

## تولید و ارزیابی پودر کامپوزیتی نانوساختار $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ در فرایند پاشش پلاسمایی

احسان صدری\*، فخرالدین اشرفی زاده و مظاهر رمضانی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۰۴/۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۱۰/۲۷)

چکیده -

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  ( ) %

واژگان کلیدی:  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag}$

### Production and characterization of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ nanostructured composite powders in plasma spraying process

E. Sadri, F. Ashrafizadeh and M. Ramazani

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology,

**Abstract:** In plasma sprayed nanostructured composite coatings with ceramic matrix, the feedstock must consist of nanoparticles of appropriate specifications. In this research, the procedure for production of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  agglomerated nanostructured composite powder to produce composite coatings has been investigated. Nanopowders of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  with 0, 2, 5, and 10 volume percentages of silver were dispersed to obtain a homogeneous aqueous dispersion appropriate for spray drying process. In the second stage,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  composite powders were produced by agglomeration process. The nanostructured composite powders were, then, used in the atmospheric plasma spray (APS) process to deposit a series of composite coatings for evaluation. The composite powders, with a granulated morphology, had uniform distribution of silver in a ceramic matrix and the coatings were composed of nanoparticles and particles of nano-sized crystallites. Experimental results indicated that presence of nanoparticle

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: [ehsansadri1@yahoo.com](mailto:ehsansadri1@yahoo.com)

*zones within the microstructure led to non-uniform porosities formed between splats and these zones. Furthermore, use of nanopowders in the feedstock caused a reduction in lamellae thickness of plasma sprayed coatings.*

**Keywords:** *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag, Composite powder, Spray drying, Nanostructure, Plasma spraying.*

## ۱- مقدمه

داشته باشد، باید از ماده روانکار با قابلیت روانکاری در گستره وسیع دمایی در یک ساختار کامپوزیتی سخت استفاده کرد [۳ و ۴].

پوشش‌های کامپوزیتی پاشش حرارتی عموماً دارای فاز زمینه و تقویت‌کننده بوده که زمینه می‌تواند فلزی، آلیاژی (آلیاژهای نیکل) یا سرامیکی (آلومینا و زیرکونیا) باشد. تقویت‌کننده به سه شکل ویسکر (مانند SiC و Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)، الیاف (مانند W و B) و ذره (مانند SiC و TiC) به فاز زمینه اضافه می‌شود. در هر سه نوع کامپوزیت مذکور، توزیع فاز تقویت‌کننده باید به صورت کاملاً یکنواخت باشد و در واقع میزان یکنواختی توزیع ذرات تقویت‌کننده در پوشش کامپوزیتی معیاری از کیفیت پوشش است. پوشش‌های کامپوزیتی پاشش حرارتی را تا به حال با سه روش اصلی تولید کرده‌اند.

- روش اول: مخلوط‌کردن پودر زمینه و تقویت‌کننده و پاشش حرارتی پودر مخلوطی<sup>۳</sup> بر زیرلایه (۱۹۸۷)،
- روش دوم: استفاده همزمان از دو سیستم پاشش حرارتی برای ذرات زمینه و تقویت‌کننده (۱۹۹۱)، و
- روش سوم: تولید پودر کامپوزیتی آگلومره‌شده به روش خشک‌کردن پاششی<sup>۴</sup> (۱۹۹۶) [۵].

در روش اول، پوشش کاملاً ناهمگن به دست می‌آید و این به علت مخلوط نشدن کامل ذرات زمینه و تقویت‌کننده با هم (متفاوت بودن مورفولوژی و وزن مخصوص آن‌ها) و رفتار متفاوت ذرات زمینه و تقویت‌کننده در جریان پلاسما (به علت متفاوت بودن خواص فیزیکی آن‌ها) است. روش دوم به دلیل نیاز همزمان به دو سیستم پاشش حرارتی زیاد توسعه نیافته است. روش سوم (آگلومراسیون پودر کامپوزیتی) به دلیل همگنی نسبی ساختار و توزیع مناسب تقویت‌کننده در زمینه مورد استقبال محققان قرار گرفته است. در مواد نانو ساختار، خواص فیزیکی و مکانیکی با کاهش

پوشش‌های سرامیکی اکسیدی سختی، مدول یانگ و نقطه ذوب بیشتر، چقرمگی محدودتر، هدایت حرارتی و ضریب انبساط حرارتی کمتری نسبت به فلزات دارند. از این رو در بیشتر کاربردها دارای مقاومت به سایش خراشان و سایش چسبان کمتر و بسته به ترکیب و خواصشان، مقاومت شیمیایی بالاتر، خواص ترمومکانیکی و اصطکاکی مطلوب‌تر هستند [۱]. اکسید کروم (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) یکی از مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین پوشش‌های سرامیکی اکسیدی است. مقاومت سایشی و سختی بسیار بالا، هدایت الکتریکی کم آن‌ها که منجر به کاهش نرخ خوردگی می‌شود، استحکام مکانیکی زیاد (در مقایسه با دیگر پوشش‌های سرامیکی)، مشخصات اپتیکی خوب، ضریب اصطکاک کم (نسبت به دیگر سرامیک‌های اکسیدی)، پایداری شیمیایی عالی، خواص مغناطیسی مطلوب، استحکام چسبندگی<sup>۱</sup> مطلوب به زیرلایه‌های فلزی و مقاومت اکسیداسیون زیاد در دمای بالا از خصوصیات مهم پوشش‌های اکسیدکروم است. در کل می‌توان بیان کرد که عمده کاربرد پوشش‌های Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در شرایطی است که مقاومت خوردگی به همراه مقاومت سایشی نیاز باشد [۱ و ۲].

از طرفی با توجه به نیاز روز افزون صنعت به بحث روانکاری در محیط‌های دما بالا و با توجه به اینکه روانکارهای جامد معمولی اکثراً در دماهای بالا ضریب اصطکاک پرنوسانی داشته و تحت تغییرات ساختاری و شیمیایی برگشت‌ناپذیری قرار می‌گیرند که منجر به کاهش روانکاری و تولید ذرات ساییده می‌شوند، نیاز به تحقیق در مورد پوشش‌های مقاوم به سایش خود روانکار (پوشش‌های تریبولوژیکی) با کارایی دما بالا احساس می‌شود. بنابراین برای تولید پوشش روانکاری که بتواند در گستره وسیعی از دما کارایی داشته باشد و همزمان مقاومت به سایش مطلوبی نیز

لین<sup>۷</sup> و همکاران پوشش‌های نانو ساختار آلومینا-تیتانیا را با استفاده از نانوپودرهای آگلومره شده به روش پاشش پلاسمایی تولید کردند. آن‌ها بهبود خواص سایشی و کاهش سختی پوشش نانو ساختار را نسبت به پوشش‌های معمولی مشاهده کردند [۱۱]. محققان دیگر برسختی پوشش‌های نانو ساختار و معمولی دیگر ترکیب‌ها تحقیق کرده و به این نتیجه رسیده‌اند که سختی آن‌ها تقریباً یکسان است ولی مقاومت سایشی متفاوتی دارند. این در حالی است که پوشش نانو ساختار  $YSZ^A$  هم خواص سایشی و هم سختی بیشتری نسبت به پوشش میکروساختار نشان داده است [۱۲]. بنابراین می‌توان بیان کرد که بهبود خواص سایشی پوشش‌های نانو ساختار صرفاً به دلیل سختی بیشتر آن‌ها نیست بلکه بیشتر به دلیل بهبود تافنس این پوشش‌هاست، چون در بعضی مواد سختی بیشتر و در بعضی مواد سختی کمتری نسبت به پوشش‌های معمولی حاصل شده است [۸]. توجهی که توسط آهن<sup>۹</sup> و همکاران در مورد بهتر بودن تافنس پوشش‌های نانو ساختار ارائه شده، این است که در پوشش‌های نانو ساختار، اسپلت<sup>۱۰</sup>‌ها دارای سیالیت بیشتری بوده بنابراین چسبندگی بین آن‌ها در پوشش‌های نانو ساختار بیشتر و در نتیجه استحکام بین لایه‌های<sup>۱۱</sup> آن‌ها نیز بیشتر است و تافنس بالاتری دارند [۹]. همچنین توزیع فازهای مختلف در پوشش‌های نانو ساختار نسبت به پوشش‌های معمولی بهتر است. تفاوت‌های ذکر شده عمده دلایل بهتر بودن خواص مکانیکی و تریبولژیکی پوشش‌های نانو ساختار بوده که باعث انجام تحقیقاتی در این موارد شده است [۸].

با توجه به مطالب فوق، در این تحقیق اکسید کروم به دلیل سختی زیاد، مقاومت به سایش خوب و پایداری حرارتی بالا به عنوان زمینه پوشش و نقره به عنوان فاز روانکار در زمینه پوشش استفاده شد. یکی از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار بر کیفیت نهایی پوشش‌های پاشش پلاسمایی خصوصیات پودر شامل مورفولوژی پودر، اندازه ذرات و چگالی آن است [۱۳ و ۱۴]. بدین منظور ابتدا در این مقاله نحوه تولید و

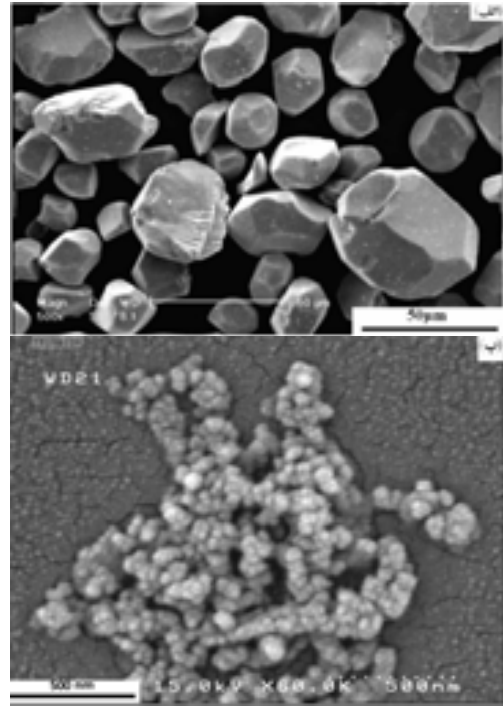
اندازه دانه به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد. برای مثال رابطه تجربی هال-پچ<sup>۵</sup>، قابلیت بهبود خواص مکانیکی مواد حین کاهش اندازه دانه را نشان می‌دهد [۶]. نانو ساختار شدن مواد، عموماً موجب بهبود چقرمگی، سختی و ضریب اصطکاک در محیط‌های متغیر (خشک و مرطوب) و عمر سایشی پوشش می‌شود [۷]. نانو ساختار در پوشش‌های سرامیکی و کامپوزیتی زمینه اکسیدی که توسط پاشش حرارتی تولید می‌شوند، به صورت مناطقی حاوی ذرات نانومتری تحقق می‌یابد [۸ و ۹]؛ با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم ذرات افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد، امکان تبادل گرمای بهتر حین پاشش پلاسمایی فراهم شده و موجب افزایش احتمال ذوب شدن ذرات می‌شود. از آن‌جا که با ذوب شدن بیشتر احتمال حضور نانوذرات در پوشش کاهش می‌یابد، شرایط پاشش پلاسمایی پوشش‌های نانو ساختار را باید تعدا چنان تغییر داد که میزان ذرات نیمه ذوب و ذوب نشده در پوشش‌های نانو ساختار بیشتر از پوشش‌های معمولی باشد [۸ و ۱۰] تا بدین طریق ذرات نیمه مذابی که حین پاشش حرارتی کاملاً منجمد نشده‌اند، به صورت نانوذرات در پوشش باقی بمانند.

چوآ<sup>۶</sup> و همکاران برای کاهش عیوب ریزساختاری پوشش‌های نانو ساختار پاشش پلاسمایی اکسید تیتانیم، که ناشی از توان کمتر پلاسمای در پوشش‌های نانو ساختار نسبت به پوشش‌های معمولی است، از ذرات میکرونی آلومینیوم در بین نانوذرات  $TiO_2$  استفاده کردند. ذرات آلومینیوم به علت نقطه ذوب کم، حین پاشش حرارتی به مرز اسپلت‌ها نفوذ کرده و درون ذرات نیمه ذوب یا ذوب نشده چسبندگی ایجاد می‌کنند و باعث کاهش تخلخل و بهبود خواص مکانیکی پوشش نانو ساختار می‌شوند. شایان توجه است که پوشش‌های نانو ساختار کامپوزیتی  $TiO_2-Al$  اگرچه تخلخل کمتر و سختی بیشتری نسبت به پوشش‌های نانو ساختار  $TiO_2$  دارند، ولی به علت استفاده از توان کمتر پلاسمای، تخلخل بیشتر و سختی کمتری نسبت به پوشش‌های معمولی  $TiO_2$  دارند [۱۰].

آسیاب‌کاری مکانیکی شد. سپس مخلوط آبی همگن مخصوص فرایند خشک‌کردن پاششی، تشکیل شده از نانوذرات  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و نقره به همراه اضافه شونده‌های دیگر مثل چسب پلی وینیل الکل<sup>۱۳</sup> و توزیع‌کننده پیروفسفات سدیم با ترکیب جدول (۱) به مدت ۴۰ ساعت در آسیاب افقی با گلوله‌های زیرکونیایی تولید شد. در ادامه مخلوط آبی در دستگاه خشک‌کن پاششی به پودر آگلومره کامپوزیتی متشکل از نانوذرات با ترکیب‌های متفاوتی از نقره (۰، ۲، ۵ و ۱۰٪ حجمی) تبدیل شد. دستگاه خشک‌کردن پاششی با هوای ورودی دمای  $180^\circ\text{C}$  و نرخ تغذیه  $50\text{ L/min}$ ، دمای محفظه خشک‌کن  $170^\circ\text{C}$  و اتمایزر دیسکی گریز از مرکز<sup>۱۴</sup> با سرعت چرخش  $10000\text{ rpm}$  و  $17000\text{ rpm}$  برای تولید پودر آگلومره تنظیم شد. در نهایت ۵ نوع پودر شامل پودرهای اکسید کروم خالص اولیه ( $\text{M-Cr}_2\text{O}_3$ )، اکسید کروم نانوساختار آگلومره ( $\text{N-Cr}_2\text{O}_3$ ) و پودرهای کامپوزیتی نانوساختار  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  (۲، ۵ و ۱۰٪ حجمی) با شرایط جدول (۲) بر زیرلایه‌های فولاد ساده کربنی AISI 1040 پاشش پلاسمایی شدند. شرایط پاشش پلاسمایی به گونه‌ای تنظیم شد که برای پودرهای نانوساختار، دمای شعله پلاسمای کمتر از پودر معمولی باشد (به جریان الکتریکی و فشار گاز هیدروژن در شعله پلاسمای در جدول (۲) توجه شود). شایان ذکر است که برای همه‌ی پوشش‌ها از پوشش آستری<sup>۱۵</sup>  $\text{NiAl}$ ، برای کاهش عدم تطابق ضرایب انبساط گرمایی پوشش و زیرلایه و افزایش استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه، به ضخامت  $5\mu\text{m}$  استفاده شد. سرانجام ارزیابی پودرها و پوشش‌ها با تحلیل توزیع ابعادی لیزری<sup>۱۶</sup> (DLS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱۷</sup> (SEM)، تحلیل طیف نگار تفکیک انرژی<sup>۱۸</sup> (EDS) و پراش پرتو ایکس<sup>۱۹</sup> (XRD) انجام شد. اندازه کریستالیت و کرنش شبکه نانوذرات نیز با استفاده از روش ویلیامسون-هال<sup>۲۰</sup> اندازه‌گیری شد.

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه  $\beta$  میزان پهن‌شدگی پیک است که اگر داده‌های



شکل ۱- (الف) مورفولوژی پودر اولیه اکسید کروم و (ب) مورفولوژی نانوذرات نقره.

خواص پودر کامپوزیتی  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  متشکل از نانوذرات و اثر آن بر تخلخل و ریزساختار پوشش کامپوزیتی نانوساختار  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از پودر  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  مخصوص پاشش حرارتی تولید شده به روش تف‌جوشی و خرد کردن<sup>۱۳</sup> با اندازه ذرات  $10\mu\text{m}$  تا  $30\mu\text{m}$  با نام تجاری Sulzer Metco 6156 و نانوپودر نقره تولید شده به روش تابش لیزر با اندازه متوسط ذرات  $80\text{nm}$  ساخت کشور چین به منظور تولید پودر کامپوزیتی نانوساختار آگلومره مخصوص پاشش حرارتی استفاده شد. شکل (۱) مورفولوژی پودر اولیه  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و نانوپودر نقره را نشان می‌دهد. ابتدا به منظور تولید نانوپودر اکسید کروم، پودر اولیه به وسیله آسیاب گلوله‌ای سایشی تا ۳۰ ساعت

جدول ۱- ترکیب بهینه مخلوط همگن مناسب برای خشک کن پاششی

ترکیب اسمی پودر	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%wt)	Ag (%wt)	آب دیونیزه (%wt)	پیروفسفات سدیم (%wt)	پلی ونیل الکل (%wt)	گلوله‌ی زیرکونیایی
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> خالص	۱۳	۰	۸۶/۴	۰/۱۷	۰/۴۳	۷ برابر وزن پودر
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2%vol Ag	۱۲/۴۸	۰/۵۲	۸۶/۴	۰/۱۷	۰/۴۳	۷ برابر وزن پودر
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%vol Ag	۱۱/۷۵۲	۱/۲۴۸	۸۶/۴	۰/۱۷	۰/۴۳	۷ برابر وزن پودر
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10%vol Ag	۱۰/۶۱۶	۲/۳۸۴	۸۶/۴	۰/۱۷	۰/۴۳	۷ برابر وزن پودر

جدول ۲- شرایط و پارامترهای پوشش دهی به روش پاشش پلاسمایی

تعداد پاس	فاصله تفنگ تا زیر پایه (cm)	گاز حمل کننده پودر (g/min)	نرخ تغذیه پودر (g/min)	جریان (A)	شعله پلازما		نوع پوشش
					گاز آرگون (lit/min)	گاز هیدروژن (lit/min)	
۲	۱۲	۲/۵	۲۰	۴۲۰	۱۲	۴۵	پوشش آستری (NiAl)
۸	۱۲	۳	۲۰	۴۵۰	۱۴	۵۰	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> معمولی
۱۰	۸	۳	۲۰	۴۰۰	۸	۵۰	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> نانو ساختار
۶	۸	۳	۲۰	۴۰۰	۸	۵۰	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2% vol Ag نانو ساختار
۶	۸	۳	۲۰	۴۰۰	۸	۵۰	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5% vol Ag نانو ساختار
۶	۸	۳	۲۰	۴۰۰	۸	۵۰	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10% vol Ag نانو ساختار

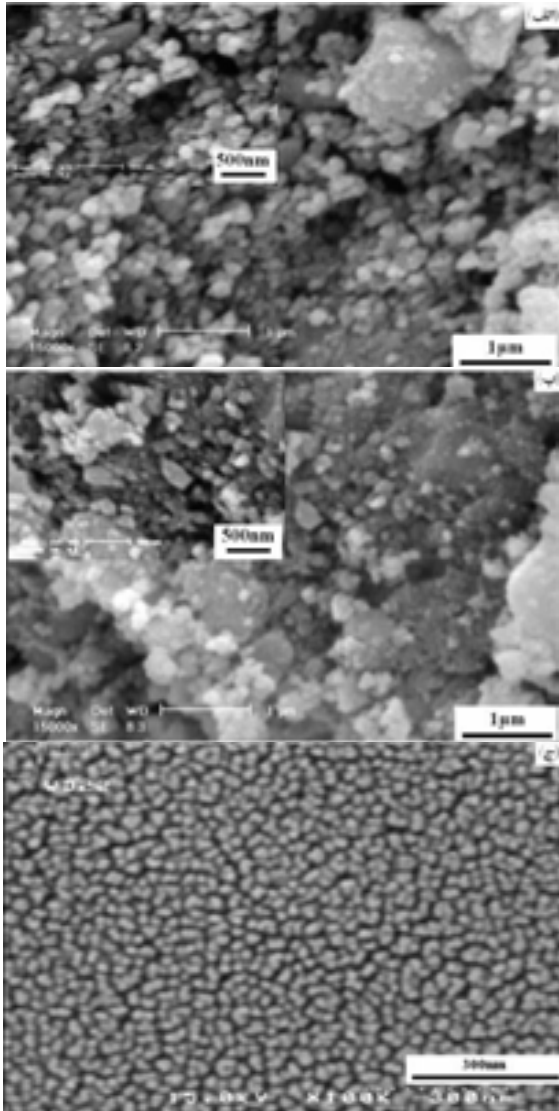
این منظور استفاده شد و برای حذف خطای دستگاهی، پهنای پیک سیلیسیم خالص از پهنای پیک فاز مورد نظر کم شد.

### ۳- یافته‌ها و بحث

#### ۳-۱- تولید پودر کامپوزیتی آگلومره

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر را بعد از

مربوط به  $\beta \cos \theta$  بر حسب  $\sin \theta$  برای چندین پیک رسم شود و خط راستی از این نقاط عبور داده شود از شیب خط می‌توان کرنش ( $\epsilon$ ) و از عرض از مبدا خط می‌توان اندازه دانه (D) را تعیین کرد. قابل ذکر است که با برازش منحنی پیک به تابع گوسین<sup>۲۱</sup> چهارمتغیره می‌توان مقدار دقیق  $\beta$  را به دست آورد. در این پژوهش از نرم‌افزار سیگماپلات<sup>۲۱</sup> به



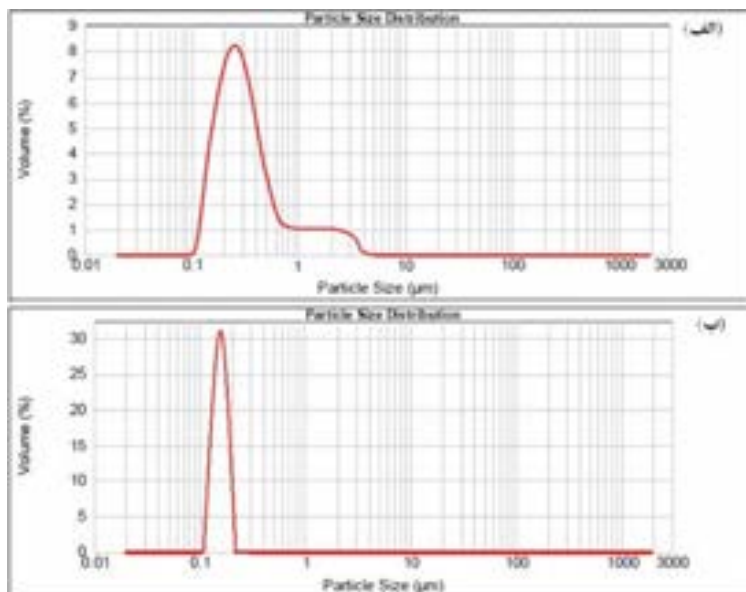
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر اکسید کروم بعد از (الف) ۲۰، (ب) ۲۵ و (ج) ۳۰ ساعت آسیاب کاری.

کامپوزیتی آگلومره میکرونی متشکل از نانوذراتی با ترکیب  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ۵ و ۱۰٪ حجمی نقره تبدیل شدند. فرایند خشک کردن پاششی فرایندی است که در آن ماده تغذیه مایع توسط پاشش به محفظه گرم به پودر خشک تبدیل می شود. اگرچه مکانیزم فرایند خشک کردن پاششی پیچیده است ولی می توان آن را برای پودرهای سرامیکی به چهار مرحله تشکیل قطره، تبخیر و

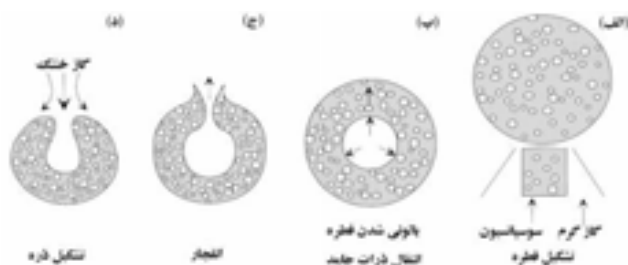
۲۰، ۲۵ و ۳۰ ساعت آسیاب کاری نشان می دهد. از آنجا که در آسیاب کاری مکانیکی دو فرایند اصلی خرد شدن و جوش سرد ذرات، عوامل اصلی در تغییر اندازه ی ذرات حین آسیاب کاری هستند و با توجه به ماهیت ترد سرامیک های اکسیدی، جوش سرد در آنها ناچیز بوده بنابراین در حین آسیاب کاری به طور مداوم خرد می شوند، اما در اندازه های خیلی کوچک شبیه به فلزات نرم رفتار کرده و امکان ریزتر شدن آنها وجود ندارد [۱۵]. همان طور که در تصویر (۲-الف) دیده می شود بعد از ۲۰ ساعت آسیاب کاری، نانوذرات (ذرات با اندازه  $100\text{nm}$  و کوچک تر) تولید شده اند ولی ذرات با اندازه میکرونی نیز وجود دارند. شکل (۳) نیز تحلیل توزیع ابعادی لیزری پودر اکسید کروم را بعد از ۲۵ و ۳۰ ساعت آسیاب کاری مکانیکی نشان می دهد. پس از ۲۵ ساعت آسیاب کاری مقدار قابل توجهی از ذرات، اندازه بزرگتر از  $300\text{nm}$  نانومتر دارند شکل (۳-الف) در حالی که پس از ۳۰ ساعت آسیاب کاری توزیع یکنواخت ذرات در محدوده ی ۵۰ تا  $130\text{nm}$  نانومتر مشاهده می شود شکل (۳-ب). ذرات اکسید کروم حین آسیاب کاری تغییر شکل پلاستیکی محسوسی نداشته و فقط به صورت متوالی خرد می شوند. مورفولوژی تقریباً کروی نانوذرات نشان دهنده مکانیزمی است که در اکثر مواد سرامیکی رخ می دهد.

نانوذرات را به دلایلی از قبیل ماهیت ریز آنها، فقدان مومنتوم لازم برای شتاب گرفتن در جریان پلاسما، نرخ سیلان کم، تمایل به آگلومره شدن شدید حین پاشش، جرم کم، نیاز به جریان زیاد گاز برای پاشش (که منجر به ناپایداری شعله می شود)، نرخ رسوب ناکارآمد به زیرلایه (به دلیل تمایل کم ساکن شدن نانوذرات) و چسبندگی زیاد به دیواره تغذیه کننده ی تفنگ پاشش نمی توان به صورت مستقیم پاشش پلاسمایی کرد. از این رو باید نانوذرات را به ذرات میکرونی تشکیل شده از نانوذرات تبدیل کرد.

در این پژوهش به روش آگلومراسیون و استفاده از روش خشک کردن پاششی، نانوذرات اکسید کروم-نقره به پودر



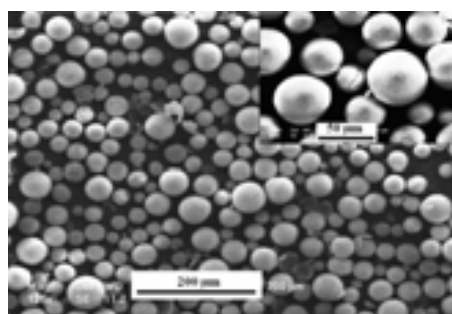
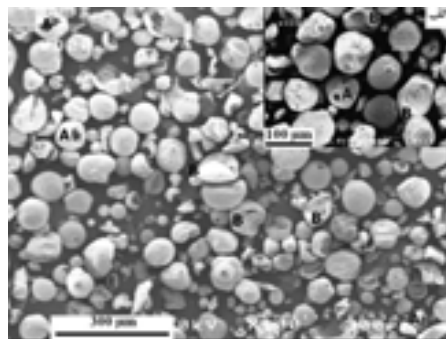
شکل ۳- تحلیل توزیع ابعادی لیزری پودر اکسید کروم بعد از (الف) ۲۵ و (ب) ۳۰ ساعت آسیاب کاری مکانیکی.



شکل ۴- مراحل تشکیل پودر آگلومره سرامیکی در فرایند خشک کردن پاششی [۱۲].

مناسب نیست (به جز پوشش‌های پرتخلخل مثل  $TBC^{۲۳}$ )، بنابراین باید شرایط خشک کردن پاششی را طوری تنظیم کرد که نرخ تبخیر حلال بیشتر از نرخ نفوذ حلال به غشای ذره نباشد. در مرحله چهارم (تشکیل ذره) ذره با از دست دادن حلال و اضافه شدن چسب آلی، شکل می‌گیرد و مدام بر اثر کشش سطحی منقبض شده تا اینکه کاملاً خشک شود. اثر پارامترهای کاری بر مشخصات پودر نهایی را می‌توان ۳ عامل دمای کاری، نرخ تغذیه و فشار تغذیه مخلوط دانست [۱۳، ۱۶ و ۱۷].

بالونی شدن قطره، انفجار و تشکیل ذره تقسیم‌بندی کرد. شکل (۴) مراحل تشکیل پودر آگلومره شده را در فرایند خشک کردن پاششی نشان می‌دهد [۱۳]. مخلوط همگن پایدار در محفظه خشک‌کن توسط گاز گرم، سریعاً به قطرات ریز تبدیل می‌شود. در ادامه قطره به دلیل تبخیر سریع حلال منقبض شده و مایع از مرکز به بیرون قطره حرکت کرده ذرات جامد را نیز با خود به غشای بیرونی قطره می‌آورد. اگر نرخ تبخیر مرکز قطره بیشتر از نرخ نفوذ مایع به سطح قطره باشد، منفذی در مرکز قطره به وجود می‌آید که برای اکثر پوشش‌ها



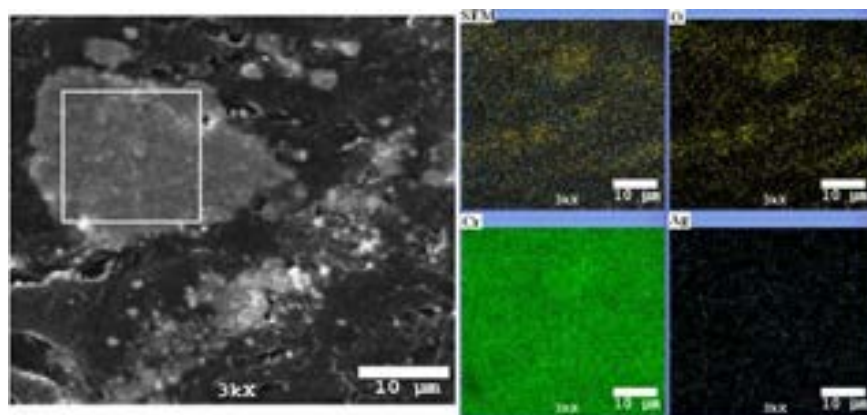
شکل ۵- تصویر پودر آگلومره نانوساختار اکسید کروم با سرعت چرخش اتمایزر (الف) ۱۰۰۰۰ و (ب) ۱۷۰۰۰ rpm حین فرایند خشک کردن پاششی.

مخلوط، نرخ هوای ورودی و دمای محفظه و تغییر سرعت چرخش اتمایزر، شرایط به گونه‌ای تنظیم شد که نرخ نفوذ حلال به غشای بیرونی ذره از نرخ تبخیر حلال بیشتر باشد. پودر تصویر (۵-الف) (سرعت چرخش اتمایزر ۱۰۰۰۰ rpm) مورفولوژی کاملاً کروی ندارد (مانند B) و منفذهای نسبتاً بزرگی (مانند A) در میان ذرات دیده می‌شود. دلیل این اتفاق می‌تواند تنظیم نبودن سرعت اتمایزر شدن ذرات (سرعت چرخش اتمایزر) نسبت به دمای محفظه باشد. اگر حین تشکیل ذره، نرخ تبخیر حلال بیشتر از نرخ نفوذ حلال به غشای بیرونی ذره باشد، منفذهای چند میکرونی در وسط پودر به وجود می‌آورد [۱۳ و ۱۶] که اگر این منفذ از وسط پودر، غشای بیرونی ذره را بشکافد ذراتی مانند A به وجود می‌آید و اگر نتواند غشای بیرونی ذره را بشکافد پودرهای توخالی به وجود آورده که حین تماس با گاز گرم، تغییر شکل

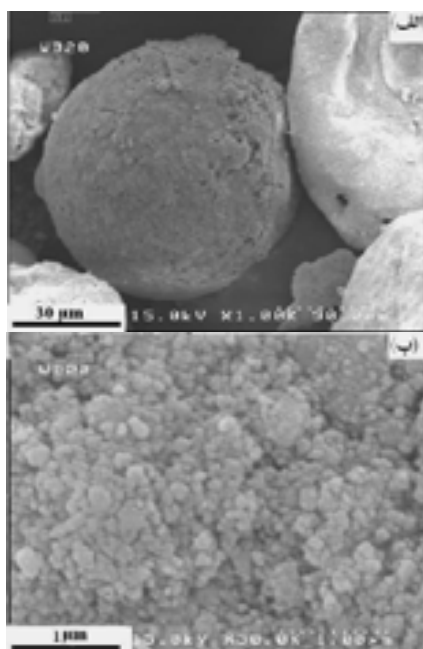
دمای خشک کردن اثر چند گانه دارد. اثر اول اینکه با افزایش دمای خشک کردن، بالونی شدن قطره بیشتر شده منجر به افزایش اندازه ذره نهایی می‌شود. اثر دوم، با افزایش دما کثش سطحی قطره زیاد شده باعث افزایش اندازه‌ی دانه می‌شود. در اثر سوم دوره زمانی خشک کردن با افزایش دما کم شده، پوسته‌ی تشکیل شده در مرحله چهارم سریع‌تر تشکیل شده، منجر به کاهش اندازه‌ی ذره می‌شود. با افزایش نرخ تغذیه، چگالی پودر و اندازه‌ی نهایی پودر افزایش یافته و با کاهش فشار تغذیه، چگالی و اندازه‌ی نهایی پودر کاهش می‌یابد. شایان ذکر است اثر نرخ تغذیه بر مشخصات پودر نهایی از دو عامل دیگر بیشتر است [۱۳ و ۱۶].

شکل (۵) تصویر پودر آگلومره نانوساختار اکسید کروم با سرعت‌های چرخش اتمایزر ۱۰۰۰۰ و ۱۷۰۰۰ rpm را نشان می‌دهد. در این پژوهش با ثابت نگهداشتن نرخ تزریق





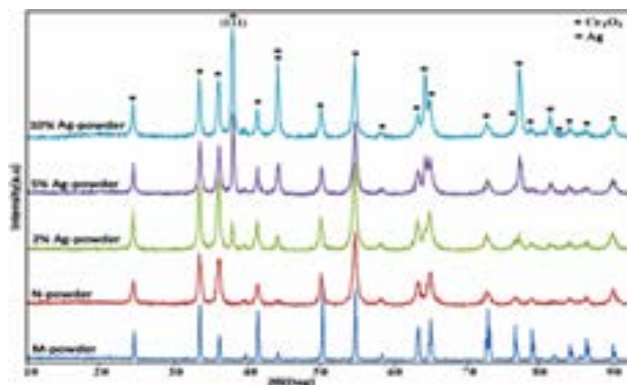
شکل ۶- تصویر و تحلیل نقشه پرتو ایکس عناصر موجود در پودر کامپوزیتی مانت شده ۵٪ نقره.



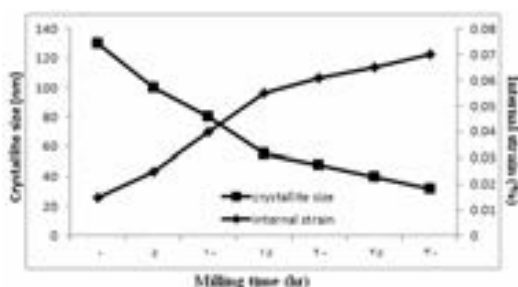
شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) از پودر کامپوزیتی نانوساختار  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-2\%vol Ag}$  در دو بزرگنمایی.

۱۷۰۰۰ rpm (تصویر ۵-ب)) علاوه بر کروی شدن کامل ذرات و رفع منفذ میکرونی وسط ذرات و کمتر بودن درصد تخلخل در پودر، اندازه‌ی پودر نهایی (با حداکثر اندازه) نیز نسبتاً کوچکتر می‌شود و این امر باعث کاهش نرخ توزیع ابعادی پودر نهایی می‌شود. عوامل فوق موجب بهتر شدن سیالیت

داده و مورفولوژی کروی خود را از دست می‌دهد (پودر B). با افزایش سرعت چرخش اتمایزر (سرعت اتمیزه‌شدن ذرات) و ثابت نگهداشتن دمای گاز، نرخ نفوذ حلال به غشای بیرونی ذره با ثابت نگهداشتن سرعت تبخیر حلال، افزایش می‌یابد. بنابراین در پودر آگلومره شده با سرعت چرخش اتمایزر



شکل ۸- الگوی پراش پودرهای اولیه و نانوساختار اکسید کروم خالص و پودرهای کامپوزیتی نانوساختار ۲، ۵ و ۱۰٪ نقره



شکل ۹- کاهش اندازه کریستالیت‌ها و تجمع میکرو کرنش‌ها حین آسیاب کاری مکانیکی در اکسید کروم.

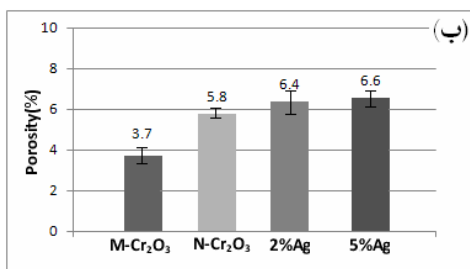
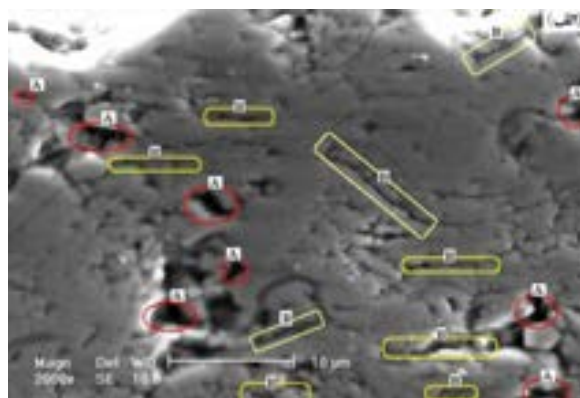
میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی<sup>۲۴</sup> پودر نانوساختار  $Cr_2O_3$  ۲% vol Ag را در دو بزرگنمایی نشان می‌دهد. تصویر (۷-ب) بزرگنمایی بالایی از درون پودر میکرومتری را نشان می‌دهد که وجود ذرات نانومتری و فصل مشترک‌های بین آن‌ها تاییدی بر نانوساختار بودن پودر میکرونی تولید شده است.

شکل (۸) الگوی پراش پودرهای اولیه و نانوساختار اکسید کروم خالص و پودرهای کامپوزیتی نانوساختار ۲، ۵ و ۱۰٪ نقره را نشان می‌دهد. در مورد پودرهای M و N، پیک‌های تک‌فاز اکسید کروم با ساختار رومبوهدرال مشاهده می‌شود که با انجام آسیاب کاری به مدت ۳۰ ساعت (N-powder) هیچگونه تحول فازی در پودر اکسید کروم رخ نداده و فقط پهنای پیک‌ها بیشتر و شدت آن‌ها کمتر شده

پودر شده از این رو گیر کردن پودر در تغذیه کننده‌ی تفنگ پاشش- حرارتی را کاهش می‌دهد. در نتیجه نایکنواختی در نرخ تغذیه پودر و نایکنواختی در ضخامت پوشش کاهش می‌یابد. کروی بودن پودر موجب کاهش تخلخل پوشش نیز می‌شود [۵ و ۱۴].

### ۳-۲- ارزیابی پودر کامپوزیتی آگلومره

شکل (۶) تحلیل نقشه پرتو ایکس عناصر موجود در پودر کامپوزیتی مانت شده ۵٪ نقره را نشان می‌دهد که توزیع یکنواخت نانوذرات نقره در پودر کامپوزیتی را تایید می‌کند. با توجه به دو برابر بودن تقریبی چگالی نقره نسبت به اکسید کروم، نقره در مخلوط آبی و یا در فرایند خشک کردن پاششی تمایل شدید به ته‌نشین شدن دارد که در درصد‌های بالاتر، این پدیده تشدید می‌شود. شکل (۷) تصاویر



شکل ۱۰- (الف) انواع تخلخل‌های موجود در پوشش N-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، (ب) درصد تخلخل پوشش‌های مورد ارزیابی در این پژوهش.

این موضوع به دلیل وجود حجم زیادی از ناهنجاری‌ها حین آسیاب‌کاری مکانیکی فلزات و متفاوت بودن مکانیزم تغییر شکل سرامیک‌ها و فلزات حین آسیاب‌کاری مکانیکی است. به هر حال محققان هنوز مکانیزم دقیقی برای کاهش اندازه کریستالیت و افزایش کرنش شبکه‌ی مواد سرامیکی سخت در آسیاب‌کاری مکانیکی ارائه نداده‌اند، ولی دریافته‌اند که کاهش اندازه‌ی کریستالیت تا زمانی رخ می‌دهد که جوانه‌زنی و رشد عیوب، درون کریستالیت امکانپذیر باشد [۱۸].

شایان ذکر است که اندازه‌ی دانه و کرنش شبکه نانوپودر نقره خریداری‌شده نیز با استفاده از روش ویلیامسون-هال اندازه‌گیری شد؛ اندازه‌ی تقریبی ۶۵ نانومتر و کرنش شبکه ۰/۱۸٪ بود. می‌توان اظهار داشت علی‌رغم آنکه نانوپودر نقره با روش تابش لیزر، که انرژی کمتری نسبت به آلیاژسازی مکانیکی دارد، تولید شده ولی دارای کرنش شبکه بیشتری

است. این پدیده (پهن شدن و کاهش شدت پیک‌ها) به دلیل کاهش اندازه کریستالیت‌ها و تجمع میکروکرنش‌ها در ساختار سرامیکی اکسیدکروم است. با استفاده از روش ویلیامسون-هال می‌توان اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه‌ی نانوذرات اکسیدکروم را بعد از آسیاب‌کاری محاسبه کرد. شکل (۹) تغییرات اندازه کریستالیت و کرنش داخلی شبکه فاز Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را نسبت به زمان آسیاب‌کاری مکانیکی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نرخ کاهش اندازه کریستالیت و افزایش کرنش شبکه با افزایش زمان آسیاب‌کاری کاهش می‌یابد. همچنین با مقایسه شکل (۸) با نمودارهای تغییراندازه دانه و کرنش شبکه مواد فلزی حین آسیاب‌کاری مکانیکی می‌توان دریافت که نرخ کاهش اندازه کریستالیت‌ها در اکسیدکروم نسبت به اکثر فلزات بیشتر بوده و تجمع میکروکرنش‌ها در اکسیدکروم (و به طور کلی در مواد سرامیکی ترد) کمتر از فلزات است.

نسبت به اکسیدکروم است و این به خاطر وجود حجم زیادی از عیوب شبکه در فلزات است.

بررسی‌های فازی پودر کامپوزیتی نیز نشان می‌دهد که در هر سه نوع پودر تنها فازهای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ag}$  آشکار شده‌اند و می‌توان نتیجه گرفت حین فرایند آگلومراسیون فاز جدیدی تشکیل نشده و آلودگی (در حد دقت XRD) در پودر ایجاد نشده است. با افزایش درصد حجمی نقره در پودر کامپوزیتی شدت پیک‌های مربوط به نقره افزایش یافته‌اند. شدت نسبتاً زیاد پیک شاخص نقره (۱۱۱) در پودر ۱۰٪ حجمی نقره با توجه به دو برابر بودن چگالی نقره نسبت به اکسیدکروم قابل توجیه است. از این مباحث می‌توان نتیجه گرفت که پودر آگلومره تولیدی هم از ذرات نانومتری تشکیل شده و هم ذرات نانومتری آن دارای کریستالیت‌های نانومتری هستند همچنان که دارای مورفولوژی کاملاً کروی و توزیع یکسان فاز تقویت‌کننده در زمینه است؛ موارد ذکر شده منجر به یکنواختی نسبی پوشش پاشش حرارتی خواهد شد.

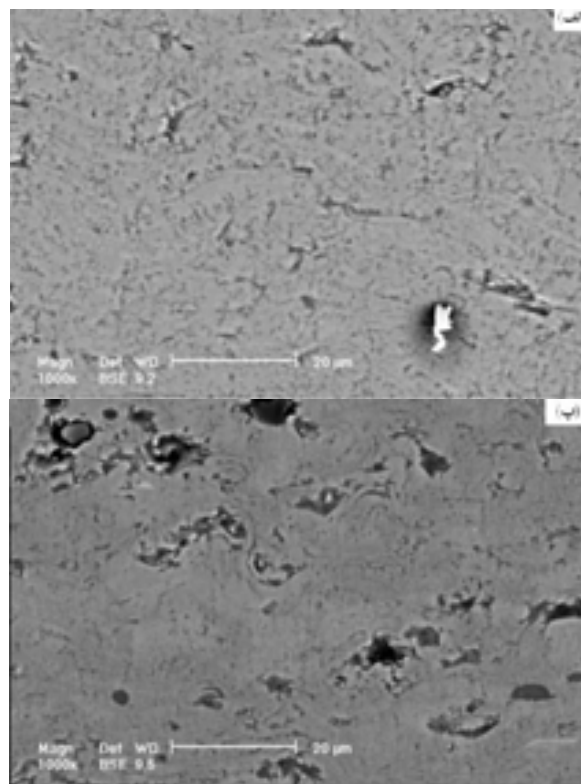
### ۳-۳- تخلخل پوشش در فرایند پاشش پلاسمایی

نمونه‌ای از پودر تولید شده در فرایند پاشش پلاسمایی مورد آزمایش قرار گرفت. شکل (۱۰-الف) دو نوع تخلخل موجود در پوشش  $\text{N-Cr}_2\text{O}_3$  را نشان می‌دهد. (شکل ۱۰-ب) نیز درصد تخلخل پوشش‌های مختلف را با استفاده از استاندارد ASTM E-2109 و تحلیل تصویری نشان می‌دهد. با توجه به تصویر (۱۰-ب)، درصد تخلخل پوشش‌های نانوساختار بیشتر از پوشش میکروساختار اکسیدکروم است. دلیل آن، وجود ذرات نیمه‌ذوب و ذوب‌نشده‌ی بیشتر در پوشش نانوساختار است که باعث می‌شود تعداد حفرات بین مناطق نیمه‌ذوب و مناطق کاملاً مذاب (مناطق A در تصویر (۱۰-الف)) تخلخل‌هایی با مورفولوژی ناهمگون و اندازه میکرونی، بیشتر از پوشش‌های میکروساختار اکسیدکروم شود. مناطق B (تخلخل‌هایی با مورفولوژی مسطح)، حفرات مسطح بین ساختارهای لایه‌ای هستند که به دلیل قرارنگرفتن

کامل یک اسپلت روی اسپلت قبلی به وجود می‌آیند. این حفرات در اکثر پوشش‌های پاشش پلاسمایی دیده می‌شوند و در این تحقیق برای پوشش‌های میکروساختار و نانوساختار مقدار تقریباً یکسانی دارند. هر دو نوع تخلخل در پوشش‌های میکروساختار و نانوساختار (اعم از کامپوزیتی و خالص) مشاهده شد ولی تخلخل‌های نوع A در پوشش‌های نانوساختار دارای مقدار بیشتر و توزیع یکنواخت‌تری نسبت به پوشش معمولی بود. درصد تخلخل پوشش‌های کامپوزیتی نانوساختار با پوشش  $\text{N-Cr}_2\text{O}_3$  تقریباً برابر است.

همه‌ی پوشش‌های پاشش حرارتی دارای ناهمگنی ساختاری نسبی‌اند. دلیل عمده ناهمگنی ساختار، توزیع نایکنواخت ذرات پودر در شعله پلاسماست که به علت یکسان نبودن مورفولوژی پودرها، متفاوت بودن خواص ترموفیزیکی مواد مختلف در پودر کامپوزیتی، اندازه مختلف پودرها، یکسان نبودن دما و سرعت ذرات در مسیر شعاعی جریان پلاسمای و تغذیه نایکنواخت پودر توسط تغذیه‌کننده<sup>۲۵</sup> است. بنابراین ذرات حین برخورد به زیرلایه دارای سرعت و دمای متفاوتی بوده و به سه حالت ذوب کامل، نیمه ذوب یا جامد به سطح زیرلایه برخورد می‌کنند.

ایجاد فضاهای خالی بین اجزای پوشش در پاشش حرارتی حین قرار گرفتن ذرات روی هم، سبب ایجاد تخلخل در پوشش می‌شود. ریزساختار پوشش پاشش حرارتی بسیار پیچیده بوده و دارای نواقصی از جمله منافذ کروی، منافذ بین لایه‌ای و ترک‌هاست. در واقع تخلخل یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های رایج پوشش‌های پاشش حرارتی است که موجب تغییر خواص مکانیکی (مثل مدول الاستیسیته، تانگنس شکست و سختی) و فیزیکی (شامل هدایت حرارتی، نفوذ حرارتی و مقاومت در برابر شوک حرارتی) پوشش‌ها می‌شود. میزان تخلخل پوشش‌های پاشش حرارتی به پارامترهای متعددی از جمله خواص فیزیکی و شیمیایی ماده اولیه پاشش حرارتی، مورفولوژی و توزیع اندازه پودر، سرعت ذرات در جریان پاشش حرارتی، میزان پهن‌شدگی اسپلت‌ها حین برخورد به



شکل ۱۱- سطح مقطع پوشش‌های (الف)  $M-Cr_2O_3$  و (ب)  $N-Cr_2O_3$ .

زیرلایه، مقدار ذرات کاملاً ذوب شده در جریان پاشش حرارتی، تنش‌های پسماند حرارتی و زبری زیرلایه یا آستری بستگی دارد [۵، ۱۴ و ۱۹].

شکل (۱۱) سطح مقطع پوشش‌های  $M-Cr_2O_3$  و  $N-Cr_2O_3$  را نشان می‌دهد؛ کمتر بودن ضخامت لایه‌ها<sup>۲۶</sup> (پهنای اسپلت‌ها) در پوشش نانوساختار مشهود است. یکی از اثرات وجود نانوذرات در پودر اولیه، تاثیر بر رفتار رئولوژیکی اسپلت حین برخورد به سطح جسم است. وقتی نانوذرات در اسپلت وجود داشته باشند، میزان پهن شدگی اسپلت روی سطح قبلی بیشتر می‌شود [۲۰] و این امر موجب کاهش ضخامت لایه‌ها در پوشش نانوساختار خواهد شد [۲۱].

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر

- ۱- جمع‌بندی کرد.
- ۱- حین آسیاب‌کاری مکانیکی پودر  $Cr_2O_3$ ، کاهش اندازه ذرات، کاهش اندازه کریستالیت و افزایش کرنش شبکه ذرات  $Cr_2O_3$  اتفاق می‌افتد.
- ۲- پودر کامپوزیتی آگلومره نانوساختار  $Cr_2O_3-Ag$  با توزیع مناسب نانوذرات نقره در زمینه اکسید کروم را می‌توان با آگلومراسیون مخلوط آبی کامپوزیتی  $Cr_2O_3-Ag$  در دستگاه خشک‌کن پاششی تولید کرد.
- ۳- با افزایش سرعت اتمایزر به  $17000\text{ rpm}$  و ثابت نگهداشتن دمای محفظه و نرخ هوای ورودی به محفظه خشک‌کن پاششی، نرخ نفوذ حلال به غشای خارجی ذره از نرخ تبخیر حلال بیشتر شده، پودر کاملاً کروی بدون منافذ میکرونی تولید می‌شود.
- ۴- تخلخل پوشش‌های نانوساختار، به دلیل وجود ذرات

۵- به دلیل رفتار رئولوژیکی بهتر اسپلت‌های نانوساختار حین برخورد به سطح، ضخامت لایه‌ها در پوشش نانوساختار کمتر از پوشش معمولی است.

نیمه‌ذوب و ذوب‌نشده (مناطق نانوساختار) بیشتر در پوشش‌های نانوساختار بیشتر از پوشش معمولی اکسیدکروم است.

## واژه‌نامه

- |                               |                                  |                              |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 1. adhesion strength          | 12. sinter-crush                 | 20. Williamson-Hall          |
| 2. substrate                  | 13. poly vinyl alcohol           | 21. gaussian                 |
| 3. blended feedstock          | 14. centrifugal disk atomizer    | 22. sigmaplot 10             |
| 4. spray drying               | 15. bond coat                    | 23. thermal barrier coatings |
| 5. Hall-Petch                 | 16. dynamic laser scattering     | 24. field emission scanning  |
| 6. Chwa                       | (DLS)                            | electron microscopy (FESEM)  |
| 7. Lin                        | 17. scanning electron microscopy | 25. feeder                   |
| 8. yttria stabilized zirconia | (SEM)                            | 26. lamella                  |
| 9. Ahn                        | 18. energy disperse spectroscopy |                              |
| 10. splat                     | (EDS)                            |                              |
| 11. interlamellar strength    | 19. X-ray diffraction (XRD)      |                              |

## مراجع

1. Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvardi, L., and Manfredini, T., "Wear Behavior of Thermally Sprayed Ceramic Oxide Coatings," *Wear*, Vol. 261, pp. 1298-1315, 2006.
2. Davis, J.R., *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, ASM International, 2001.
3. Aouadi, S.M., Luster, B., Kohli, B., Muratore, C., and Voevodin, A.A., "Progress in the Development of Adaptive Nitride-Based Coatings for High Temperature Tribological Applications," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 962-968, 2009.
4. Donnet, C., and Erdemir, A., "Historical Development and New Trends in Tribological and Solid Lubricant Coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 180/181, pp. 76-84, 2004.
5. Pawlowski, L., *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Second edition, Wiley, 2007.
6. Lu, Y., and Liaw, P.K., "The Mechanical Properties of Nanostructured Materials," *Journal of Metals*, Vol. 53, pp. 31-35, 2001.
7. Cavaleiro, A., and De Hosson, J.M., *Nanostructured Coatings*, Springer, 2006.
8. Lima, R.S., and Marple, B.R., "Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review," *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 16, pp. 40-63, 2007.
9. Ahn, J., Hwang, B., Song, E.P., Lee, S., and Kim, N.J., "Correlation of Microstructure and Wear Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Coatings Plasma Sprayed with Nanopowders," *Metallurgical Materials Transaction A*, Vol. 37, pp. 1851-1861, 2006.
10. Chwa, S.O., Klein, D., Toma, F.L., Bertrand, G., Liao, H., Coddet, C., and Ohmori, A., "Microstructure and Mechanical Properties of Plasma Sprayed Nanostructured TiO<sub>2</sub>-Al Composite Coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 194, pp. 215-224, 2005.
11. Lin, X., Zeng, Y., Lee, S.W., and Ding, C., "Characterization of Alumina-3wt. % Titania Coating Prepared by Plasma Spraying of Nanostructured Powders," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 627-634, 2004.
12. Tao, S., Liang, B., Ding, C., Lao, H., and Coddet, C., "Wear Characteristics of Plasma-Sprayed Nanostructured Yttria-Stabilized Zirconia Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 14, pp. 518-523, 2005.
13. Cao, Q., Vessen, R., Schwarz, S., Jungen, W., Tietz, F., and Stoeber, D., "Spray-Drying of Ceramics for Plasma-Spray Coating," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 2433-2439, 2000.
14. Heimann, R.B., *Plasma Spray Coating Principles and Applications*, Second edition, Wiley-VCH-Verlag, 2008.
15. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling," *Progress in Material Science*, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
16. Nandiyanto, A.B.D., and Okuyama, K., "Progress in Developing Spray-Drying Methods for the

- Production of Controlled Morphology Particles: From the Nanometer to Submicrometer Size Ranges," *Advanced Powder Technology*, Vol. 22, pp. 1-19, 2011.
17. Cellard, A., Zenati, R., Garnier, V., Fantozzi, G., and Baret, G., "Optimization of Chromium Oxide Nanopowders Dispersion for Spray-Drying," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 1021-1027, 2007.
18. Delogu, F., and Cocco, G., "Microstructural Refinement of Ceramic Powders under Mechanical Processing Conditions," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 420, pp. 246-250, 2006.
19. Takadom, J., *Materials and Surface Engineering in Tribology*, Wiley, 2008.
20. Cellard, A., Garnier, V., Fantozzi, G., Baret, G., and Fort, P., "Wear Resistance of Chromium Oxide Nanostructured Coatings," *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 913-916, 2009.
۲۱. صدری، ا، اشرفی زاده، ف، رضانی، م، "خواص اصطکاکی پوشش نانو ساختار اکسید کروم بر زیر لایه فولادی به روش پاشش پلاسمایی"، سمپوزیوم فولاد ۹۰، ص ۶۲۰-۶۱۱، ۱۳۹۰.