش،

کامپوزیت

چکیده هدف از این پژوهش، بهبود مقاومت به سایش سرامیک‌های مولایتی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین سرامیک‌های مهندسی از طریق افزودن ذرات کاربید تنگستن است. برای این منظور، کامپوزیت‌های مولایت-کاربید تنگستن بدون و با افزودن ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی ذرات کاربید تنگستن توسط روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای تولید شدند. علاوه بر این، به‌منظور بررسی اثر دمای تفجوشی بر مقاومت به سایش کامپوزیت‌های مولایت-کاربید تنگستن، فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای در دماهای ۱۳۰۰، ۱۳۵۰، ۱۴۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۴ دقیقه و با اعمال فشار ۳۰ مگاپاسکال به انجام رسید. نتایج آزمون پین روی دیسک بیانگر آن است که با افزایش درصد وزنی ذرات کاربید تنگستن و افزایش دمای تفجوشی تا ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، مقاومت به سایش کامپوزیت‌های مولایت-کاربید تنگستن افزایش یافته است، درحالی‌که افزایش دمای سینتر تا محدوده ۱۴۵۰ درجه سلسیوس، به‌دلیل افت خواص مکانیکی و تشکیل فاز W_2C ، به کاهش مقاومت به سایش منجر شده است. نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر ایجاد سازوکارهای سایش خراشان و لایه‌ای شدن در سطح و مسیر سایش در نمونه‌های مولایتی با و بدون ذرات تقویت‌کننده کاربید تنگستن است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.350273.1236> URL: https://www.jamt.ir/article_158646.html

و [۲].

۱- مقدمه

امروزه، سرامیک‌های مولایتی، به‌دلیل داشتن خواص منحصربه‌فردی همچون مقاومت به شوک حرارتی، نقطه ذوب بالا ($\sim 2000^\circ C$) و پایداری شیمیایی، یکی از مهم‌ترین قطعات صنعتی به‌شمار می‌رود. مولایت دارای ساختاری با جاهای خالی اکسیژن است که وضعیت این جاهای خالی به دما بستگی ندارد. این ویژگی سبب شده است تا مولایت ماده‌ای مقاوم به خزش باشد. همچنین، تشکیل بلورهای مخلوط در محدوده وسیعی از نسبت Al_2O_3/SiO_2 و جادادن انواع زیادی از کاتیون‌ها در ساختار بلورین خود از دیگر ویژگی‌های بارز مولایت است [۱].

علی‌رغم خواص مطلوب اشاره شده، سرامیک‌های مولایتی در کاربردهای خاص، به‌دلیل خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف مانند چقرمگی شکست کم ($\sim 2/5 \text{ MPa.m}^{1/2}$)، مقاومت به سایش ضعیف و سینترپذیری کم، دچار محدودیت‌هایی هستند [۲]. به همین دلیل، امروزه، تلاش برای بهبود عملکرد سرامیک‌های مولایتی به‌عنوان یکی از زمینه‌های پژوهشی پژوهشگران مطرح است.

یکی از بهترین و مؤثرترین روش‌ها برای تقویت خواص مکانیکی سرامیک‌های مولایتی استفاده از ذرات تقویت‌کننده

*عهده دار مکاتبات: ایمان مباشرپور

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: i.mobasherpour@merc.ac.ir

(به‌عنوان فاز دوم) و تولید کامپوزیت‌های سرامیکی زمینه مولایتی است. گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از ذرات تقویت‌کننده مانند Pr_6O_{11} و $[\text{A}] \text{Nd}_2\text{O}_3$ ، $[\text{V}$ و $6]$ WC، $[\text{E}$ و $4]$ SiC، $[\text{C}]$ TiC [۹] با هدف بهبود خواص مکانیکی سرامیک‌های مولایتی وجود دارد. شاید بتوان گفت که کامپوزیت‌های مولایت-کاربید تنگستن مهم‌ترین و شناخته‌شده‌ترین گروه از خانواده کامپوزیت‌های پایه مولایتی هستند. از این‌رو، پژوهش‌های بسیاری به‌منظور شناسایی و بهبود ویژگی‌های این دسته از کامپوزیت‌ها انجام شده است.

کاربید تنگستن دارای استوکیومتری‌ها و فازهای مختلفی است. دو فاز WC و W_2C عمده‌ترین فازهایی هستند که عموماً در کنار یکدیگر و در فرایندهای متداول سنتز دیده می‌شوند. فاز W_2C فازی است دما بالا و در دمایی بیش از ۲۶۵۰ درجه کلوین به‌طور تعادلی پایدار است، درحالی‌که WC در زیر این دما می‌تواند پایدار باشد. گزارش شده است که W_2C شکننده‌تر از WC و خواص مکانیکی و تریبولوژی آن نیز پایین‌تر است. برخلاف بیشتر سرامیک‌های متداول، کاربید تنگستن، ضمن داشتن سختی بالا، چقرمگی و استحکام خمشی مناسبی نیز دارد. بنابراین، اضافه کردن آن به سایر سرامیک‌ها مانند مولایت، ضمن بالابردن استحکام به‌دلیل جلوگیری از حرکت مرزدانه‌ها و همچنین رشد دانه‌ها حین فرایند تف‌جوشی، چقرمگی را نیز افزایش می‌دهد. کاربید تنگستن می‌تواند سازوکارهای جلوگیری یا مهار رشد ترک را نیز فعال کند و بدین‌وسیله چقرمگی کامپوزیت را افزایش دهد [۱۰، ۱۱].

یکی از مشکلات عمده در فرایند سینتر سرامیک‌های مولایتی، رشد افراطی دانه‌ها در طی این فرایند است. از این‌رو، جلوگیری از رشد دانه، هنگام فرایند سینتر، یکی از مهم‌ترین اهداف پژوهشی پژوهشگران به‌شمار می‌رود. بسیاری از خواص قطعات سرامیکی به اندازه دانه آن‌ها بستگی دارد. بنابراین، دستیابی به خواص موردنظر مستقیماً به کنترل رشد دانه وابسته است. همچنین، رشد دانه فواصل نفوذ برای انتقال ماده را افزایش می‌دهد و به کاهش سرعت تراکم می‌انجامد. بنابراین، کنترل رشد دانه نقش مهمی در دستیابی به تراکم بالا دارد. در تولید قطعات سرامیکی، برای جلوگیری از رشد افراطی دانه‌ها، راه‌حل‌های زیادی پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به مواردی

همچون (۱) سینتر همراه با افزودنی، (۲) سینتر همراه با اعمال فشار خارجی و (۳) پخت سریع اشاره کرد [۲، ۱۲ و ۱۳].

امروزه، روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای یکی از روش‌های نوین در تولید قطعات سرامیکی با هدف تف‌جوشی سریع در نظر گرفته می‌شود [۶].

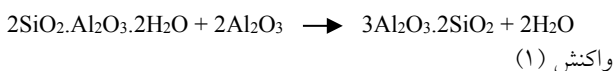
در پژوهشی [۱۴]، قطعه مولایت از واکنش مستقیم آلومینا/کائولن با میانگین اندازه ذرات ۳/۲۹ میکرون، به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، در محدوده دمای ۱۷۰۰-۱۴۰۰ درجه سلسیوس تولید شده است. سختی و چقرمگی شکست نمونه سینترشده، در دمای ۱۷۰۰ درجه سلسیوس، تحت فشار ۲۰ مگاپاسکال و زمان ماندگاری ۱۵ دقیقه و با چگالی نزدیک به دانسیته تئوری، به‌ترتیب ۱۲۵۹ Hv و $2/8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ گزارش شده است.

گائو^۱ و همکارانش [۱۵] قطعات نانوکامپوزیت مولایت- (۵ و ۱۰ درصد حجمی) سیلیکون کاربید را با استفاده از روش تف‌جوشی جرقه پلاسمای، در محدوده دمایی ۱۳۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، با نرخ گرمایش ۲۰۰ درجه سلسیوس بر دقیقه سینتر کردند. نتایج حاصل از خواص مکانیکی نشان داد که، در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، بیشینه استحکام ۴۷۷ MPa برای کامپوزیت مولایت- (۵ درصد حجمی) سیلیسیم کاربید به دست آمد. همچنین، به‌دلیل زمان ماندگاری کوتاه در دمای سینتر، رشد دانه گزارش نشده است.

قهرمانی^۲ و همکارانش [۳] کامپوزیت مولایت-کاربید تیتانیم را با روش تف‌جوشی جرقه پلاسمای در محدوده دمایی ۱۵۰۰ تا ۱۶۰۰ درجه سلسیوس و با زمان ماندگاری ۶۰۰ ثانیه سینتر و خواص مکانیکی و فیزیکی این کامپوزیت را بررسی کردند. نتایج این بررسی نشان داد که برای کامپوزیت مولایت- (۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی) کاربید تیتانیم، در دمای ۱۵۵۰ درجه سلسیوس، دانسیته ۹۵ درصد، و در دمای ۱۶۰۰ درجه سلسیوس، تقریباً دانسیته کامل به دست آمد. بهترین استحکام و سختی به‌ترتیب ۲۷۴ MPa و ۱۳۳۵ Hv برای کامپوزیت مولایت با مقدار ۱۰ درصد تقویت‌کننده در دمای ۱۶۰۰ درجه سلسیوس حاصل شده است.

² Ghahremani¹ Gao

سلسیوس خشک شدند. به‌منظور دستیابی به فاز موردنظر (مطابق واکنش ۱)، پودر خشک شده با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۶۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شد.



پودر کاربید تنگستن با متوسط اندازه دانه ۳ میکرون برای تولید کامپوزیت مولایت-کاربید تنگستن استفاده شد. مخلوط پودرهای مولایت سنتز شده و کاربید تنگستن با درصدهای وزنی ۵، ۱۰ و ۱۵ در آسیاب (با مشخصات ارائه شده در سنتز مولایت) با سرعت ۲۰۰ rpm و به مدت ۳ ساعت آسیاب شدند. در نهایت، مخلوط حاصل از الک مش ۱۰۰ میکرون عبور داده شد.

مخلوط پودر حاصل از مرحله قبل درون یک قالب استوانه‌ای گرافیتی به قطر ۳۰ میلی‌متر، که با فویل گرافیتی پوشش داده شده بود، بارگیری و فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای^۳ انجام شد. چرخه گرمایش همه نمونه‌ها، از دمای اتاق تا محدوده ۱۴۵۰-۱۳۰۰ درجه سلسیوس، با زمان ماندگاری ۴ دقیقه، در بیشینه دما و با اعمال فشار ۳۰ مگا پاسکال تعیین شد. نرخ گرمایش در طول فرایند تف‌جوشی ۵۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و تحت خلأ ۱۰ پاسکال در نظر گرفته شد.

برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها، از روش میکروویکرز^۴ با اعمال نیروی یک کیلوگرم استفاده شد. این آزمون، برای هر نمونه، ۳ بار تکرار و میانگین اعداد به دست آمده به همراه انحراف معیارشان گزارش شد.

به‌منظور بررسی مقاومت به سایش، نمونه‌های سینتر شده تحت آزمون سایش قرار گرفتند. روش سایش با استفاده از آزمون پین روی دیسک مطابق استاندارد ASTM: G132-96 [۱۸] انجام شد. پین مورد استفاده در این آزمون از جنس کاربید تنگستن با سختی ۸۰ راкол A با قطر یک میلی‌متر و ارتفاع ۵ میلی‌متر انتخاب شد. قطر دیسک ساخته شده ۳۰ میلی‌متر و قطر مسیر سایش ۲۰ میلی‌متر و فرکانس ۲۰ هرتز در نظر گرفته شد. آزمون سایش در دمای محیط و با بار اعمالی ۲ کیلوگرم انجام شد.

رجایی^۱ و همکارانش [۶ و ۷] به بررسی اثر دمای تف‌جوشی بر میکروساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های مولایتی تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی کاربید تنگستن تولید شده به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای پرداخته‌اند. براساس گزارش آن‌ها، افزایش دمای تف‌جوشی، از ۱۳۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، رفتار چگالی و خواص مکانیکی را بهبود می‌بخشد. اگرچه افزایش دمای تف‌جوشی به بالاتر از ۱۴۰۰ درجه سلسیوس به افزایش دانه و تغییرات فازی محدود و تشکیل فاز W₂C در کاربید تنگستن منجر شده است، بررسی خواص مکانیکی این کامپوزیت بیانگر بهبود عملکرد سرامیک‌های مولایتی تقویت شده با کاربید تنگستن است.

تاکنون پژوهش‌های گوناگونی درباره تأثیر اضافه کردن افزودنی‌های متفاوت به ریزساختار، چگالش و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پایه مولایت انجام شده است [۱۶ و ۱۷]. با وجود این، مرور دقیق مراجع بیانگر آن است که تاکنون پژوهشی درخصوص تأثیر افزودنی کاربید تنگستن بر مقاومت به سایش کامپوزیت‌های پایه مولایت انجام نشده است. لذا، در این پژوهش، نمونه‌های کامپوزیتی مولایت-کاربید تنگستن با درصدهای گوناگون افزودنی (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی کاربید تنگستن) در دماهای ۱۳۰۰، ۱۳۵۰، ۱۴۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ دقیقه و با اعمال فشار ۳۰ MPa به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای تولید و با نمونه مولایتی (بدون افزودنی) از نظر مقاومت به سایش به روش پین روی دیسک در دمای محیط مقایسه شدند.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، برای تولید کامپوزیت‌های مولایت-کاربید تنگستن، در مرحله اول، پودر مولایت از واکنش مستقیم آلومینا (Al₂O₃) و کائولن^۲ (2SiO₂·Al₂O₃·2H₂O) سنتز شد. برای این منظور، ابتدا پودرهای آلومینا/کائولن با نسبت وزنی ۶۰/۴۰ آماده و سپس در یک کاپ کاربید تنگستنی حاوی اتانول و گلوله‌های کاربید تنگستنی با نسبت گلوله به پودر ۱۰ به یک با سرعت ۳۰۰ rpm و به مدت ۳ ساعت آسیاب شدند. مواد مخلوط شده در خشک‌کن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه

³ SPS-20T-10, Easy Fashion Metal Products Trade Co.

⁴ Micro Vickers

¹ Rajaei

² Kaolinite

کاربید تنگستن (ترکیب بهینه) با کد نمونه‌های MA-10%WC-1350، MA-10%WC-1400 و MA-10%WC-1450 پرداخته شده است.

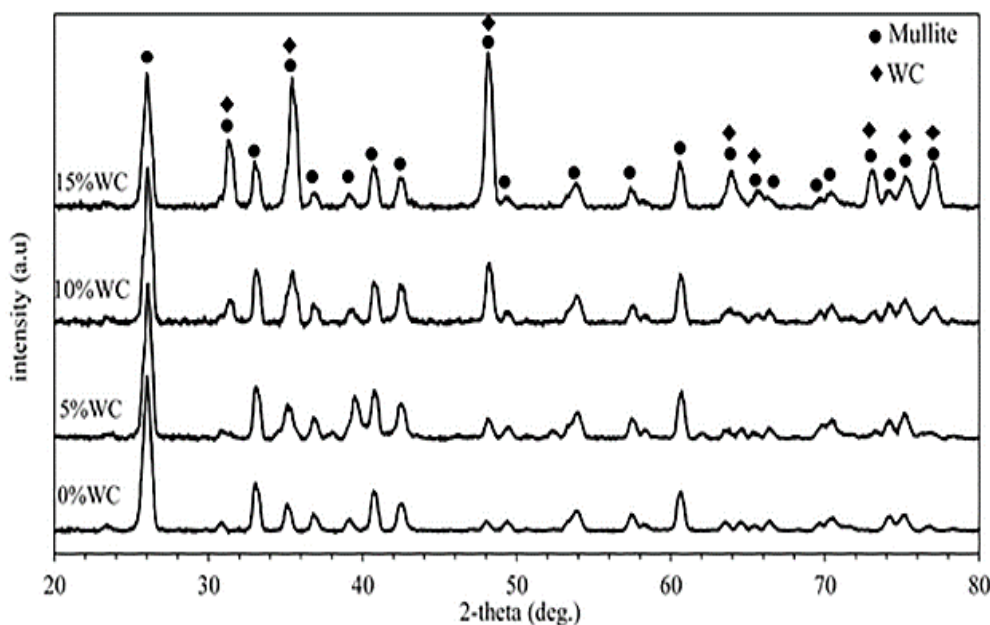
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر مقدار تقویت کننده کاربید تنگستن بر خواص سایشی کامپوزیت مولایت-کاربید تنگستن در دمای بهینه ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های MA-1400، MA-5%WC-1400، MA-10%WC-1400 و MA-15%WC-1400 را که در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس سیتتر شده‌اند، نشان می‌دهد. طبق الگوی پراش پرتو ایکس، فقط فازهای مولایت و کاربید تنگستن شناسایی شدند، و با افزایش مقدار کاربید تنگستن، از صفر تا ۱۵ درصد وزنی، فاز جدیدی شناسایی نشده است، اگرچه با افزایش درصد وزنی ماده افزودنی پیک‌های مربوط به کاربید تنگستن قوی‌تر شده است.

برای تعیین مشخصه‌های ساختاری و فازی نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون سایش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM/EDS, MIRA3TESCAN-XMU) و آنالیز پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction (XRD, Philips) Cu K α 40 KV, 30 mA, Step size: 0.02° استفاده شد.

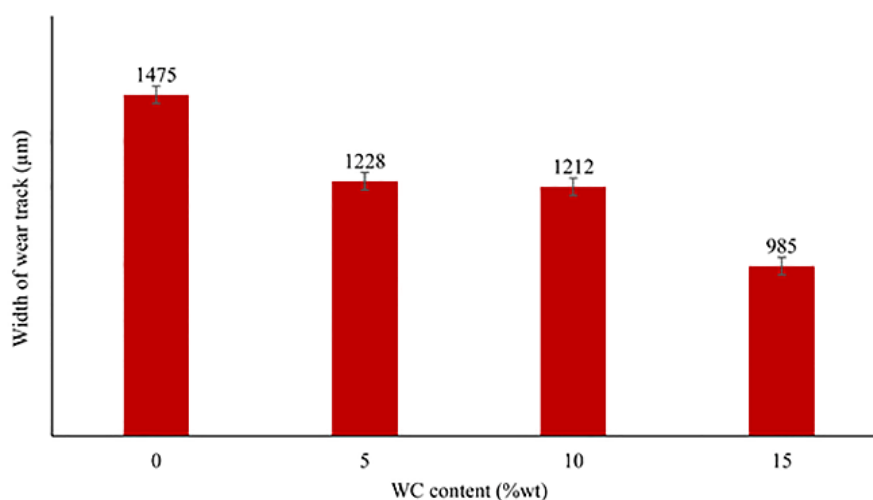
پژوهش حاضر در ادامه مطالعات گذشته [۶، ۷] روی ۳ کامپوزیت ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی کاربید تنگستن در زمینه مولایت و یک نمونه شاهد (مولایت خالص - بدون افزودنی کاربید تنگستن) با هدف بررسی و مقایسه مقاومت به سایش آن‌ها انجام شده است. با توجه به این‌که دمای بهینه تفجوشی و ترکیب کامپوزیتی بهینه در مطالعات قبلی تعیین و گزارش شده است، در مقاله حاضر، در دو بخش به بررسی (۱) تأثیر مقدار تقویت کننده کاربید تنگستن بر خواص سایشی کامپوزیت مولایت-کاربید تنگستن در دمای بهینه ۱۴۰۰ درجه سلسیوس با کد نمونه‌های MA-1400، MA-5%WC-1400، MA-10%WC-1400 و MA-15%WC-1400 و (۲) تأثیر دمای سیتتر بر خواص سایشی کامپوزیت مولایت- (۱۰ درصد وزنی)



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌های سیتتر شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

طبق نمودار، با مقایسه عرض ناحیه ساییده شده نمونه‌های MA-1400 و MA-15%WC-1400 می‌توان گفت که، با افزایش مقدار تقویت کننده تا ۱۵ درصد وزنی، مقاومت به سایش افزایش یافته و عرض سایش کاهش یافته است.

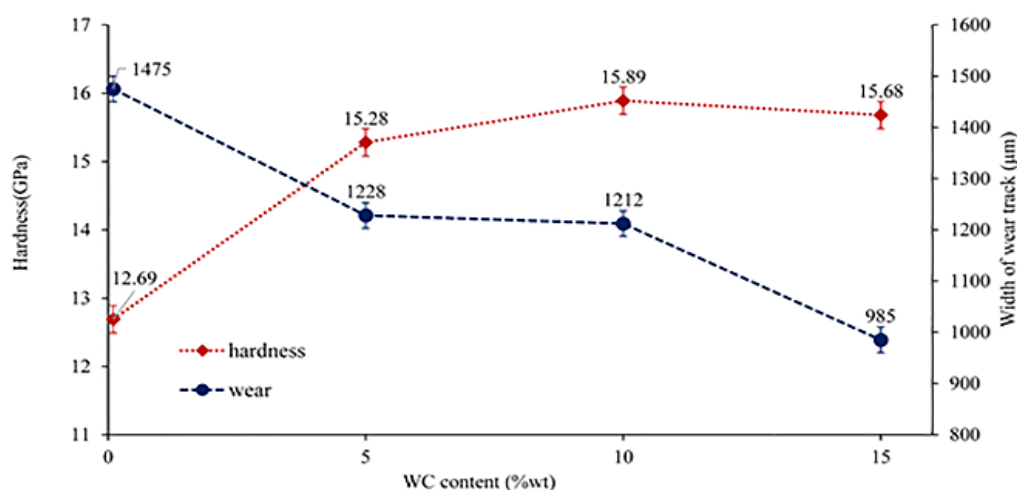
در شکل ۲، نمودار تغییرات عرض ساییده شده با افزایش مقدار کاربید تنگستن در کامپوزیت مولایت-کاربید تنگستن تفجوشی شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای برای نمونه‌های با و بدون افزودنی کاربید تنگستن رسم شده است.



شکل ۲. تغییرات عرض ساییده شده برحسب درصد وزنی ذرات کاربید تنگستن در نمونه‌های سینترشده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

کاهش می‌یابد. شکل ۳ نمودار سه‌تایی سختی و عرض سایش برحسب مقدار تقویت کننده برای نمونه‌های مولایتی با و بدون تقویت کننده کاربید تنگستن را نشان می‌دهد. طبق این نمودار با افزایش درصد کاربید تنگستن، عرض ساییده شده نیز کاهش یافته است.

با توجه به اینکه کاربید تنگستن سختی بالاتری نسبت به زمینه مولایتی دارد پس می‌توان گفت که کاربید تنگستن باعث بهبود خواص سایشی بدنه مولایتی شده است. معمولاً سختی و مقاومت به سایش رابطه مستقیمی با یکدیگر دارند و با افزایش سختی مقاومت به سایش بیشتر شده و عرض ساییده شده نیز

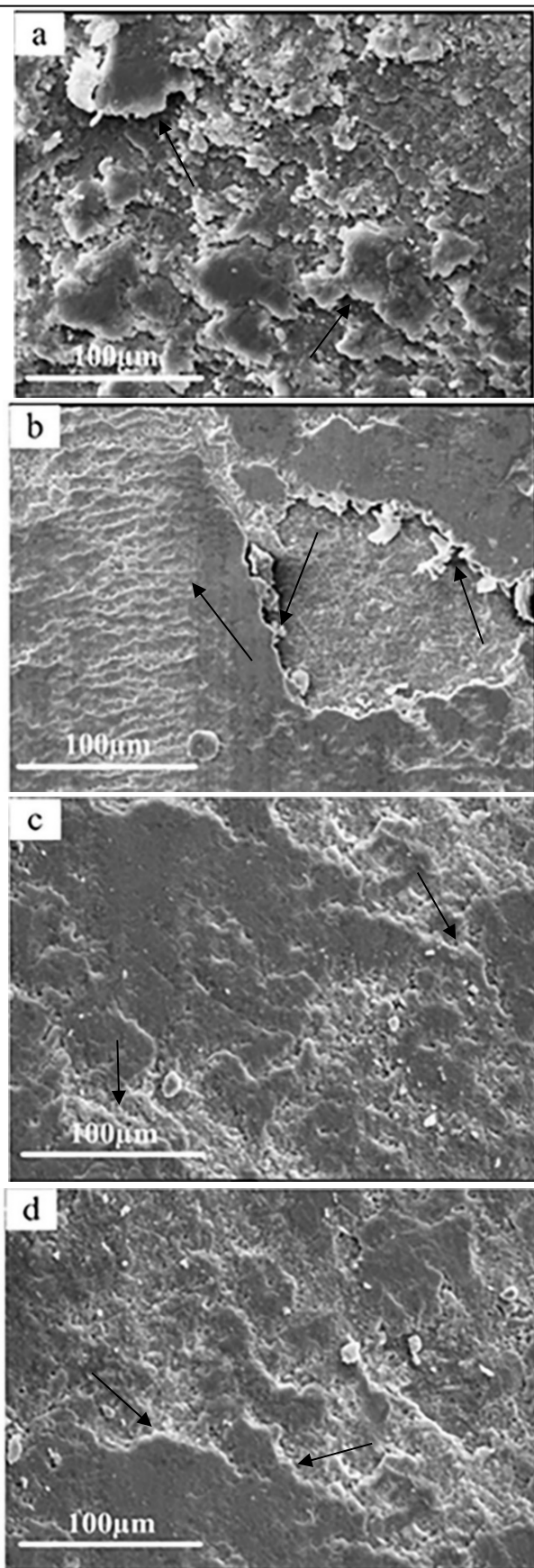


شکل ۳. نمودار سه‌تایی سختی - عرض سایش - درصد کاربید تنگستن در نمونه‌های سینترشده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

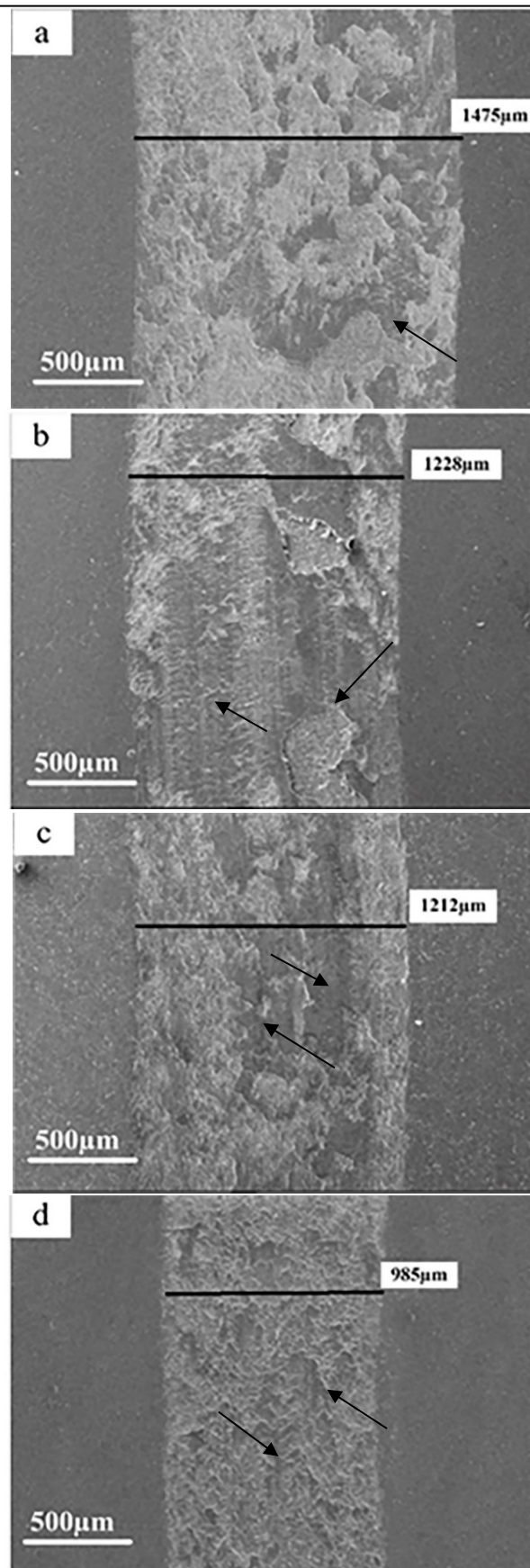
سازوکار سایش خراشان، به دلیل تفاوت در سختی بین پین کاربید تنگستنی و بدنه کامپوزیت، در نمونه‌ها دیده می‌شود و به اصطلاح سطح سایش شخم زده می‌شود. از سوی دیگر، در بخش‌هایی از ریزساختار، براده‌های ایجاد شده بر اثر گردش متوالی پین کاربید تنگستنی، به سطوح سایش جوش خورده‌اند.

در شکل‌های ۴ و ۵، تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی مسیر سایش و سطح سایش نمونه‌های MA-1400، MA-5%WC-1400، MA-10%WC-1400 و MA-15%WC-1400 نشان داده شده است.

طبق شکل‌های ۴ و ۵، وجود شیار در سطوح سایش در جهت حرکت پین در این نمونه‌ها نشان می‌دهد که سازوکار سایش در این حالت از نوع خراشان بوده است.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح ساییده شده نمونه‌های سینترشده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، MA-10%WC-1400 (c)، MA-5%WC-1400 (b)، MA-1400 (a) و MA-15%WC-1400 (d)



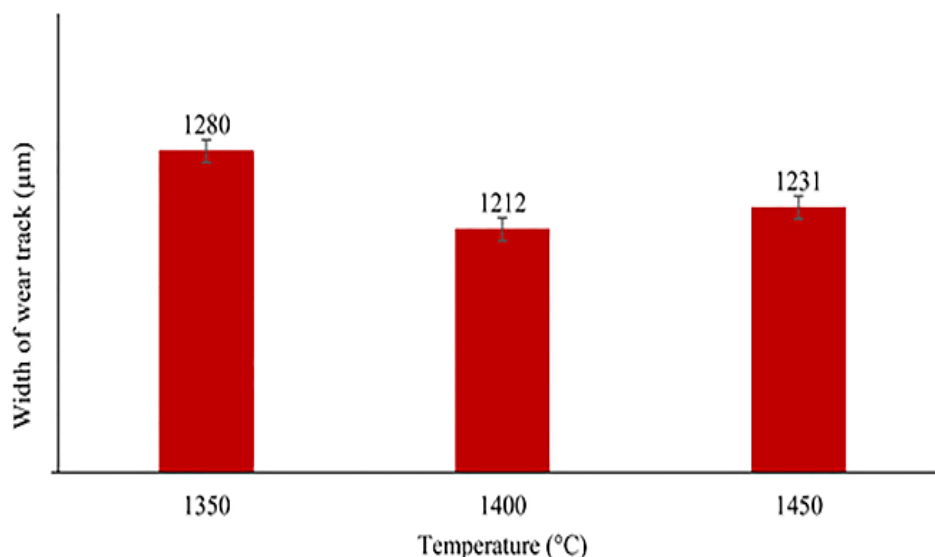
شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر سایش در نمونه‌های سینترشده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، MA-10%WC-1400 (c)، MA-5%WC-1400 (b)، MA-1400 (a) و MA-15%WC-1400 (d)

سازوکارهای خراشان و لایه‌ای شدن در سطح و مسیر سایش دیده می‌شود. با دقت در لایه‌های کندگی ایجاد شده (شکل‌های ۴ و ۵) به نظر می‌رسد که، با افزایش مقدار کاربرد تنگستن در قطعه‌های کامپوزیتی، ورقه‌های جدا شده از سطح سایش کوچک‌تر شده‌اند.

۳-۲- تأثیر دمای سینتر بر خواص سایشی ترکیب بهینه شده

MA-10%WC

به‌منظور بررسی اثر دمای سینتر بر رفتار سایشی کامپوزیت‌های مولایت-کاربید تنگستن، نمونه با ترکیب MA-10%WC، که در دماهای ۱۳۰۰، ۱۳۵۰، ۱۴۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سلسیوس سینتر شده بود، تحت آزمون سایش قرار گرفت. نمونه MA-10%WC-1300، به‌دلیل استحکام و سختی پایین، بار اعمالی را تحمل نکرد و حین انجام آزمون سایش، دچار شکست شد. بنابراین، آزمون سایش روی سایر نمونه‌ها انجام شد. در شکل ۶، نمودار تغییرات عرض سایش برحسب دمای سینتر برای نمونه‌های MA-10%WC-1350، MA-10%WC-1400 و MA-10%WC-1450 رسم شده است.

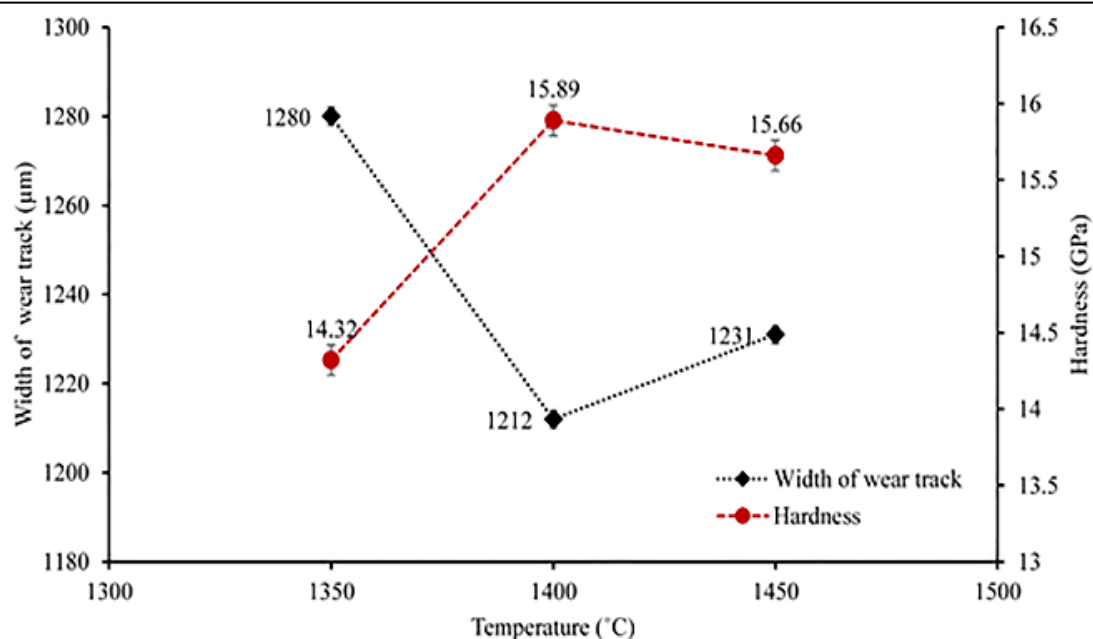


شکل ۶. تغییرات عرض ساییده شده برحسب دمای سینتر در نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی کاربرد تنگستن

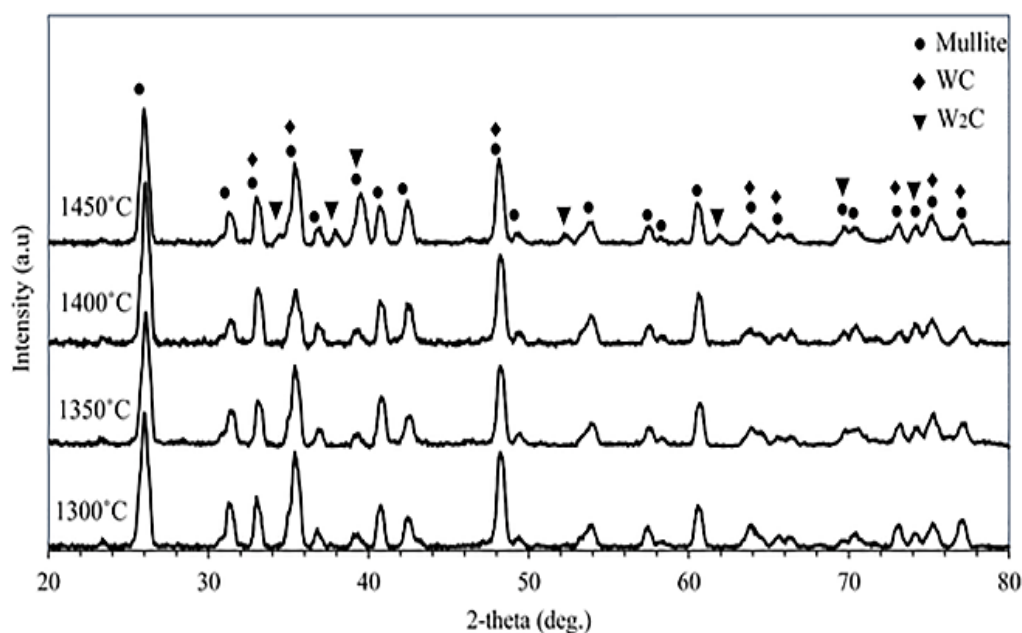
طبق این نمودار، با افزایش دمای سینتر، عرض ناحیه ساییده شده تا دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافته و سپس در دمای ۱۴۵۰ درجه سلسیوس اندکی افزایش یافته است. در شکل ۷، ارتباط سختی و مقاومت به سایش نشان داده شده است. با توجه به نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه

جوش‌خوردن ذرات در نمونه MA-1400 (شکل ۵-ا) دیده می‌شود. در بقیه نمونه‌ها نیز، جوش‌خوردن ذرات کنده شده روی سطح سایش وجود دارد، ولی مقدارشان از نمونه مولایت خالص کمتر است. با اعمال بار بر نمونه‌ها و هنگام گردش دیسک، در برخی از قسمت‌های سطح سایش، ترک‌هایی ایجاد شده است. مطابق نظریه لایه‌ای شدن در سطوح سایش [۱۹]، این ترک‌ها از سطوح داخلی در حین سایش ایجاد می‌شوند، و با تکرار سیکل‌های سایش، این سطوح شرایطی مشابه شرایط ایجاد شده در حین خستگی را تجربه می‌کنند و به‌تدریج این ترک‌ها به سطح نمونه می‌رسند که، در مرحله آخر، با به هم پیوستن این ترک‌ها، بخشی از سطح سایش از نمونه جدا می‌شود. از بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه مولایت خالص، سازوکار ورقه‌ای شدن قابل رؤیت است. در نمونه MA-5%WC-1400، برخی ناحیه‌های جدا شده از سطح نیز دیده می‌شود. به نظر می‌رسد که سازوکار موجود در نمونه‌های با ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی تقویت کننده کاربرد تنگستن مشابه یکدیگر هستند. در واقع، در این نمونه‌ها، ترکیبی از

طبق این نمودار، با افزایش دمای سینتر، عرض ناحیه ساییده شده تا دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافته و سپس در دمای ۱۴۵۰ درجه سلسیوس اندکی افزایش یافته است. در شکل ۷، ارتباط سختی و مقاومت به سایش نشان داده شده است. با توجه به نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه



شکل ۷. نمودار سختی و عرض سایش برحسب دمای سیتر برای نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی کاربید تنگستن



شکل ۸. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های MA-10%WC-1300، MA-10%WC-1350، MA-10%WC-1400 و MA-10%WC-1450

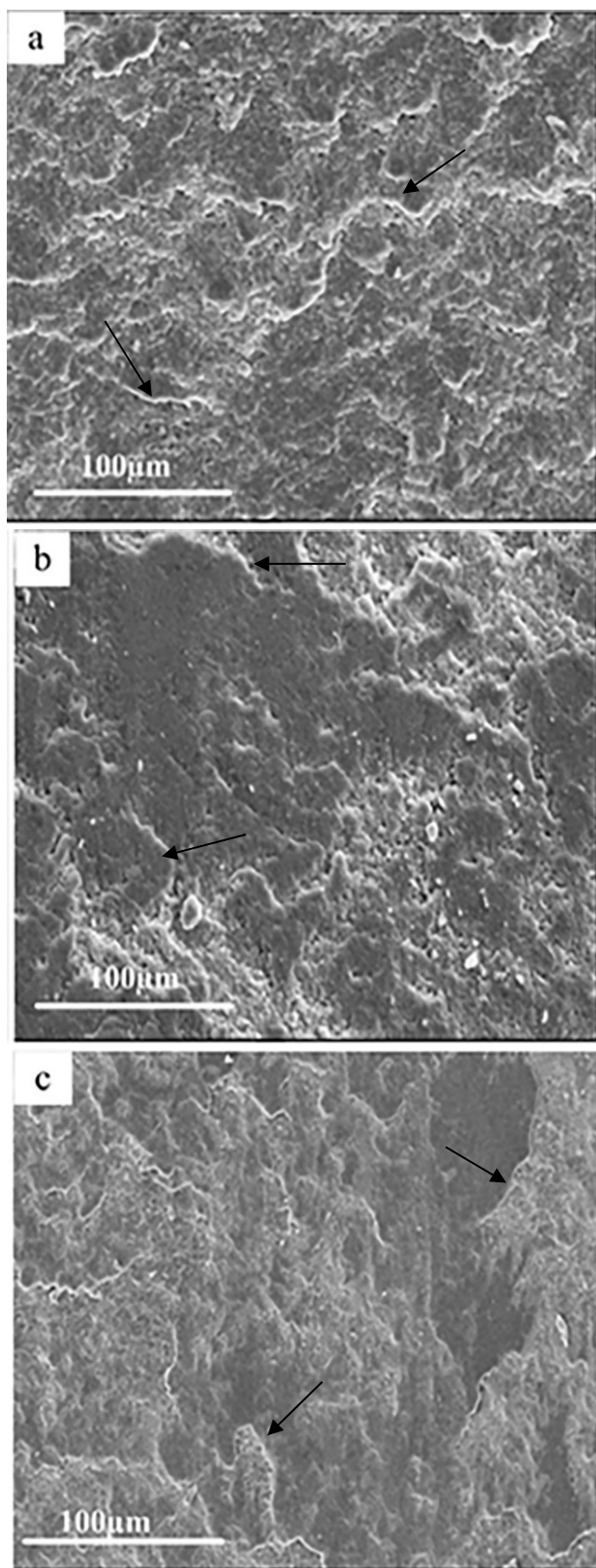
ترکیبی از سازوکار خراشان و لایه‌ای شدن رخ داده است، اگرچه سازوکار غالب لایه‌ای شدن سطح است.

در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن ذرات کاربید

تنگستن تا ۱۰ درصد وزنی به زمینه سرامیک‌های مولایتی می‌تواند تأثیر بسزایی بر افزایش مقاومت به سایش آن‌ها داشته باشد.

در شکل‌های ۹ و ۱۰، تصویر مسیر سایش و سطح سایش برای نمونه‌های MA-10%WC-1350، MA-10%WC-1400 و MA-10%WC-1450 نشان داده شده است.

در نمونه MA-10%WC-1350، سازوکار غالب کندگی ذرات و جوش خوردن آن‌ها بر سطح ساییده شده بر اثر حرکت پین کاربید تنگستنی است. همچنین، آثاری از سایش خراشان را در این نمونه می‌توان دید. در نمونه MA-10%WC-1450،

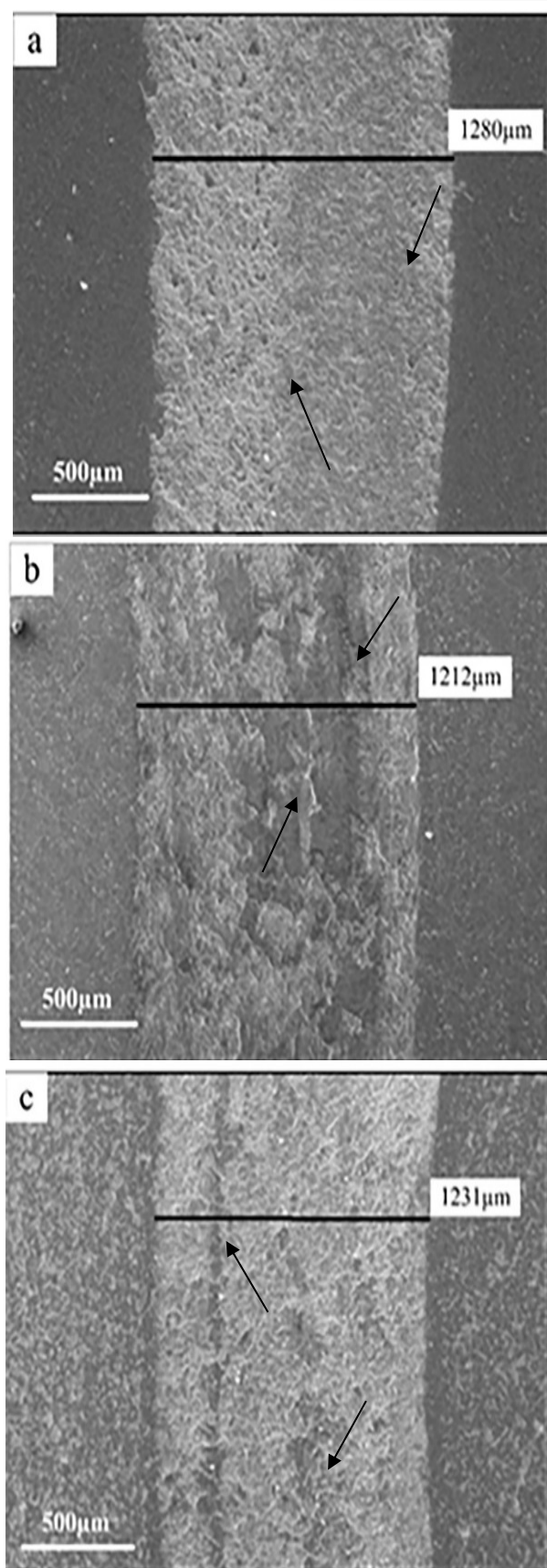


شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح ساییده

شده نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی کاربید تنگستن،

(a) MA-10%WC-1350، (b) MA-10%WC-1400 و

(c) MA-10%WC-1450



شکل ۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر سایش

نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی کاربید تنگستن،

(a) MA-10%WC-1350، (b) MA-10%WC-1400 و

(c) MA-10%WC-1450

۴- نتیجه‌گیری

4. Warrier, K. G. K., Anilkumar, G. M., "Densification of mullite-SiC nanocomposite sol-gel precursors by pressureless sintering", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 67, No. 1-3, (2001), 263-266. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00447-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00447-8)
5. Ando, K., Chu, M. C., Tsuji, K., Hirasawa, T., Kobayashi, Y., Sato, S., "Crack healing behaviour and high-temperature strength of mullite/SiC composite ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, No. 8, (2002), 1313-1319. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00431-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00431-9)
6. Rajaei, H., Mobasherpour, I., Farvizi, M., Zakeri, M., "Effect of composition on mechanical properties of mullite-WC nano composites prepared by spark plasma sintering", *Tribology in Industry*, Vol. 38, No. 4, (2016), 552-558. <https://doaj.org/article/c470bcd6f6e7408e93fad5607250c7b9>
7. Rajaei, H., Farvizi, M., Mobasherpour, I., Zakeri, M., "Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of mullite-WC composites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 70, (2018), 197-201. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2017.10.012>
8. Ghasali, E., Orooji, Y., Faeghinia, A., Alizadeh, M., Ebadzadeh, T., "Characterization of mullite-Nd₂O₃ composite prepared through spark plasma sintering", *Ceramics International*, Vol. 47, No. 11, (2021), 16200-16207. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.198>
9. Ghasali, E., Ghahremani, D., Orooji, Y., Faeghinia, A., Kazemzadeh, A., Ebadzadeh, T., "Microstructure and phase formation of mullite-Pr₆O₁₁ composite prepared by spark plasma sintering", *Journal of Rare Earths*, Vol. 41, No. 2, (2023), 283-289. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.03.018>
10. Taimatsu, H., Sugiyama, S., Kodaira, Y., "Synthesis of W₂C by reactive hot pressing and its mechanical properties", *Materials Transactions*, Vol. 49, (2008), 0804070390-0804070390. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2007304>
11. Chen, W. H., Lin, H. T., Nayak, P. K., Huang, J. L., "Material properties of tungsten carbide-alumina composites fabricated by spark plasma sintering", *Ceramics International*, Vol. 40, No. 9, (2014), 15007-15012. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.102>
12. Chen, C. Y., Lan, G. S., Tuan, W. H., "Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, No. 14-15, (2000), 2519-2525. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00125-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00125-4)
13. Kanka, B., Schneider, H., "Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite", *Journal of Materials Science*, Vol. 29, No. 5, (1994), 1239-1249. <https://doi.org/10.1007/BF00975071>
14. Ghahremani, D., Ebadzadeh, T., Maghsodipour, A., "Spark plasma sintering of mullite: relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters", *Ceramics International*, Vol. 41, No. 5, (2015), 6409-6416. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.078>
15. Gao, L., Jin, X., Kawaoka, H., Sekino, T., Niihara, K., "Microstructure and mechanical properties of SiC-mullite nanocomposite prepared by spark plasma sintering", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 334, No. 1-2, (2002), 262-266. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01898-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01898-6)
16. Orooji, Y., Ghasali, E., Moradi, M., Derakhshandeh, M. R., Alizadeh, M., Shahedi Asl, M., Ebadzadeh, T., "Preparation of mullite-TiB₂-CNTs hybrid composite through spark plasma sintering", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 13, (2019), 16288-16296. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.154>
17. Orooji, Y., Alizadeh, A. A., Ghasali, E., Derakhshandeh, M. R., Alizadeh, M., Shahedi Asl, M., Ebadzadeh, T., "Co-reinforcing of mullite-TiN-CNT composites with ZrB₂ and TiB₂ compounds", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 16, (2019), 20844-20854. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.072>
18. Standard Test Method for Pin Abrasion Testing, in ASTM G132-96, (2018). <https://doi.org/10.1520/G0132-96R13>
19. Lancaster, J. K., "A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear", *Tribology International*, Vol. 23, No. 6, (1990), 371-389. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(90\)90053-R](https://doi.org/10.1016/0301-679X(90)90053-R)

این پژوهش با هدف بهبود مقاومت به سایش سرامیک‌های مولایتی از طریق افزودن ذرات تقویت کننده کاربید تنگستن و تولید کامپوزیت‌های مولایت-کاربید تنگستن به روش تفجوشی پلاسما انجام شده است. نتایج نشان داد که در دمای ثابت ۱۴۰۰ درجه سلسیوس از سینتر جرقه پلاسما، با افزایش درصد وزنی کاربید تنگستن در زمینه مولایت، به ترتیب برای مولایت، کامپوزیت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی کاربید تنگستن عرض ساییده شده ۱۴۷۵، ۱۲۲۸، ۱۲۱۲ و ۹۸۵ میکرومتر به دست آمده است. در حقیقت، با افزایش درصد کاربید تنگستن، به دلیل سختی بالای این فاز و تأثیر آن، میزان سایش کاهش یافته است. در میزان ثابت ۱۰ درصد وزنی از کاربید تنگستن، با افزایش دمای سینتر جرقه پلاسما در دماهای ۱۳۵۰، ۱۴۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سلسیوس، عرض سایش به ترتیب ۱۲۸۰، ۱۲۱۲ و ۱۲۳۱ میکرومتر به دست آمد. کاهش در مقاومت به سایش ناشی از دی‌کربوره شدن کاربید تنگستن و تبدیل آن به فاز W₂C در فرایند سینتر جرقه پلاسما است. نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر ایجاد سازوکارهای سایش خراشان و لایه‌ای شدن در سطح و مسیر سایش در نمونه‌های مولایتی با و بدون ذرات تقویت کننده کاربید تنگستن است. افزایش مقاومت به سایش کامپوزیت‌های مولایتی حاوی ۱۰ درصد وزنی کاربید تنگستن تولید شده به روش تفجوشی پلاسما جرقه‌ای نتایج امیدوارکننده‌ای برای ارتقای عملکرد سرامیک‌های مولایتی دارد.

۵- سپاسگزاری

به این وسیله، از مجموعه مسئولان آزمایشگاه‌های پژوهشگاه مواد و انرژی تشکر می‌کنیم.

مراجع

1. Rajaei, H., Mobasherpour, I., Farvizi, M., Zakeri, M., "Effect of mullite synthesis methods on the spark plasma sintering behaviour and mechanical properties", *Micro & Nano Letters*, Vol. 11, No. 8, (2016), 465-468. <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0092>
2. Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B., "Hildmann, structure and properties of mullite—A review", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, No. 2, (2008), 329-344. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017>
3. Ghahremani, D., Ebadzadeh, T., Maghsodipour, A., "Densification, microstructure and mechanical properties of mullite-TiC composites prepared by spark plasma sintering", *Ceramics International*, Vol. 41, No. 2, (2015), 1957-1962. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.146>



Original Research Article - Extended Abstract

Simulation of Electrophoretic Deposition of Ceramic Nanoparticles Using a Modified Particle-Based Model: Considering the Effect of the Surface Potential of Particles

Setare Dodange ¹, Reza Riahifar ^{2*}, Babak Raeisi ³, Maziar Sahba Yaghmaee ², Amir Alhaji ⁴¹ Ph. D. Student, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran² Assistant Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran³ Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran⁴ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran*Corresponding Author's Email: reza_rfr@yahoo.com (R. Riahifar)**Paper History:**

Received: 2023-01-31

Revised in revised form: 2023-02-22

Scientific Accepted: 2023-02-27

Keywords:Electrophoretic Deposition,
Particle-Based Model,
Colloidal Suspension,
Zeta Potential

Abstract In this study, a particle-based model incorporating all inter-particle interactions was employed to simulate the electrophoretic deposition process. This model was also used to investigate the effect of the surface (zeta) potential of particles on the structure and configuration of particles in the deposited layer at the mesoscale. Simulations were then performed with four different values of zeta potential of particles {-5, -25, -50, -100} mV, the results of which showed that zeta potential as an important factor in determining the interaction between particles had an impact on the deposit structure and packing. Upon increasing the zeta potential up to 50 mV, the degree of order increased while the thickness and density of the deposited layer slightly decreased. Increasing the electrostatic repulsion made depositing particles push into the ordered sites in the deposited layer. Due to the high particle repulsion that prevents particles from approaching each other at the zeta potential of 100 mV, incorporation of the particles in the ordered locations decreased again. The findings of this study along with application of the proposed model can help tune the structure and packing of the resulting deposit by varying the zeta potential of particles.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.381603.1267>URL: https://www.jamt.ir/article_167558.html**1. INTRODUCTION**

Electrophoretic Deposition (EPD) is a fabrication method with a wide range of new applications. Taking control of parameters is essential to achieve the desired deposit layer in the EPD process. This, in turn, requires proper knowledge of the process mechanism and the effect of each of these parameters. In recent years, particle-based models have been widely employed to simulate the EPD process. They incorporate the particle deposition as well as the structure of the deposited layer, considering the interactions among the particles. A two-dimensional model based on Discrete Element Method (DEM) was developed to study the structure of particles in colloidal processes such as pressure filtration [1] and centrifugal molding [1-2] as well as the stability [3] of colloidal suspension. Another study developed a similar DEM model for the two-dimensional simulation of the EPD process of ZrO₂ particles to determine the effect of particle surface fraction, current density, electrolyte concentration, and initial pH on the structure of the deposited layer [4]. A particle-based model was also employed to investigate the effect of the field on the EPD process [5]. Another semi-empirical particle-based simulation has been recently conducted to study the effects of Debye length and electric field on the EPD [6]. These models take into account the pair interactions

between the particles and the wall, effect of the electric field, and also implicit interaction between the fluid and the particles yet it ignores the contact force; hence, the contact among the particles is not possible. In the current research, a DEM model was used to study the effect of zeta potential on the characteristics of the deposited layer in the EPD process. The effect of zeta potential on the stability of the colloidal suspensions as well as the characteristics of the deposited layer has been already investigated experimentally [7-8]. These studies reported that an optimal zeta potential would guarantee stable suspension, hence the formation of a uniform and thick deposited layer. Compared to the similar simulation studies, this study enjoys one major privilege, i.e., it conducted a three-dimensional study considering the possibility of the particles contact.

2. MATERIALS AND METHODS

In this research, suspensions of the spherical particles with uniform size distribution (monodisperse) were studied under a constant electric field. The initial coordinates and velocity distribution were first assigned to the particles of these suspensions, and the equation of motion was solved numerically for each particle. Then, the new coordinates of the particle were determined at each time step. The simulations were performed using

Please cite this article as: Dodange, S., Riahifar, R., Raeisi, B., Sahba Yaghmaee, M., Alhaji, A., "Simulation of electrophoretic deposition of ceramic nanoparticles using a modified particle-based model: Considering the effect of the surface potential of particles", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 1, (2023), 71-86. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.381603.1267>).



the LAMMPS package. The DLVO [9] theory with a modified van der Waals equation and spring-dashpot model [10] were also used to evaluate the non-contact interaction between particles and model contact forces between particles considering adhesion [11], respectively. The fluid effect is implicitly included in the FLD method [12]. The effect of the electric field is intensified by a constant force on the particles.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows how varying the zeta potential of the particles affects the thickness and fraction of the ordered particles (N_{ordered}/N) in the deposit. As shown in Figure 1(a), the thickness of the wet deposited layer increases with an increase in the zeta potential from 5 mV to 50 mV and then, it remains constant with further increase in the zeta potential up to 100 mV.

Upon increasing the zeta potential of the particles and electrostatic repulsion between them, the stability of the suspension would be enhanced, meaning that the coagulation of the particles was reduced while more

packed structure in the deposited layer is formed [7]. In the present study, the initial structure of the suspension was considered to be completely stable, and the deposition was completed in a short time, hence no possibility of coagulation. Therefore, it can be seen that at lower zeta potentials, the resulting deposited layer is packed, and the layer thickness is reduced. The effect of zeta potential in the present study is similar to that of increasing the thickness of the electrical double layer, which was investigated in a similar simulation of the EPD process [6]. As reported in these studies, at the lower values of the electrical double layer and due to the lower repulsion between the colloidal particles, the particles can be deposited in a packed structure [6].

According to Figure 1(b), as the zeta potential of the particles increases from 5 mV to 50 mV, N_{ordered}/N increases and then decreases with further increase in the zeta potential up to 100 mV. Despite the fact that a strong electric field was used for deposition in these simulations, an alteration in the zeta potential can affect the number of ordered particles in the deposited layer.

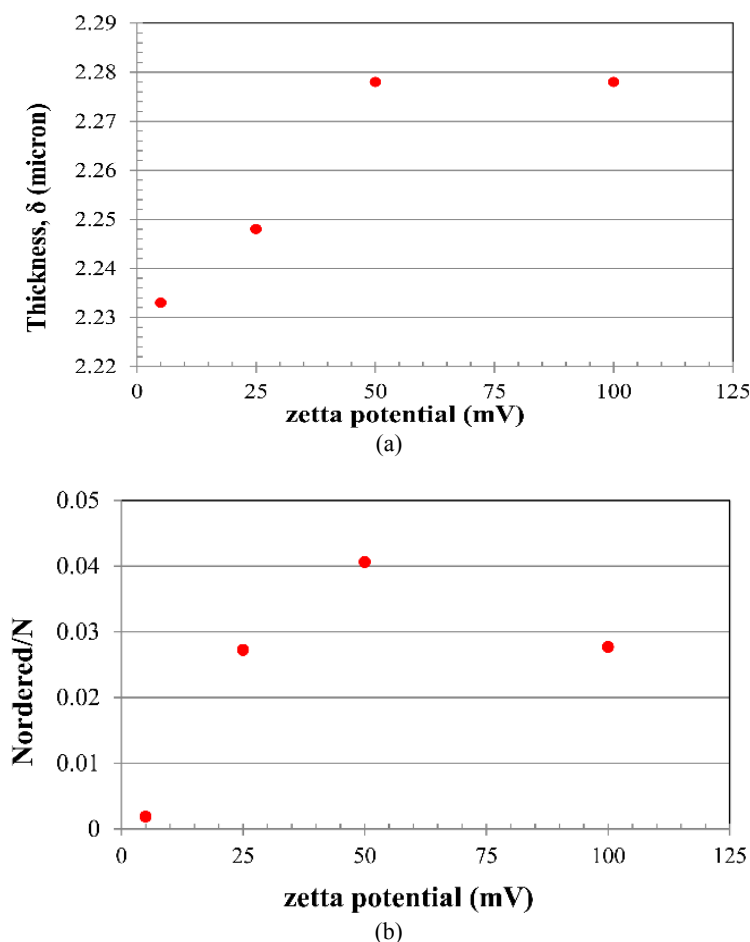


Figure 1. The calculated (a) thickness of the layer and (b) fraction of ordered particles for deposition with different zeta potentials

According to the previous simulation and experimental results [6, 13], with an increase in the electrostatic repulsion and zeta potential of colloidal particles, depositing colloids incorporate into the deposit in lower energy ordered sites. The results of Figure 1(b) show an optimal limit for this increase in repulsion. According to the experimental [13] and simulation results of the EPD process [6], the arrangement of particles on the surface of the electrode is also of high

importance in determining the ordering of particles in the next layers. Based on the analysis of the structure of the first layer, the histogram of Figure 2(a) is drawn for the number of particles 2D neighbors. Particles with four and six neighbors form distinct domains (grains) and those with five neighbors are considered as the boundaries between the aforementioned domains. The histogram of Figure 2(a) shows the distribution of four- and six-fold grains and grains boundaries.

The results of this diagram can also elaborate the trend observed in the diagram of Figure 1(b). The arrangement of the particles on the first layer determines the arrangement of the subsequent layers. Clearly, for the zeta potential of 5 mV, the number of particles of four- and six-fold grains is much less than that of particles present in the grain boundaries; therefore, is difficult to distinguish the grains. For the zeta potentials of 50 mV and 100 mV, the distribution of grains and grain boundaries is almost similar while for the zeta potential of 100 mV in Figure 1(b), there is a decrease in the

ordering of particles. The reason for this difference can be attributed to the trend of the vacancies percentage on the electrode surface in Figure 2(b). According to this graph, the highest percentage of vacancies is obtained at the zeta potential of 100 mV. It seems that increasing the zeta potential initially decreases the percentage of vacancies on the electrode surface, hence a more ordered arrangement of particles. In the following, the higher zeta potential is indicative of the difficulty of depositing the particles in closer distances, which increases the number of vacancies on the electrode surface.

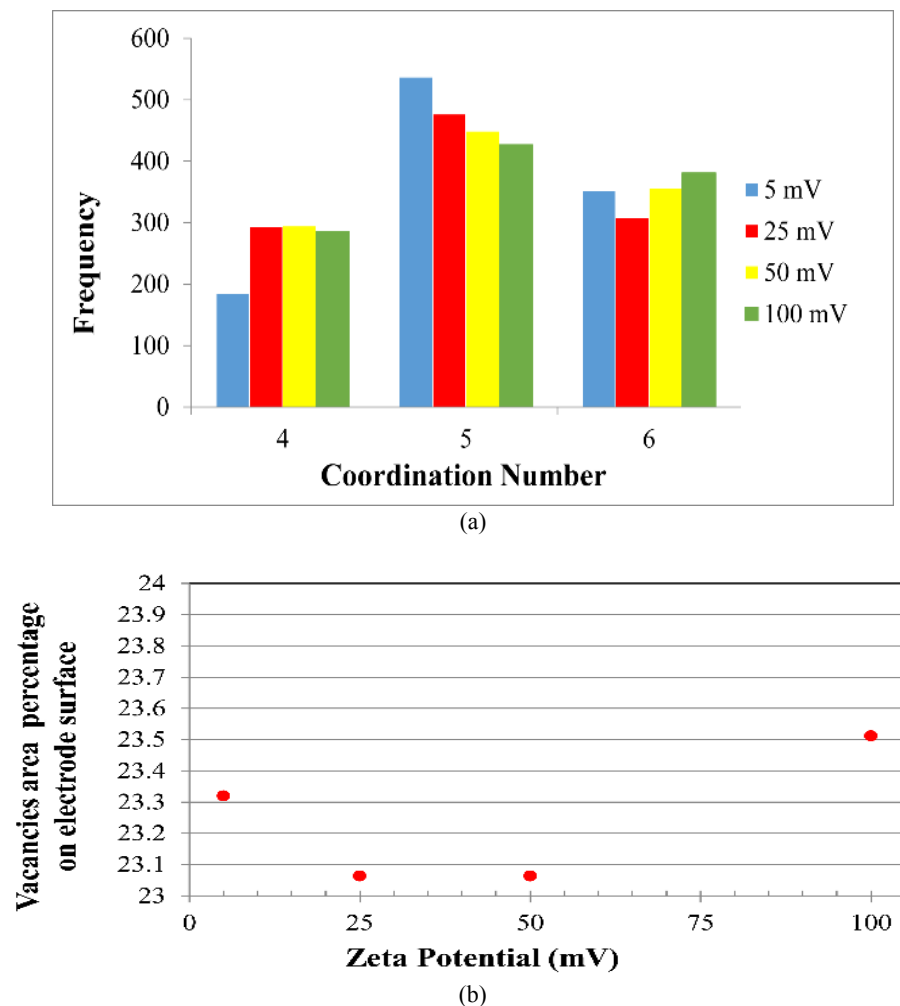


Figure 2. (a) Distribution of coordination number of particles on the electrode surface (first layer of the deposit) and (b) percentage of vacancies area on the electrode surface for different zeta potentials

4. CONCLUSION

In this research, the electrophoretic deposition process of particles with different zeta potentials was studied using a particle dynamics model considering all interactions between the particles. Four different suspensions of similar colloidal particles with different zeta potentials {-5, -25, -50, -100} mV with the volume fraction of 0.05 were subjected to a constant electric field to investigate the resulting deposit layer. Zeta potential determines the amount of electrostatic repulsion force between particles. Since the properties of the deposited layer is directly related to the particles' interactions, some changes were observed in the thickness of the deposit layer and arrangement of particles in the deposited layer by variations in the zeta potential.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to Simulation Lab of Sairan material department for their support on conducting this research.

REFERENCES

- Hong, C. W., "New concept for simulating particle packing in colloidal forming processes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 10, (1997), 2517-2524. <http://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1997.TB03153.X>
- Hong, C. W., "From long-range interaction to solid-body contact between colloidal surfaces during forming", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, No. 14, (1998), 2159-2167. [http://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00115-0](http://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00115-0)
- Dodange, S., Riahifar, R., Raissi, B., Sahba Yaghmaee, M., Alhaji, A., "Heterocoagulation simulation of nano alumina and silica particle dispersion using discrete element method",

-
- International Journal of Materials Research*, Vol. 113, No. 4, (2022), 259-270. <http://doi.org/10.1515/IJMR-2020-8123>
4. Cordelair J., Greil, P., "Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 3, (2004), 1017-1021. <http://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012935.48724.7f>
 5. Park, J. S., Saintillanb, D., "Direct numerical simulations of electrophoretic deposition of charged colloidal suspensions", *Key Engineering Materials*, Vol. 507, (2012), 47-51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.507.47>
 6. Giera, B., Zepeda-Ruiz, L. A., Pascall, A. J., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Weisgraber, T. H., "Mesoscale particle-based model of electrophoresis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 11, (2015), D3030-D3035. <http://doi.org/10.1149/2.0161511jes>
 7. Ma, J., Cheng, W., "Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition", *Materials Letters*, Vol. 56, No. 5, (2002), 721-727. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00602-X](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00602-X)
 8. Xu, H., Shapiro, I. P., Xiao, P., "The influence of pH on particle packing in YSZ coatings electrophoretically deposited from a non-aqueous suspension", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 5, (2010), 1105-1114. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.07.021>
 9. Derjaguin B., Landau, L., "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", *Progress in Surface Science*, Vol. 43, No. 1-4, (1993), 30-59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
 10. Flores P., Lankarani, H. M., *Contact Force Models for Multibody Dynamics*, 1st edition, Springer International Publishing, (2016). <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-30897-5>
 11. Marshall, J. S., Li, S., *Adhesive Particle Flow: A Discrete-Element Approach*, Cambridge University Press, (2012). <https://www.cambridge.org/ir/universitypress/subjects/engineering/thermal-fluids-engineering/adhesive-particle-flow-discrete-element-approach?format=HB>
 12. Kumar, A., Higdon, J. J. L., "Origins of the anomalous stress behavior in charged colloidal suspensions under shear", *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, Vol. 82, No. 5, (2010), 051401. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.051401>
 13. Trau, M., Seville, D. A., Aksay, I. A., "Field-induced layering of colloidal crystals", *Science*, Vol. 272, No. 5262, (1996), 706-709. <http://doi.org/10.1126/SCIENCE.272.5262.706>



مقاله کامل پژوهشی

شبیه‌سازی لایه‌نشانی الکتروفورتیکی نانوذرات سرامیکی با استفاده از مدل ذره‌ای اصلاح‌شده - بررسی اثر پتانسیل سطحی ذرات

ستاره دودانگه^۱، رضا ریاحی‌فر^{۲*}، بابک رئیسی^۳، مازیار صهبای یغمایی^۴، امیر الحاجی^۵

^۱ دانشجوی دکتری، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۲ استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۳ استاد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۴ استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۱/۱۱

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۱۲/۰۳

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۲/۰۸

کلیدواژه‌ها:

لایه‌نشانی الکتروفورتیکی،

مدل ذره‌ای،

سوسپانسیون کلئیدی،

پتانسیل زتا

چکیده در پژوهش حاضر، از مدلی ذره‌ای، با در نظر گرفتن تمام برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای، برای شبیه‌سازی فرایند لایه‌نشانی الکتروفورتیکی استفاده شده است. مدل ذکر شده برای بررسی اثر پتانسیل سطحی (زتا) ذرات در ساختار و چیدمان ذرات در لایه نشست با بررسی دقیق ذرات در مقیاس مزو استفاده شده است. شبیه‌سازی با چهار مقدار متفاوت پتانسیل زتای ذرات $\{ -100, -50, -25, -5 \}$ mV انجام شده است که نتایج نشان می‌دهند پتانسیل زتای ذرات به‌منزله فاکتوری مهم، که برهم‌کنش بین ذرات را تعیین می‌کند، در ساختار و فشردگی لایه نشست تأثیرگذار است. علی‌رغم کاهش جزئی ضخامت و دانسیته لایه نشست، با افزایش پتانسیل زتا تا ۵۰ mV، درجه نظم ساختاری در لایه نشست افزایش می‌یابد. دلیل افزایش برهم‌کنش، دافعه الکترواستاتیک است که باعث رانش ذرات در حال نشست به مکان‌های منظم در لایه نشست می‌شود. در پتانسیل زتای ۱۰۰ mV به دلیل دافعه بسیار بالای ذرات، که مانع از نزدیک‌شدن ذرات به یکدیگر می‌شود، جایابی ذرات در مکان‌های منظم مجدداً کاهش می‌یابد. نتایج این پژوهش و استفاده از مدل مذکور برای تنظیم و انتخاب پارامتر فرایندی پتانسیل زتا در لایه‌نشانی الکتروفورتیکی راهگشا است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.381603.1267> URL: https://www.jamt.ir/article_167558.html

۱- مقدمه

از کشف این پدیده می‌گذرد، همچنان کاربردهای نوین فراوانی در زمینه تولید مواد گوناگون از قبیل مواد فوتوکاتالیست^[۱]، نانو تیوب‌های کربنی^[۲]، گرافن^۵ و مواد با پایه گرافن^[۳]، زیست‌ماده‌ها^[۴]، کامپوزیت‌های سرامیکی گرادیان ترکیبی^۶ و پلیمرها^[۵] دارد. از این‌رو، به لایه‌نشانی الکتروفورتیکی در

لایه‌نشانی الکتروفورتیکی^۱ (EPD) نوعی روش شکل‌دهی با استفاده از سیالات کلئیدی است که، در طی آن، ذرات باردار معلق^۲ در یک سیال با اعمال میدان الکتریکی به سمت الکترود حرکت می‌کند و بر آن می‌نشینند. با وجود این‌که حدود دو قرن

^۱ Electrophoretic Deposition

^۲ Suspended Charged Particles

^۳ Photocatalytic Materials

^۴ Carbon Nanotubes

^۵ Graphene

^۶ Functionally Graded Ceramic Composites

*عهده دار مکاتبات: رضا ریاحی‌فر

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: reza_rfr@yahoo.com

سال‌های اخیر، چه به لحاظ صنعتی و چه به لحاظ آکادمیک، توجه فراوانی شده است.

در برخی از کاربردها، یک لایه نشست کاملاً متراکم نیاز است. در سینتر کردن مواد سرامیکی، ساختار فشرده‌تر مطلوب است؛ زیرا باعث افزایش نقاط تماس بین ذرات می‌شود. در مقابل، در بعضی از کاربردهای دیگر، حد مشخصی از تخلخل مدنظر است. در نتیجه، کنترل فشردگی ساختار و میزان تخلخل، برای رسیدن به عملکرد موردنظر و مطلوب لایه نشست، امری مهم و ضروری است.

فاکتورهای مؤثر در سینتیک نشست و ساختار لایه نشست به دو دسته فاکتورهای مرتبط با سوسپانسیون و فاکتورهای مربوط به فرایند تقسیم می‌شوند [۶]. توزیع اندازه، پتانسیل زتا^۱ و خواص سطحی ذرات، نوع حلال و غلظت ذرات در سوسپانسیون از جمله فاکتورهای مرتبط با سوسپانسیون هستند که در فرایند EPD تأثیرگذار هستند. پارامترهایی از قبیل قدرت میدان الکتریکی، نوع میدان اعمالی (AC یا DC) [۷] و زمان نشست از فاکتورهای مؤثر مرتبط با فرایند هستند. رسیدن به لایه نشست مطلوب از فرایند EPD در گرو کنترل و تنظیم این پارامترهای مؤثر است و این امر نیز مستلزم شناخت و دانش کافی از سازوکار فرایند و چگونگی اثرگذاری هر کدام از پارامترهای ذکر شده است.

سینتیک پدیده EPD معمولاً از طریق اندازه‌گیری وزن لایه نشست در زمان‌های گوناگون، که نوعی تکنیک دگرجا^۲ است، تعیین می‌شود. از تکنیک‌های درجا^۳ نیز در مواردی برای مطالعه نشست استفاده شده [۸] که تنها به گزارش وزن نشست اکتفا شده است. تکنیک‌های اندازه‌گیری ضخامت لایه نشست از قبیل پروفیلومتری^۴ و مشاهدات میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) نیز برای محاسبه دانسیته لایه نشست استفاده شده است [۹]. از روش‌های میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و SEM معمولی نیز برای مشاهده ساختار فیلم‌های نشست خشک‌شده استفاده می‌شود [۹ و ۱۰]. SEM برودتی^۵ (Cryo-SEM) نیز

آنالیزی است که برای مشاهده ساختار سوسپانسیون [۱۱] و مشاهده ساختار و تخلخل لایه نشست مرطوب^۶ [۱۲] در حالت یخ‌زده^۷ استفاده شده است. در کنار این‌ها، تکنیک توموگرافی پرتو ایکس^۸ (CT) نیز برای مطالعه اندازه و توزیع حفره‌ها در لایه نشست مفید است [۱۳]. بررسی لایه نشست خشک شده نمی‌تواند دید دقیقی از ساختار لایه نشست ارائه دهد؛ زیرا ممکن است، به دلیل تنش‌های ایجاد شده در حین تبخیر سیال، بازآرایی ذرات رخ دهد. روش Cryo-SEM نیز، به دلیل مشکلاتی در انجماد نمونه و قیمت بالا، محدودیت‌های خود را دارد.

در سال‌های اخیر، تلاش‌هایی نیز در زمینه شبیه‌سازی تحلیلی و عددی فرایند EPD انجام شده است. به لطف ظهور رایانه‌های قدرتمند، روش‌های شبیه‌سازی حاضر با قدرت پیش‌بینی مناسب می‌توانند به پیش‌بینی نتایج تجربی این فرایند کمک کنند. اغلب مدل‌های شبیه‌سازی استفاده شده برای مطالعه فرایند EPD مدل‌های پیوسته‌ای هستند که لایه نشست را به صورت محیطی پیوسته مدل می‌کنند. این مدل‌ها تلاش کرده‌اند نرخ نشست را به پارامترهایی از فرایند مرتبط سازند یا عواملی را که باعث غیریکنواختی در ضخامت لایه نشست می‌شوند شناسایی کنند [۱۴ و ۱۵]. این مدل‌ها به طور کلی برهم‌کنش‌های ذرات با یکدیگر و سیال و سطح الکتروود را نادیده می‌گیرند. درحالی‌که روش‌های مبتنی بر ذره^۹ این قابلیت را دارند که با در نظر گرفتن این برهم‌کنش‌ها اطلاعات دقیق‌تری از نحوه نشست ذرات و ساختار لایه نشست ارائه کنند. این رهیافت با شناخت سازوکارهای حرکت ذرات و نشست آن‌ها بر زیرلایه می‌تواند در رسیدن به ساختارهای مناسب و یکنواخت در لایه‌نشانی راهگشا باشد. تعداد اندکی مدل دینامیکی برای شبیه‌سازی فرایند EPD توسعه داده شده‌اند. مدلی دویعدی به روش اجزای گسسته^{۱۰} (DEM) برای مطالعه ساختار ذرات در فرایندهای کلوئیدی از قبیل فیلتراسیون فشاری^{۱۱} [۱۶] و قالب‌گیری گریز از مرکز^{۱۲} [۱۶ و ۱۷] و مطالعه پایداری^{۱۳} [۱۸] سوسپانسیون کلوئیدی توسعه یافته است. این مطالعات، به روش DEM

^۸ X-Ray Computed Tomography

^۹ Particle-Based

^{۱۰} Discrete Element Method

^{۱۱} Pressure Filtration

^{۱۲} Centrifuge Casting

^{۱۳} Stability

^۱ Zeta Potential

^۲ Ex-Situ

^۳ In-Situ

^۴ Profilometry

^۵ Cryogenic SEM

^۶ Wet Deposit

^۷ Frozen State

که به تشکیل لایه نشست یکنواخت و ضخیم منجر می‌شود. این پژوهش، در مقایسه با پژوهش‌های مشابه، این مزیت را دارد که بررسی سه‌بعدی را با در نظر گرفتن امکان تماس ذرات با یکدیگر انجام داده است. DEM روشی قدرتمند در مطالعه توپولوژی سیستم‌های با اجزای گسسته است و از این رو برای مطالعه ساختار و ریخت‌شناسی لایه نشست در فرایند لایه‌نشانی الکتروفوریتیک مناسب است.

۲- مدل و روش محاسباتی

در این پژوهش، سوسپانسیون‌هایی از ذرات کروی و با توزیع اندازه یکنواخت (تک‌توزیعی)^{۱۲} تحت یک میدان الکتریکی ثابت مطالعه شدند. به ذرات این سوسپانسیون‌ها مختصات اولیه و توزیع سرعت اولیه اختصاص داده شد و سپس معادله حرکت به صورت عددی برای هر ذره حل شد و مختصات جدید ذره در هر گام زمانی تعیین شد. شبیه‌سازی‌ها با استفاده از بسته محاسباتی نرم‌افزار لمپس^{۱۳} (LAMMPS) انجام شدند. در ادامه، بخش‌های گوناگون مدل مورد استفاده توضیح داده می‌شوند.

۲-۱- نیروهای بین‌ذره‌ای

نیروهای بین‌ذره‌ای به دو دسته تماسی^{۱۴} و غیرتماسی^{۱۵} تقسیم‌بندی می‌شوند.

۲-۱-۱- نیروهای تماسی

در این پژوهش، نیرویی که دو ذره در هنگام تماس به یکدیگر وارد می‌کنند، بر مبنای مدل مکانیکی شامل فنر - ضربه‌گیر^{۱۶} و لغزنده اصطکاکی^{۱۷} [۲۳-۲۵] محاسبه شد که شامل نیروهای تماسی نرمال و مماسی است. این مدل برای برخورد و تماس ذرات ویسکوالاستیک مناسب است. نیروی تماسی کل $\vec{F}_C$ ، در برخورد دو ذره حاصل جمع برداری $\vec{F}_n$ ،

برهم‌کنش‌های دوربرد^۱، تماس بین ذرات و تأثیرات سیال را در مدل وارد کرده‌اند تا تأثیرات پارامترهایی چون نرخ فیلتراسیون و پتانسیل زتای ذرات در ساختار، فشردگی، تشکیل عیوب و انعقاد^۲ ذرات را شناسایی کنند. کوردلایر^۳ و گریل^۴ [۱۹] از مدل DEM مشابهی برای شبیه‌سازی دوبعدی فرایند EPD ذرات ZrO_2 و تعیین اثر کسر سطحی ذرات، دانسیته جریان، غلظت الکترولیت و pH اولیه در ساختار فشردگی لایه نشست استفاده کرده‌اند. پارک^۵ و سانتیلیان^۶ [۲۰] نیز از مدلی ذره‌ای با در نظر گرفتن تأثیرات الکتروفورز^۷ و دی‌الکتروفورز^۸، برهم‌کنش وان‌دروالسی و اثر دیواره و نیروی براونی^۹ برای بررسی اثر میدان در فرایند EPD استفاده کرده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که چگونه افزایش قدرت میدان الکتریکی آرایش ذرات در لایه‌های اولیه را از آرایش منظم به آرایش نامنظم با عیوب خطی تغییر می‌دهد. شبیه‌سازی نیمه‌تجربی مبتنی بر ذره دیگری نیز اخیراً برای مطالعه فرایند EPD انجام شده است که، در آن، اثر دو پارامتر طول دبای^{۱۰} (مربوط به سوسپانسیون) و قدرت میدان الکتریکی (مربوط به فرایند) بررسی شده است [۲۱]. در مدل استفاده‌شده، برهم‌کنش‌های جفتی بین‌ذره‌ای (الکترواستاتیک و وان‌دروالسی)، برهم‌کنش با دیواره، اثر میدان الکتریکی و نیز به صورت ضمنی برهم‌کنش سیال وارد شده است، درحالی‌که در مدل تعریف‌شده امکان تماس برای ذرات و نیروی تماسی^{۱۱} در نظر گرفته نشده است. نتایج این بررسی تأثیرات تغییرات پارامترها در آرایش ذرات و میزان نظم ساختاری لایه نشست را نشان می‌دهد.

در پژوهش حاضر، از مدل DEM برای مطالعه اثر پتانسیل زتا در مشخصات لایه نشست در فرایند EPD استفاده شده است. اثر پتانسیل زتا در پایداری سوسپانسیون مورد استفاده در فرایند EPD و نیز در مشخصات لایه نشست به طور تجربی پیش‌تر نیز بررسی شده است [۲۲]. این پژوهش‌ها گزارش کرده‌اند که با یک حد بهینه از پتانسیل زتا می‌توان سوسپانسیون پایداری داشت

¹⁰ Debye Length

¹¹ Contact Force

¹² Monodisperse

¹³ Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

¹⁴ Contact

¹⁵ Non-Contact

¹⁶ Spring-Dashpot Model

¹⁷ Friction Slider

¹ Long Range

² Coagulation

³ Cordelair

⁴ Greil

⁵ Park

⁶ Saintillan

⁷ Electrophoresis

⁸ Dielectrophoresis

⁹ Brownian Force

نیروی تماسی نرمال و $\vec{F}_t$ ، نیروی تماسی مماسی بین دو ذره است:

$$W_{adh} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (۴)$$

$$\frac{1}{a_{eff}} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \quad (۵)$$

که γ_1 و γ_2 به ترتیب انرژی سطحی ذرات ۱ و ۲ و γ_{12} انرژی فصل مشترکی هستند. برای دو ذره مشابه ($\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$) مقدار $\gamma_{12} = 0$ است و بنابراین مقدار کار چسبندگی 2γ خواهد بود.

برای محاسبه نیروی تماسی مماس، از قانون زیر استفاده می‌کنیم که در بسیاری از شبیه‌سازی‌ها، با موفقیت استفاده شده است [۲۷، ۳۰ و ۳۱]:

$$F_t = -\min\{-K_t\delta_t - \eta_t |\vec{v}_t|, \mu |F_n|\} \hat{t} \quad (۶)$$

در این معادله، K_t ضریب سفتی فنر مماسی، δ_t جابه‌جایی مماسی تجمعی^۸، η_t ضریب تعدیل مماسی، $\hat{t}$ بردار مماسی واحد، μ ضریب اصطکاک و F_n مؤلفه نرمال نیروی تماسی هستند.

δ_t با انتگرال زیر در طول مدت تماس محاسبه می‌شود [۲۶]:

$$\delta_t = \int_{t_0}^t \vec{v}_t(\tau) d\tau \quad (۷)$$

در این معادله، t_0 زمان شروع تماس و $\vec{v}_t$ سرعت نسبی مماسی نقطه تماس است

۲-۱-۲- نیروهای غیرتماسی

نیروی غیرتماسی بین ذرات براساس تئوری معروف DLVO^۹ [۳۲ و ۳۳] محاسبه می‌شود که مجموع برهم‌کنش الکترواستاتیک F_{ele} و برهم‌کنش وان‌دروالسی F_{vdw} است که تابعی از فاصله مرکز تا مرکز دو ذره r هستند.

$$F_{DLVO}(r) = F_{ele}(r) + F_{vdw}(r) \quad (۸)$$

$$\vec{F}_C = \vec{F}_n + \vec{F}_t \quad (۱)$$

طبق مدل فنر-ضربه‌گیر برای تماس ویسکوالاستیک، $\vec{F}_n$ شامل یک بخش نیروی الاستیک^۱ و یک بخش اتلاف^۲ (نیروی ویسکوز)^۳ است که اتلاف انرژی در رویداد تماس دو ذره را لحاظ می‌کند. برای محاسبه بخش الاستیک نیروی نرمال، از قانون غیرخطی هرتز^۴ [۲۶] استفاده می‌شود. بخش ویسکوز نیز با یک ضریب اتلاف، که همان ضریب تعدیل ضربه‌گیر است، مدل می‌شود [۲۳]. در نیروی نرمال همچنین اثر چسبندگی^۵ لحاظ می‌شود. نیروی چسبندگی نیز، که اثر برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی دو ذره در طی تماس است، در اینجا با مدل DMT^۶ [۲۴، ۲۷ و ۲۸] بیان می‌شود که برای ذرات کوچک با مدول الاستیک بزرگ تقریب خوبی به شمار می‌رود [۲۷]. بنابراین، نیروی نرمال در برخورد دو ذره از طریق معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$F_n = K_n \delta_n^2 + \eta_n v_n - 2\pi W_{adh} a_{eff} \quad (۲)$$

در این معادله، K_n ضریب سفتی فنر نرمال در مدل، δ مقدار همپوشانی^۷ یا تغییرشکل دو ذره، η_n ضریب تعدیل ضربه‌گیر، v_n مؤلفه سرعت نسبی نقطه تماس در راستای نرمال، W_{adh} کار چسبندگی انرژی سطحی مؤثر سطح دو ذره و a_{eff} شعاع مؤثر دو ذره هستند.

مقدار همپوشانی دو ذره با شعاع‌های a_1 و a_2 ، که از یکدیگر $|\vec{r}_1(t) - \vec{r}_2(t)|$ فاصله دارند، به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\delta_n(t) = (a_1 + a_2) - |\vec{r}_1(t) - \vec{r}_2(t)| \quad (۳)$$

کار چسبندگی [۲۹] و شعاع مؤثر ذرات به ترتیب با معادلات زیر بیان می‌شوند:

^۶ Derjaguin, Muller, Toporov

^۷ Overlapping

^۸ Accumulated Tangential Displacement

^۹ Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek

^۱ Elastic

^۲ Dissipating

^۳ Viscous

^۴ Nonlinear Power Hertz Law

^۵ Adhesion

نیروی وان‌دروالس به صورت یک نیروی چسبندگی در نظر گرفته می‌شود که در بخش نیروهای تماسی نیز این نیروی چسبندگی لحاظ شد [۲۷]. بدین ترتیب، نیروی وان‌دروالسی، که بین ذرات اعمال می‌شود، به صورت اصلاح شده زیر استفاده می‌شود:

$$F_{vdw} = \begin{cases} -2\pi W_{adh} a_{eff} & r \leq \sigma \\ -\frac{A_H}{6} \left[\frac{r(4a_1 a_2)^3}{(XY)^2} \right] & r > \sigma \end{cases} \quad (12)$$

در این معادله، A_H ثابت همکر، σ فاصله‌ای که در کمتر از آن نیروی جاذبه ثابت است و مقادیر X و Y با معادلات زیر محاسبه می‌شوند:

$$X = [r - (a_1 + a_2)]^2 + 2[r(a_1 + a_2) - (a_1 + a_2)^2] \quad (13)$$

$$Y = [r - (a_1 + a_2)]^2 + 2[r(a_1 + a_2) - (a_1 + a_2)^2] + 4a_1 a_2 \quad (14)$$

مقدار شعاع قطع $6a$ نیز برای نیروی وان‌دروالس $r_{cutoff}^{vdw} = 6a$ در نظر گرفته شد [۲۱].

۲-۲- نیروهای خارجی

در این تحقیق، برای واردکردن اثر سیال از روش ضمنی براساس تقریب دینامیک روان‌کاری سریع^۱ (FLD) [۳۵ و ۳۶] استفاده شده است که برای سیستم‌های ساده روش دقیق‌تری است و از لحاظ محاسباتی نیز هزینه‌ی کمتری دارد. این روش تمام برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی ذره (شامل نیروی درگ و نیروی براونی) را در برهم‌کنش جفتی بین ذرات اضافه می‌کند [۳۷]. شعاع قطع این برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی نیز براساس شعاع ذرات $r_{cutoff}^{solv} = 3a$ در نظر گرفته می‌شود [۲۱ و ۳۸].

برهم‌کنش بین ذرات و دیواره از نوع دانه‌ای در نظر گرفته شده است، به صورتی که وقتی ذره به الکتروود نزدیک می‌شود تمامی نیروهایی که در بخش ۲-۱-۱ معرفی شد از طرف سطح الکتروود به ذره اعمال می‌شوند. اثر میدان خارجی اعمال شده بر ذرات نیز توسط نیروی الکتریکی ثابت به صورت معادله زیر اضافه می‌شود:

نیروی الکترواستاتیک بین ذرات ناشی از بار سطحی است که در محیط حلال با سازوکارهای گوناگون ایجاد شده است و یک لایه مضاعف الکتریکی بر سطح ذرات تشکیل می‌دهد:

$$F_{ele}(r) = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0\kappa \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left(\frac{k_B T}{zq} \right)^2 \lambda_1 \lambda_2 e^{-\kappa(r-a_1-a_2)} \quad (9)$$

در این معادله، ϵ_r نفوذپذیری نسبی محیط، ϵ_0 نفوذپذیری خلأ، k_B ثابت بولتزمن، T دمای کلین، z ظرفیت یون‌های الکتروولیت (با فرض الکتروولیت متقارن)، q بار الکترون و κ پارامتر دبی-هوکل هستند. λ_1 و λ_2 عبارت‌های توابع بدون بعد پتانسیل سطحی و تابعی از پتانسیل زتای ذرات ζ هستند [۳۴]:

$$\lambda = \tanh(qz\zeta/k_B T) \quad (10)$$

κ نیز با معادله زیر بیان می‌شود:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z^2 q^2 n_0}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}} \quad (11)$$

در این معادله، n_0 غلظت حجمی یون‌ها در سوسپانسیون است که به طور تجربی می‌تواند تغییر داده شود و برای کنترل برهم‌کنش بین ذرات استفاده شود.

مقدار شعاع قطع برای نیروی الکترواستاتیک بین ذرات براساس طول دبی $(\lambda_D = \kappa^{-1})$ $r_{cutoff}^{ele} = 12\lambda_D$ [۲۱] در نظر گرفته می‌شود.

بخش دیگر برهم‌کنش‌های غیرتماسی بین ذرات از نوع جاذبه وان‌دروالسی است که در معادله ارائه شده در منابع [۱۶ و ۳۴] است، وقتی که $r \rightarrow (a_1 + a_2)$ (برای فاصله سطح به سطح صفر) مقدار نیروی وان‌دروالسی و در نتیجه مقدار نیروی DLVO به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. برای حذف این تکینگی، مقدار نیروی وان‌دروالس در فواصل نزدیک مقدار ثابتی در نظر گرفته می‌شود [۱۷]. با توجه به تئوری چسبندگی، وقتی ذرات به یکدیگر نزدیک می‌شوند و در معرض تماس قرار می‌گیرند، اثر

$7 \times 10^{-6} \text{ m}$	طول و عرض جعبه L_{xy} ، شبیه‌سازی
$25.6 \times 10^{-6} \text{ m}$	ارتفاع جعبه شبیه‌سازی، L_z
$2.62 \times 10^{-3} \text{ s}$	زمان شبیه‌سازی

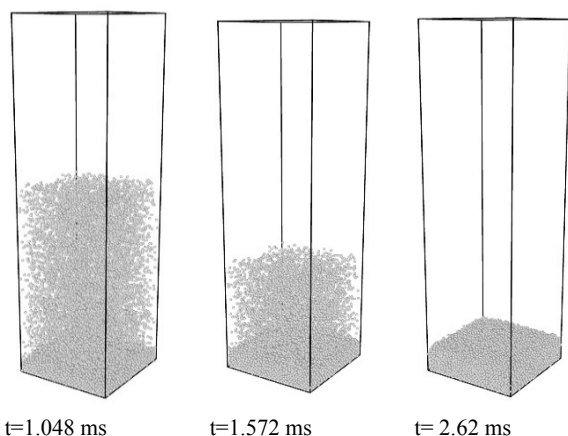
$$F_{\text{field}} = E_{\text{field}} Q \quad (۱۵)$$

در این معادله، E_{field} میدان الکتریکی در راستای محور z و Q بار سطحی ذره کلئیدی است [۳۹].

۳- نتایج و بحث

در پژوهش حاضر، فرایند EPD با تغییر پتانسیل زتای ذرات با استفاده از مدلی ذره‌ای شبیه‌سازی شده است. چهار سوسپانسیون گوناگون از ذرات کلئیدی مشابه ولی با پتانسیل‌های زتای متفاوت $\{-۵، -۲۵، -۵۰، -۱۰۰\} \text{ mV}$ بررسی شدند.

شکل ۱ تصاویر لحظه‌ای نمونه از یکی از سوسپانسیون‌ها تحت فرایند EPD را در زمان‌های گوناگون نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نشست ذرات پس از $۲/۶۲ \text{ ms}$ کامل شده است. برای بررسی اثر تغییر پتانسیل زتای ذرات در مشخصات لایه نشست حاصل شده از فرایند EPD، ابتدا ضخامت نشست برای پتانسیل‌های سطحی گوناگون محاسبه شد. برای این منظور، از تکنیکی استفاده شد که جعبه شبیه‌سازی را در راستای محور z (راستای میدان الکتریکی) به تعدادی جعبه با ارتفاع ۵۰ nm تقسیم کرد و سپس، با محاسبه تعداد ذرات در هر جعبه با روش‌های میانگین‌گیری در زمان‌های گوناگون، پروفیل دانسیته عددی ذرات^۱ در راستای z، $N(z)$ رسم شد [۴۰].



شکل ۱. تصاویر لحظه‌ای از شبیه‌سازی فرایند EPD

سوسپانسیون کلئیدی از ذرات با پتانسیل زتای ۲۵ mV در سه زمان گوناگون در طول نشست

۳-۲- پارامترهای شبیه‌سازی

در این پژوهش، سوسپانسیون حاوی ۱۵۰۰۰ ذره در یک جعبه مکعبی شبیه‌سازی شد. آرایش اولیه ذرات در سیستم با توزیع تصادفی ذرات در جعبه شبیه‌سازی و بدون ایجاد همپوشانی با یکدیگر به دست آمد. سرعت اولیه ذرات نیز مقداری مطابق با دمای محیط در نظر گرفته شد. ابعاد جعبه شبیه‌سازی براساس کسر حجمی ذرات ($\phi = 0.05$) در سوسپانسیون و تعداد ذرات محاسبه شد. شرایط مرزی در راستاهای x و y دوره‌ای قرار داده شد و دیواره $z=0$ الکتروود نشست در نظر گرفته شد. لیست تمامی پارامترهای شبیه‌سازی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. لیست پارامترهای شبیه‌سازی فرایند EPD با استفاده از

مدل دینامیک ذره‌ای برای بررسی اثر پتانسیل سطحی ذرات

$100 \times 10^{-9} \text{ m}$	شعاع، a
1050 kg/m^3	دانسیته ذرات، ρ
10^{-21} J	ثابت همکر، A_H
$\{-5, -25, -50, -100\} \text{ mV}$	پتانسیل زتا، ζ
$3.2 \times 10^8 \text{ 1/m}$	پارامتر دمای هوکل، κ
40	نفوذپذیری نسبی، ϵ_r
$C 2.3 \times 10^{-7}$	بار ذرات، Q
$5 \times 10^4 \text{ V/m}$	قدرت میدان الکتریکی، E
$10 \times 10^{-9} \text{ s}$	گام زمانی
10^{-4} Pa s	ویسکوزیته دینامیکی، μ
300 K	دما، T
2	ظرفیت یون‌ها، z
0.37 mJ/m^2	انرژی سطحی ذرات، γ
15000	تعداد ذرات، N
0.05	کسر حجمی، ϕ

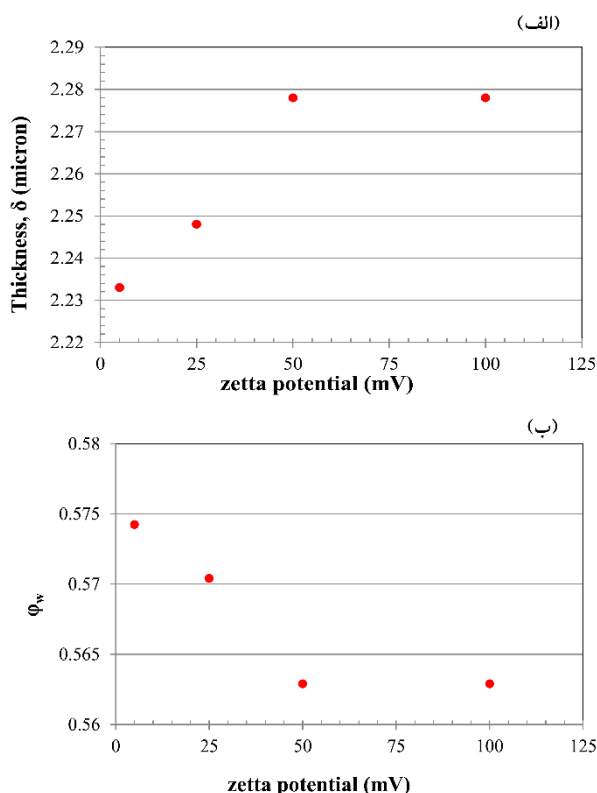
^۱ Number Density Profile

نشان می‌دهد که تغییرات پتانسیل سطحی چگونه در کسر حجمی^۱ ذرات تأثیر می‌گذارند.

کسر حجمی نهایی لایه نشست مرطوب به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\phi_w = \frac{4a^3N}{3L_{xy}\delta} \quad (15)$$

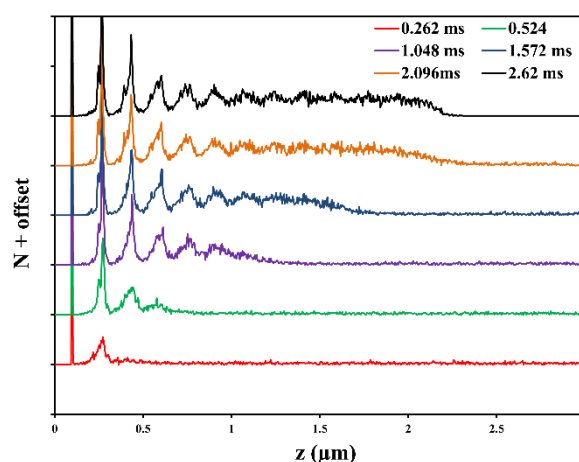
واضح است افزایش ضخامت لایه نشست با کاهش کسر حجمی ذرات در لایه در شکل ۳ (ب) مطابق است. با افزایش پتانسیل سطحی ذرات از ۵ mV به ۵۰ mV کسر فشردگی از ۰/۵۷۴ به ۰/۵۶۲ کاهش می‌یابد و برای پتانسیل سطحی ۱۰۰ mV ثابت می‌ماند.



شکل ۳. (الف) ضخامت و (ب) کسر فشردگی محاسبه شده برای لایه نشست مرطوب حاصل از سوسپانسیون ذرات با پتانسیل‌های زتای متفاوت

پتانسیل زتای ذرات یکی از پارامترهای مهم کنترل‌کننده برهم‌کنش بین ذرات است. با توجه به ثابت‌بودن سایر پارامترهای کنترل‌کننده برهم‌کنش بین ذرات از قبیل میدان الکتریکی و طول

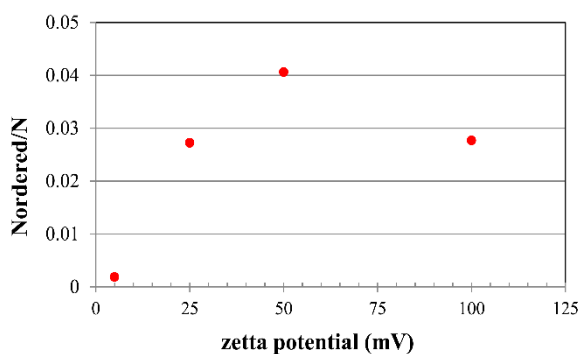
شکل ۲ نمودار نمونه $N(z)$ را برای سوسپانسیون پتانسیل زتای ۲۵ mV در زمان‌های گوناگون در طول فرایند نشست نمایش می‌دهد. هرکدام از پیک‌های این پروفیل نمایانگر تشکیل یک لایه از ذرات است. با گذشت زمان و تشکیل لایه‌های گوناگون، تعداد و شدت این پیک‌ها افزایش می‌یابد و می‌توان لبه نشست را با توجه به ارتفاعی که در آن نمودار تقریباً افقی می‌شود به دست آورد. برای تعیین ضخامت لایه نشست پس از کامل‌شدن فرایند، پروفیل $N(z)$ مربوط به لحظه پایانی در نظر گرفته و ارتفاع (z) نقطه‌ای که در آن نمودار کاملاً افقی و خط صاف می‌شود پیدا شد. خط کاملاً صاف به‌منزله بخشی از سوسپانسیون است که کاملاً از ذرات خالی شده است. برای مثال، برای نمودار شکل ۲ ضخامت ۲/۲۵۲ μm برای پروفیل مربوط به زمان ۲/۶۲ ms قابل‌شناسایی است.



شکل ۲. پروفیل دانسیته عددی ذرات، $N(z)$ ، برای سوسپانسیون ذرات با پتانسیل زتای ۲۵ mV در زمان‌های گوناگون در طول نشست

به همین صورت، ضخامت لایه نشست برای سه سوسپانسیون دیگر نیز تعیین شد. شکل ۳ تغییرات ضخامت لایه نشست، δ ، و دانسیته لایه، ϕ_w ، را با پتانسیل زتای ذرات نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳ (الف)، با افزایش پتانسیل زتای ذرات از ۵ mV به ۵۰ mV، ضخامت لایه نشست مرطوب افزایش می‌یابد و سپس با افزایش پتانسیل زتا به ۱۰۰ mV تقریباً ثابت می‌ماند. از آن‌جاکه تعداد ذرات برای همه سوسپانسیون‌ها ثابت است، محاسبه دانسیته لایه نشست مرطوب بلافاصله پس از نشست

برای شناسایی آرایش سه‌بعدی ذرات و اتم‌ها در ساختار است. به‌وسیله این آنالیز، نواحی منظم ساختار شناسایی و تعداد ذرات در این نواحی تعیین می‌شوند. نمودار شکل ۴، نسبت تعداد ذرات در نواحی منظم به نواحی نامنظم N_{ordered}/N را برای لایه نشست از ذرات با پتانسیل زتای متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش پتانسیل سطحی ذرات از 5 mV به 50 mV ، N_{ordered}/N افزایش پیدا می‌کند و با افزایش بیشتر پتانسیل به 100 mV کاهش می‌یابد. علی‌رغم این که در این شبیه‌سازی‌ها از میدان الکتریکی قوی برای لایه‌نشانی استفاده شده است، تغییر پتانسیل زتا در میزان نواحی منظم در لایه نشست تأثیرگذار است. در شکل ۵، تصاویر لایه نشست پایانی، که تنها شامل ذرات نواحی منظم است، نشان داده شده است. در این تصاویر، اختلاف تعداد ذرات منظم لایه نشست در ذرات با پتانسیل 50 mV با دیگر مقادیر پتانسیل مشهود است.



شکل ۴. کسر ذرات در نواحی منظم برحسب پتانسیل زتای ذرات در فرایند EPD

طبق نتایج شبیه‌سازی و تجربی گزارش شده، با افزایش برهم‌کنش دافعه الکترواستاتیک و پتانسیل زتای ذرات کلونیدی و با رانش ذرات به مکان‌های مرجح، جایابی ذرات در لایه نشست در مکان‌های منظم افزایش می‌یابد. به عبارتی، نیروی دافعه بین ذرات زمان کافی برای ذرات فراهم می‌سازد که در مکان‌های مرجح ترمودینامیکی قرار بگیرند که این امر به ساختار منظم منجر می‌شود. نتایج شکل ۵ در این پژوهش نشان می‌دهد که، برای این افزایش دافعه، حدی بهینه وجود دارد، به‌طوری که در پتانسیل زتای 50 mV شاهد بیشترین میزان نظم هستیم، درحالی‌که در پتانسیل زتای 100 mV ، که مقدار حدی بالایی

دبای ضخامت لایه مضاعف الکتریکی، تغییرات مشاهده شده مربوط به تغییرات پتانسیل سطحی ذرات است.

پتانسیل سطحی ذرات در سوسپانسیون با استفاده از افزودن عوامل دارای بار یعنی اسیدها و بازها (تغییر pH) و بار جذب‌شده و پلی‌الکترولیت‌ها به سوسپانسیون قابل کنترل است [۶]. پتانسیل زتای یکی از عوامل مهم در پایداری سوسپانسیون‌های مورد استفاده در فرایند EPD است. در پژوهش تجربی انجام شده درباره اثر pH (با تغییر پتانسیل سطحی ذرات) در فرایند EPD ذرات زیرکونیا پایدارشده با ایترا [۴۱]، پایداری سوسپانسیون اولیه نیز در نظر گرفته شده است. با افزایش پتانسیل سطحی ذرات و دافعه الکترواستاتیک بیشتر بین آن‌ها، پایداری سوسپانسیون افزایش می‌یابد. این بدان معنا است که انعقاد^۱ ذرات و تشکیل کلاسترها^۲ درون سوسپانسیون کاهش و تشکیل ساختارهای با فشردگی بالاتر در لایه نشست افزایش می‌یابد [۴۲]. در پژوهش حاضر، ساختار سوسپانسیون اولیه کاملاً پایدار در نظر گرفته شده و لایه‌نشانی در زمان کوتاه انجام شده است. در نتیجه، امکان انعقاد و به‌هم‌چسبندگی ذرات قبل از نشست و درون سوسپانسیون وجود ندارد. بنابراین، مشاهده می‌شود، در پتانسیل‌های سطحی پایین‌تر و دافعه الکترواستاتیک کمتر بین ذرات، لایه نشست حاصل شده متراکم‌تر است و در نتیجه ضخامت لایه نیز کمتر خواهد بود. اثر پتانسیل زتای بررسی شده، در پژوهش حاضر، مشابه افزایش ضخامت لایه مضاعف الکتریکی است که در شبیه‌سازی مشابهی از فرایند EPD [۲۱] انجام شده است. گزارش شده است که در مقادیر پایین‌تر ضخامت لایه مضاعف الکتریکی، به دلیل دافعه کمتر بین ذرات کلونیدی، ذرات می‌توانند در آرایش‌های متراکم‌تری قرار بگیرند [۲۱]. نتایج پژوهش حاضر نیز وابستگی فشردگی ساختار با نحوه برهم‌کنش بین ذرات را تأیید می‌کند.

قدم بعدی، در این پژوهش، بررسی اثر پتانسیل زتای ذرات در میزان نظم ساختاری لایه نشست است. برای بررسی ساختار ذرات در لایه نشست و تعیین نواحی منظم و نامنظم در لایه نشست، بایستی ساختار موضعی در اطراف هر ذره تعیین شود. برای این منظور، از آنالیز همسایه‌های مشترک (CNA) استفاده می‌شود [۴۳-۴۵]. روش مذکور یکی از روش‌های رایج

² Clusters

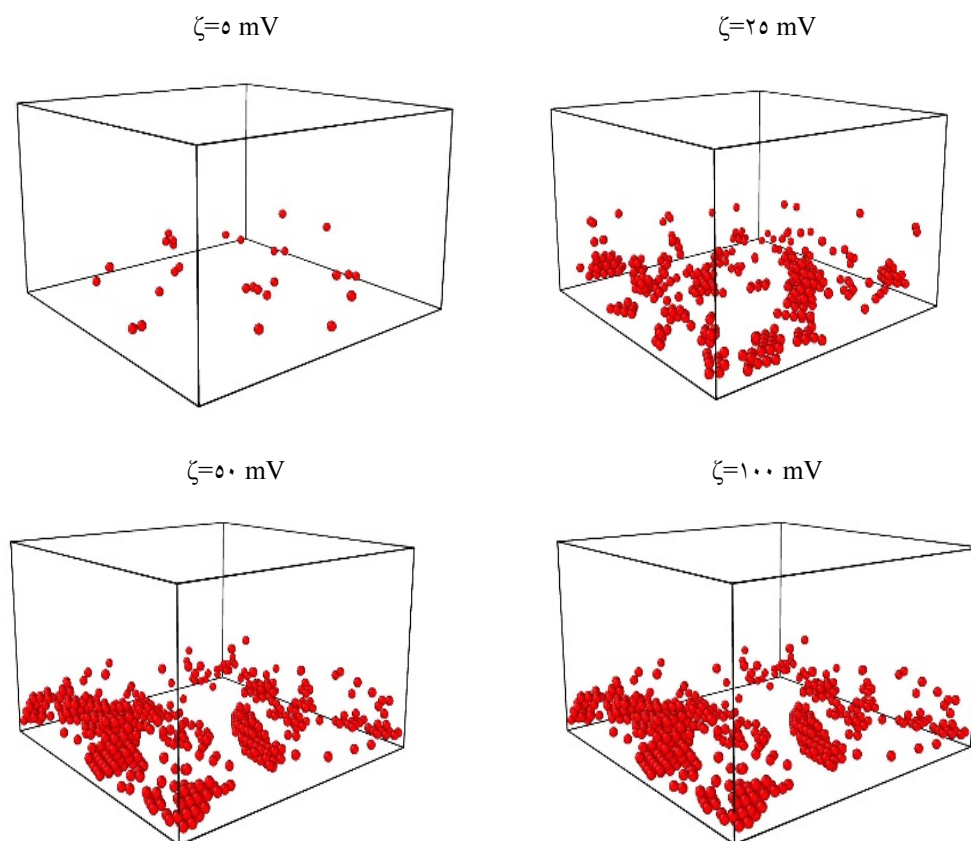
¹ Coagulation

دیده می‌شود این است که تغییر پتانسیل زتای ذرات در دانه‌بندی ساختار تأثیرگذار است. برای آنالیز کمی ساختار در لایه اول، هیستوگرام شکل ۷ براساس تعداد کلی ذرات حاضر در هر نوع دانه و نیز مرز بین دانه‌ها رسم شده است. هیستوگرام شکل ۷ توزیع دانه‌های چهارطرفه^۱، شش‌طرفه^۲ و نیز مرزدانه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج این دیاگرام می‌تواند نحوه تغییرات نمودار شکل ۵ را نیز توضیح دهد. طبق این هیستوگرام و تصاویر شکل ۶، در مقدار پتانسیل زتای ۵ mV تعداد ذرات دانه‌های چهارطرفه و شش‌طرفه از تعداد ذرات حاضر در نواحی مرزی به‌وضوح بسیار کمتر است، به‌طوری که تفکیک دانه‌ها دشوار است.

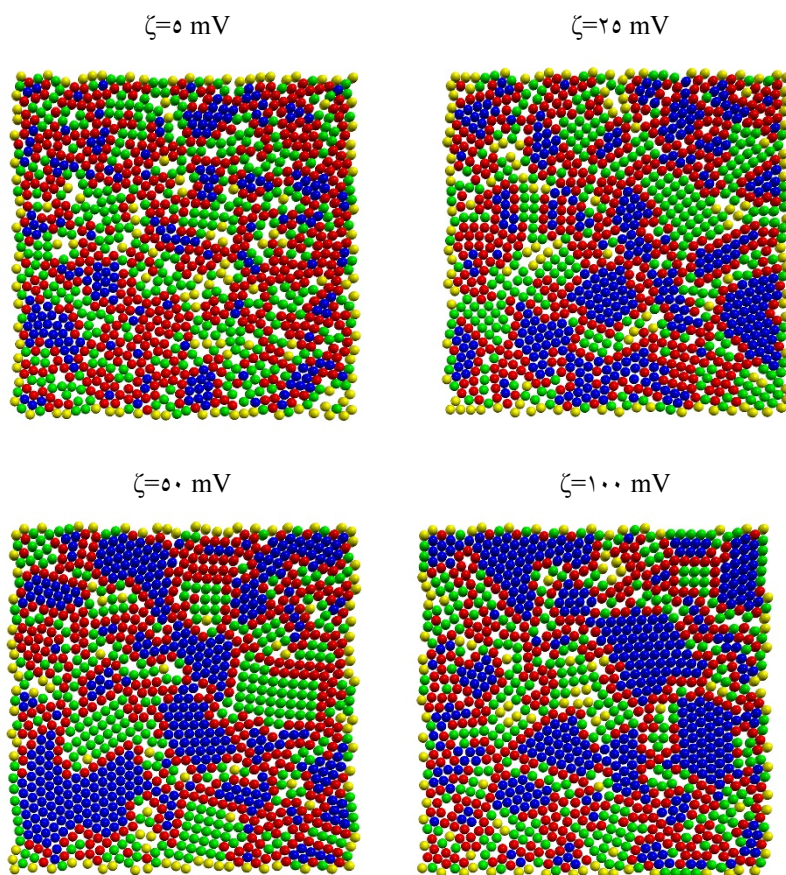
در مقدار پتانسیل زتای ۲۵ mV، تعداد ذرات در مرزها کاهش یافته است، ولی دانه‌های چهارطرفه و شش‌طرفه با اندازه‌های نسبتاً کوچکی (شکل ۶) دیده می‌شوند. در مقدار پتانسیل زتای ۵۰ mV، که در شکل ۵ بیشترین میزان نظم را نشان می‌دهد، مرزدانه‌ها نسبتاً باریک شده‌اند و دانه‌های چهارتایی و شش‌تایی با اندازه نسبتاً بزرگی قابل‌شناسایی هستند.

محسوب می‌شود، این نظم مجدداً کاهش یافته است. مقدار بالای پتانسیل زتا مانع از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر می‌شود و جایابی ذرات را دشوار می‌سازد.

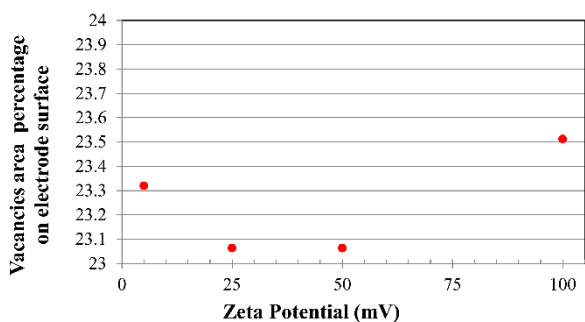
طبق نتایج تجربی [۴۴] و نیز شبیه‌سازی فرایند EPD [۲۱]، آرایش ذرات در سطح الکترود نیز در تعیین میزان نشست در لایه‌های بعدی تأثیرگذار است. بنابراین، در این پژوهش نیز، تک‌لایه ذرات در فصل مشترک لایه نشست/الکترود بررسی شد. شکل ۶ آرایش ذرات در سطح الکترود را برای چهار مقدار متفاوت پتانسیل زتای ذرات نشان می‌دهد. ذرات در این لایه، بر طبق عدد همسایگی دوبعدی (تعداد همسایه‌ها در دو بعد)، به دامنه‌های مشخصی قابل تفکیک هستند. دامنه‌های با ذرات آبی‌رنگ و سبزرنگ شامل ذرات با عدد همسایگی به‌ترتیب ۶ و ۴ هستند. دامنه‌های قرمز رنگ با ذرات با عدد همسایگی ۵ مرز بین دامنه‌های ذکر شده در قبل هستند. همان‌طور که دیده می‌شود، آرایش ذرات در لایه اول به آرایش ساختار پلی‌کریستالی شباهت دارد که شامل دانه‌های (دامنه‌های) با نوع و اندازه متفاوت هستند. آنچه از تصاویر شکل ۶ به‌وضوح



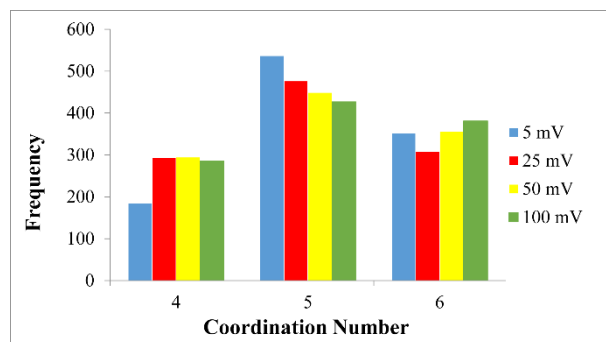
شکل ۵. تصاویر پرسپکتیو از جعبه شبیه‌سازی که تنها دامنه‌های منظم را در لایه نشست نهایی برای پتانسیل‌های زتای گوناگون نمایش می‌دهد



شکل ۶. آرایش ذرات در سطح الکتروود برای مقادیر گوناگون پتانسیل زتا، که در آن، ذرات براساس عدد همسایگی در دو بعد رنگ‌آمیزی شده‌اند (آبی: عدد همسایگی ۶، قرمز: عدد همسایگی ۵، سبز: عدد همسایگی ۴ و زرد: عدد همسایگی کمتر از ۴)



شکل ۸. درصد مساحت جاهای خالی بر سطح الکتروود برای ذرات با پتانسیل زتای متفاوت



شکل ۷. توزیع عدد همسایگی ذرات بر سطح الکتروود (لایه اول نشست) برای مقادیر متفاوت پتانسیل زتای ذرات نشست داده شده

طبق این نمودار برای مقدار پتانسیل زتای ۱۰۰ mV بیشترین درصد جاهای خالی مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد افزایش پتانسیل زتا در ابتدا باعث کاهش درصد فضای خالی در سطح الکتروود می‌شود که این امر در پی آرایش منظم‌تر ذرات در سطح الکتروود رخ می‌دهد. اما در ادامه پتانسیل زتای بیشتر به معنی دشواری قرار گرفتن ذرات در فواصل نزدیک‌تر است که باعث افزایش میزان فضای خالی در سطح الکتروود می‌شود.

با دقت در هیستوگرام شکل ۷ دیده می‌شود که توزیع دانه‌ها و ذرات در مرزدانه‌ها برای مقادیر پتانسیل زتای ۵۰ mV و ۱۰۰ mV تقریباً مشابه است، در صورتی‌که، با توجه به شکل ۵، مقدار نظم ذرات در لایه نشست برای پتانسیل زتای ۱۰۰ mV کمتر از این مقدار در پتانسیل زتای ۵۰ mV است. دلیل این تفاوت را می‌توان در تغییرات درصد فضاهای خالی بر سطح الکتروود در شکل ۸ جست‌وجو کرد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فرایند لایه‌نشانی الکتروفوریتیک ذرات با پتانسیل‌های زتای متفاوت با استفاده از نوعی مدل دینامیک ذره‌ای، که برهم‌کنش بین ذرات مجزا را مدل می‌کند، بررسی شد. چهار سوسپانسیون گوناگون از ذرات کلئیدی مشابه، ولی با پتانسیل‌های زتای متفاوت $\{ -5, -25, -50, -100 \}$ mV، با کسر حجمی ۰/۰۵، تحت میدان الکتریکی ثابت قرار گرفت و لایه نشست به‌دست‌آمده بررسی شد. از آنجایی که خواص و نحوه نشست ذرات مستقیماً با نحوه برهم‌کنش بین ذرات ارتباط دارد، با تغییر پتانسیل زتا، تغییراتی در ضخامت لایه نشست و ساختار چینش ذرات در لایه نشست مشاهده شد. با افزایش پتانسیل زتای ذرات از ۵ mV به ۵۰ mV، ضخامت لایه نشست مرطوب افزایش یافت و سپس، با افزایش پتانسیل سطحی به ۱۰۰ mV، تقریباً ثابت ماند. بررسی‌های ساختاری نشان داد که لایه نشست با ذرات ۵۰ mV بیشترین میزان نظم را دارند که این امر به‌واسطه افزایش برهم‌کنش دافعه الکترواستاتیک رخ می‌دهد و باعث جابجایی ذرات در مکان‌های منظم در لایه نشست می‌شود. اما مقدار بالای پتانسیل زتا در پتانسیل زتای ۱۰۰ mV مانع از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر می‌شود و جابجایی ذرات را دشوار می‌سازد. آرایش ذرات در سطح الکتروود نیز برای پتانسیل زتای ۵۰ mV در مقایسه با سایر پتانسیل‌ها نظم بیشتری دارد. دافعه بین ذرات احتمال قرارگیری ذرات در ساختارهای منظم‌تر را افزایش می‌دهد، اما برای پتانسیل زتای ۵۰ mV، در مقایسه با ۱۰۰ mV، ساختار منظم‌تر و وجود عیوب (جاهای خالی) کمتر در سطح الکتروود به نظم بیشتر در تشکیل لایه‌های بعدی منجر می‌شود.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه مواد و انرژی به‌دلیل همکاری و در اختیار قرار دادن رایانه‌های محاسباتی کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- Atiq Ur Rehman, M., Chen, Q., Braem, A., Shaffer, M. S. P., Boccaccini, A. R., "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes: Recent progress and remaining challenges", *International Materials Reviews*, Vol. 66, No. 8, (2020), 533-562. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1831299>
- Chavez-Valdez, A., Shaffer, M. S. P., Boccaccini, A. R., "Applications of graphene electrophoretic deposition: A review", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, No. 6, (2013), 1502-1515. <https://doi.org/10.1021/jp3064917>
- Boccaccini, A. R., Keim, S., Ma, R., Li, Y., Zhitomirsky, I., "Electrophoretic deposition of biomaterials", *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 7, No. (suppl_5), (2010), S581-S613. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0156.focus>
- Sikkema, R., Baker, K., Zhitomirsky, I., "Electrophoretic deposition of polymers and proteins for biomedical applications", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 284, (2020), 102272. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102272>
- Besra L., Liu, M., "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)", *Progress in Materials Science*, Vol. 52, No. 1, (2007), 1-61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>
- Ghashghaie, S., Marzbanrad, E., Raissi, B., Zamani, C., Riahifar, R., "Effect of low frequency electric field parameters on chain formation of ZnO nanoparticles for gas sensing applications", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, No. 6, (2012), 1843-1850. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05133.x>
- Fatissin, M., Domingos, R. F., Wilkinson, K. J., Tufenkji, N., "Deposition of TiO₂ nanoparticles onto silica measured using a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring", *Langmuir*, Vol. 25, No. 11, (2009), 6062-6069. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la804091h>
- Dor, S., Rühle, S., Ofir, A., Adler, M., Grinis, L., Zaban, A., "The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticle agglomerates", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 342, No. 1-3, (2009), 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.009>
- Escribano, J. A., Gonzalo-Juan, I., Sanchez-Herencia, A. J., Ferrari, B., "AFM characterization of the nanoparticles arrangement by electrophoretic deposition", *Key Engineering Materials*, Vol. 507, (2012), 61-66. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.507.61>
- Cerbelaud, M., Videcoq, A., Abélard, P., Pagnoux, C., Rossignol, F., Ferrando, R., "Self-assembly of oppositely charged particles in dilute ceramic suspensions: Predictive role of simulations", *Soft Matter*, Vol. 6, No. 2, (2010), 370-382. <https://doi.org/10.1039/B908671D>
- Barrett, D. J., Linley, M. D., Best, S. M., Cameron, R. E., "Fabrication of free standing collagen membranes by pulsed-electrophoretic deposition", *Biofabrication*, Vol. 11, No. 4, (2019), 045017. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1758-5090/ab331d/meta>
- Moritz K., Moritz, T., "ZrO₂ ceramics with aligned pore structure by EPD and their characterisation by X-ray computed tomography", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 5, (2010), 1203-1209. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.05.034>
- Pascall, A. J., Sullivan, K. T., Kuntz, J. D., "Morphology of electrophoretically deposited films on electrode strips", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, No. 6, (2013), 1702-1707. <http://doi.org/10.1021/jp306447n>
- Keller, F., Nirschl, H., Dörfler, W., Woldt, E., "Efficient numerical simulation and optimization in electrophoretic deposition processes", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, No. 9, (2015), 2619-2630. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2015.02.031>
- Hong, C. W., "New concept for simulating particle packing in colloidal forming processes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 10, (1997), 2517-2524. <http://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1997.TB03153.X>
- Hong, C. W., "From long-range interaction to solid-body contact between colloidal surfaces during forming", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, No. 14, (1998), 2159-2167. [http://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00115-0](http://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00115-0)
- Dodange, S., Riahifar, R., Raissi, B., Yaghmaee, M. S., Alhaji, A., "Heterocoagulation simulation of nano alumina and silica particle
- Obregón, S., Amor, G., Vázquez, A., "Electrophoretic deposition of photocatalytic materials", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 269, (2019), 236-255. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.003>

- Vol. 43, No. 1-4, (1993), 30-59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
33. Verwey, E. J. W., "Theory of the stability of lyophobic colloids", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 51, No. 3, (1947), 631-636. <https://doi.org/10.1021/j150453a001>
 34. Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., *Particle Deposition and Aggregation*, edited by Williams, R. A., Elsevier, (1995). <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7024-1.X5000-6>
 35. Kumar, A., Higdon, J. J. L., "Origins of the anomalous stress behavior in charged colloidal suspensions under shear", *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, Vol. 82, No. 5, (2010), 051401. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.051401>
 36. Ball, R. C., Melrose, J. R., "A simulation technique for many spheres in quasi-static motion under frame-invariant pair drag and Brownian forces", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol. 247, No. 1-4, (1997), 444-472. [http://doi.org/10.1016/S0378-4371\(97\)00412-3](http://doi.org/10.1016/S0378-4371(97)00412-3)
 37. Bolintineanu, D. S., Grest, G. S., Lechman, J. B., Pierce, F., Plimpton, S. J., Schunk, P. R., "Particle dynamics modeling methods for colloid suspensions", *Computational Particle Mechanics*, Vol. 1, No. 3, (2014), 321-356. <http://doi.org/10.1007/s40571-014-0007-6>
 38. Bybee, M. D., *Hydrodynamic Simulations of Colloidal Gels: Microstructure, Dynamics, and Rheology*, University of Illinois at Urbana-Champaign, (2009). <https://www.proquest.com/openview/9325a8339f3611daa5f10258be49dbda/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750>
 39. Giera, B., Zepeda-Ruiz, L. A., Pascall, A. J., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Weisgraber, T. H., "Mesoscale particle-based model of electrophoresis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 11, (2015), D3030-D3035. <http://doi.org/10.1149/2.0161511jes>
 40. Plimpton, S., "LAMMPS documentation". Available at: <https://docs.lammps.org/Manual.html>
 41. Xu, H., Shapiro, I. P., Xiao, P., "The influence of pH on particle packing in YSZ coatings electrophoretically deposited from a non-aqueous suspension", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 5, (2010), 1105-1114. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.07.021>
 42. Krüger, H. G., Knote, A., Schindler, U., Kern, H., Boccaccini, A. R., "Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 3, (2004), 839-844. <http://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000012912.96350.d2>
 43. Faken D., Jónsson, H., "Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics", *Computational Materials Science*, Vol. 2, No. 2, (1994), 279-286. [http://doi.org/10.1016/0927-0256\(94\)90109-0](http://doi.org/10.1016/0927-0256(94)90109-0)
 44. Trau, M., Seville, D. A., Aksay, I. A., "Field-induced layering of colloidal crystals", *Science*, Vol. 272, No. 5262, (1996), 706-709. <http://doi.org/10.1126/SCIENCE.272.5262.706>
 45. Honeycutt J. D., Andersen, H. C., "Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, No. 19, (1987), 4950-4963. <https://doi.org/10.1021/j100303a014>
 - dispersion using discrete element method", *International Journal of Materials Research*, Vol. 113, No. 4, (2022), 259-270. <http://doi.org/10.1515/IJMR-2020-8123>
 19. Cordelair J., Greil, P., "Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 3, (2004), 1017-1021. <http://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000012935.48724.7f>
 20. Park, J. S., Saintillanb, D., "Direct numerical simulations of electrophoretic deposition of charged colloidal suspensions", *Key Engineering Materials*, Vol. 507, (2012), 47-51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.507.47>
 21. Giera, B., Zepeda-Ruiz, L. A., Pascall, A. J., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Weisgraber, T. H., "Mesoscale particle-based model of electrophoresis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 11, (2015), D3030-D3035. <http://doi.org/10.1149/2.0161511jes>
 22. Ma, J., Cheng, W., "Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition", *Materials Letters*, Vol. 56, No. 5, (2002), 721-727. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00602-X](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00602-X)
 23. Flores P., Lankarani, H. M., *Contact Force Models for Multibody Dynamics*, 1st edition, Springer International Publishing, (2016). <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-30897-5>
 24. Thornton, C., *Granular Dynamics, Contact Mechanics and Particle System Simulations: A DEM Study*, Springer International Publishing, (2015). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18711-2>
 25. Cundall, P. A., Strack, O. D. L., "A discrete numerical model for granular assemblies", *Géotechnique*, Vol. 29, No. 1, (1979), 47-65. <https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47>
 26. Hertz, H., "Über die Berührung fester elastischer Körper", *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, Vol. 92, (1881), 156-171. <https://www.degruyter.com/journal/key/crll/html?lang=de>
 27. Marshall, J. S., Li, S., *Adhesive Particle Flow: A Discrete-Element Approach*, Cambridge University Press, (2012). <https://www.cambridge.org/ir/universitypress/subjects/engineering/thermal-fluids-engineering/adhesive-particle-flow-discrete-element-approach?format=HB>
 28. Derjaguin, B. V., Muller, V. M., Toporov, Y. P., "Effect of contact deformations on the adhesion of particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 53, No. 2, (1975), 314-326. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1)
 29. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd Edition, Elsevier, (2011). <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05119-0>
 30. Ringl C., Urbassek, H. M., "A LAMMPS implementation of granular mechanics: Inclusion of adhesive and microscopic friction forces", *Computer Physics Communications*, Vol. 183, No. 4, (2012), 986-992. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.01.004>
 31. Thorsten, P., Schwager, T., *Computational Granular Dynamics*, Springer Berlin, Heidelberg, (2005). <https://doi.org/10.1007/3-540-27720-X>
 32. Derjaguin, B., Landau, L., "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", *Progress in Surface Science*,

CONTENTS

The Effect of Bioactive Glass Synthesis Method on the Flowability and Structural Stability of the Injectable Pastes Prepared from It Shokoufeh Borhan, Javad Esmaeilzadeh	1-15
Pseudocapacitive Performance of Binder-Free Nickel Hydroxide Electrode Prepared by Layer-by-Layer Chemical Deposition on Nickel Foam Mahdi Kazazi, Javad Rahimi Junaqani, Mehdi Delshad Chermahini	17-28
Microstructural and Magnetic Properties of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ Magnetic Nanoparticles Prepared through the Reduction Diffusion Process Ghader Ahmadpour, Farzad Nasirpouri, Mohammad Javad Eshraghi, Alexey Ognev, Alexander Samardak	29-42
Effect of Brushing Direction and Annealing on the Microstructure and Bonding Strength of AA6061 Aluminum Alloy Processed by Accumulative Roll-Bonding Bahman Mirzakhani, Alireza Khojasteh Abbasi, Saeed Shabestari	43-56
Effect of WC Addition on the Wear Resistance of Mullite-WC Composites Sintered by Spark Plasma Sintering Hosein Rajaei, Milad Bahamirian, Iman Mobasherpour, Mohammad Zakeri, Mohammad Farvizi	57-69
Simulation of Electrophoretic Deposition of Ceramic Nanoparticles Using a Modified Particle-Based Model: Considering the Effect of the Surface Potential of Particles Setare Dodange, Reza Riahifar, Babak Raeisi, Maziar Sahba Yaghmaee, Amir Alhaji	71-86

Journal of Advanced Materials and Technologies

DIRECTOR-IN-CHARGE

H. Omidvar

Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

EDITOR-IN-CHIEF

S. Hesaraki

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EXECUTIVE MANAGER

A.R. Kolahi

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL BOARD

M. R. Akbarpour Arbatan, University of Maragheh, Maragheh, Iran

N. Nezafati, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. A. Behnamghader, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran,

M. R. Nourani, Baqiyatallah Medical Sciences University, Tehran, Iran

S. Hesaraki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

M. Pazouki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

S. F. Kashani Bozorg, University of Tehran, Tehran, Iran

M. Soltanieh, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

M. Kazeminezhad, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

E. Taheri Nassaj, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

S. Manafi, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

A. Tcharkhtchi, ENSAM, Paris, France

M. Moradi Alborzi, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. Zamanian, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL ADVISORY BOARD

F. S. Torknik

JOURNAL STAFF

M. Fouladian

LANGUAGE EDITOR

M. Safari, Z. Khormaei, M. Sabzevari

PAGE MAKER

F. Hajizadeh

EXECUTIVE TEAM

V. H. Bazzaz, E. Pouladi, R. Chaloui

DISCLAIMER

The publication of articles in *Journal of Advanced Materials and Technologies* does not imply that the editorial board, reviewers, or the publisher accept, approve, or endorse the data and conclusions of authors.

Journal of Advanced Materials and Technologies (ISSN 2783-0810) (e-ISSN 2783-0829)

Website: www.jamt.ir, E-mails: office@jamt.ir, office@jem.ir

Tel: (+9826)36280040-49 (Ext. 381), Fax: (+9826)36201888

Materials and Energy Research Center (MERC)

- The Effect of Bioactive Glass Synthesis Method on the Flowability and Structural Stability of the Injectable Pastes Prepared from It** 1-15
Shokoufeh Borhan, Javad Esmailzadeh
- Pseudocapacitive Performance of Binder-Free Nickel Hydroxide Electrode Prepared by Layer-by-Layer Chemical Deposition on Nickel Foam** 17-28
Mahdi Kazazi, Javad Rahimi Junaqani, Mehdi Delshad Chermahini
- Microstructural and Magnetic Properties of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ Magnetic Nanoparticles Prepared through the Reduction Diffusion Process** 29-42
Ghader Ahmadpour, Farzad Nasirpour, Mohammad Javad Eshraghi, Alexey Ognev, Alexander Samardak
- Effect of Brushing Direction and Annealing on the Microstructure and Bonding Strength of AA6061 Aluminum Alloy Processed by Accumulative Roll-Bonding** 43-56
Bahman Mirzakhani, Alireza Khojasteh Abbasi, Saeed Shabestari
- Effect of WC Addition on the Wear Resistance of Mullite-WC Composites Sintered by Spark Plasma Sintering** 57-69
Hosein Rajaei, Milad Bahamirian, Iman Mobasherpour, Mohammad Zakeri, Mohammad Farvizi
- Simulation of Electrophoretic Deposition of Ceramic Nanoparticles Using a Modified Particle-Based Model: Considering the Effect of the Surface Potential of Particles** 71-86
Setare Dodange, Reza Riahiyar, Babak Raeisi, Maziar Sahba Yaghmaee, Amir Alhaji