

**شیمی مکانیکی؛
تاریخچه و پیشرفت‌ها**



الزامات آزمایش‌های برج‌های پایه‌های پنل‌های خورشیدی براساس استانداردهای ASTM



آنالیز و بررسی حوادث به روش TRIPOD-BETA در یکی از صنایع پتروشیمی



بررسی روش‌های اندازه‌گیری اندازه‌گیری کریستالیت با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس



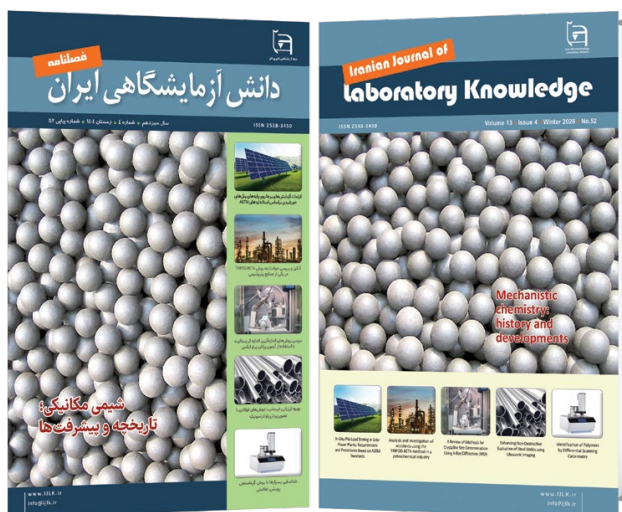
بهبود ارزیابی غیرمخرب جوش‌های فولادی با تصویربرداری اولتراسونیک



شناسایی بسپارها با روش گرماسنجی روبشی تفاضلی

فطر مبارک
عید سعید





فصلنامه دانش آزمایشگاهی ایران

سال سیزدهم ■ شماره ۴ ■ زمستان ۱۴۰۴ ■ شماره پیاپی ۵۲

ISSN 2538-3450

صاحب امتیاز: ستاد ویژه توسعه فناوری نانو معاونت علمی
و فناوری ریاست جمهوری

سر دبیر: علیرضا بدیعی

مدیر مسئول: مجتبی نسب

مدیریت اجرایی: شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

دبیر مقالات: داود قزایلو

همکاران این شماره: شبنم نجفی اصلی پاشاکی
کیوان ابن علی حیدری، زینب عباس اصل حیزانی
لیلا بزاز تولمی، نیره عسگری امیرمحمد حسنوند
مازیار ناداصلی، خدیجه کلوندی
پدرام ملائکه، سارا عبائیان، محمد جواهریان

طراحی و صفحه آرایی: سیمین رفیع پور لنگرودی

ویراستار: زینب زرینچه

نشانی: تهران، صندوق پستی ۱۴۵۶۵-۳۴۴

تلفن: ۰۲۱ ۶۶۹۴۱۰۸۵

پایگاه اینترنتی: www.IJLK.ir

پست الکترونیکی: info@ijlk.ir



شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

فهرست مطالب

استاندارد ارزیابی اطمینان پذیری فیلم های تبدیل نور مبتنی بر نقاط
کوانتومی در برابر تنش های دما، رطوبت و نور

۴ <



الزامات آزمایش های برجا روی پایه های پنل های
خورشیدی براساس استانداردهای ASTM

۵ <



آنالیز و بررسی حوادث به روش TRIPOD-BETA
در یکی از صنایع پتروشیمی

۱۳ <



بررسی روش های اندازه گیری اندازه کریستالیت با
استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس

۲۱ <



بهبود ارزیابی غیرمخرب جوش های فولادی با
تصویربرداری اولتراسونیک

۳۱ <



شناسایی بسپارها با روش گرماسنجی
روبشی تفاضلی

۳۹ <



شیمی مکانیکی؛ تاریخچه و پیشرفت ها

۴۸ <



عزیز الله
سید حسد خانمده
شکریه



تهیه کننده

شبیم نجفی اصلی پاشاکی*

* najafi.grcir@gmail.com

۱. مدیر فنی آزمایشگاه‌های مرجع علوم زمین
سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی
کشور، تهران، ایران

استاندارد ارزیابی اطمینان‌پذیری فیلم‌های تبدیل نور مبتنی بر نقاط کوانتومی در برابر تنش‌های دما، رطوبت و نور

فیلم‌های تبدیل نور مبتنی بر نقاط کوانتومی مشخص می‌کند. نتایج حاصل از این آزمون‌ها، میزان پایداری محصول را در شرایط استاندارد شده پیرسازی تعیین کرده و امکان ارزیابی کمی اطمینان‌پذیری را فراهم می‌آورد. روش‌های مشخص شده در این استاندارد می‌توانند به عنوان راهنما برای سایر انواع فیلم‌های تبدیل نور یا زیرهم‌گذاری‌های مرتبط نیز توسعه یابند. در این استاندارد، تغییرات چهار شاخص کلیدی شامل روشنایی، درجه تضعیف نور، جابه‌جایی مختصات فام و افزایش عرض لبه نامعتبر، در قالب پنج طرح آزمون پیشنهادی اندازه‌گیری می‌شود. این طرح‌ها عبارت‌اند از:

- ❖ مواجهه با دمای بالا و نور آبی؛
- ❖ مواجهه با حرارت مرطوب و نور آبی؛
- ❖ حرارت مرطوب؛
- ❖ دمای پایین؛
- ❖ گرمایش چرخه‌ای.

آزمون‌های پیرسازی تسریع شده در بازه زمانی صفر تا ۳۰۰۰ ساعت (با فواصل زمانی برنامه‌ریزی شده) و تا ۱۰۰ چرخه انجام می‌شوند. سطح اطمینان‌پذیری محصول براساس میزان تغییر در چهار شاخص کنترلی یادشده تعیین می‌شود. هر چند معیار پذیرش یا رد باید با توافق میان سازنده و کاربر و بر پایه الزامات کاربرد تعیین شود، به‌طور کلی تغییرات بیش از $\pm 15\%$ درصد یا ± 0.15 در مختصات فام، قابل قبول تلقی نمی‌شود.

استاندارد ارزیابی اطمینان‌پذیری محصولات نانوفوتونیک یک ویژگی‌نامه فنی است که برنامه آزمون عمومی برای تصدیق اطمینان‌پذیری عملکرد نانومواد نقاط کوانتومی و فیلم‌های تبدیل نور مبتنی بر این مواد را تدوین می‌کند. در حال حاضر، فیلم‌های تبدیل نور مبتنی بر نقاط کوانتومی در ساخت افزاره‌های نمایشگر فوتوالکتریک نوین، نظیر نمایشگر بلور مایع، به کار می‌روند. نقاط کوانتومی به عنوان نانومواد نوردرخشا، دارای طیف جذبی پهن و طیف نشری باریک هستند. با استفاده از یک منبع برانگیختگی یکسان برای برانگیختن نقاط کوانتومی با اندازه‌های متفاوت، می‌توان طیف‌هایی با قله‌های نشر در طول موج‌های مختلف ایجاد نمود. این ویژگی سبب شده است که نقاط کوانتومی در محصولات نمایشگر به کار گرفته شوند و کیفیت و گستره رنگ نمایشگر را به‌طور چشمگیری بهبود دهند. در اثر عملکرد تلفیقی بخار آب و اکسیژن محیط، خواص نوری نقاط کوانتومی در فیلم‌های تبدیل نور کوانتومی به تدریج کاهش می‌یابد. از این رو، برای تضمین کیفیت و پایداری این محصولات، وجود یک استاندارد آزمون اطمینان‌پذیری برای ارزشیابی کیفیت محصول، ضروری است. نتایج ارزیابی اطمینان‌پذیری می‌تواند به عنوان مبنایی برای تصمیم‌گیری درخصوص پیشبرد پروژه، پرداخت‌ها، توسعه محصول یا ادامه تحویل و پذیرش محصولات مورد استفاده قرار گیرد. برنامه آزمون معرفی شده در این استاندارد، شرایط استاندارد شده پیرسازی، روش‌های آزمون و چارچوب ارزیابی داده‌ها را برای

نویسنده

کیوان ابن‌علی حیدری^{*۱}۱. کارشناس بخش ژئوتکنیک مهندسی و آزمایش‌های
برجا، مهندسین مشاور آزمون فولاد، اصفهان، ایران

*k1.ebh95@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۲۱

الزامات آزمایش‌های برجا روی پایه‌های پتل‌های خورشیدی براساس استانداردهای ASTM

واژه‌های کلیدی

آزمایش بارگذاری شمع، استاندارد ASTM،
بار کششی، بار جانبی، کالیبراسیون، نیروگاه
خورشیدی.

چکیده

با گسترش نیروگاه‌های خورشیدی، پایداری سامانه‌های انتقال بار به زمین در برابر بارهای محیطی، به‌ویژه باد، به یکی از چالش‌های مهم مهندسی در احداث این نیروگاه‌ها تبدیل شده‌است. این سازه‌ها به دلیل سطح بادگیر بالای پتل‌ها، به‌طور پیوسته تحت تأثیر بارهای بیرون‌کشنده (کشش محوری)^۱ و بارهای افقی (جانبی)^۲ قرار می‌گیرند. از این رو، انجام آزمایش‌های بارگذاری دقیق و کنترل شده براساس استانداردهای بین‌المللی، نقش تعیین‌کننده‌ای در تضمین ایمنی و بهینه‌سازی طرح دارد. هدف این مقاله، بررسی و تشریح الزامات آزمایشگاهی و رویه‌های فنی مندرج در استانداردهای ASTM D3689 و ASTM D3966 در پروژه‌های نیروگاه خورشیدی است.

در این نوشتار، جنبه‌های تخصصی کار با تجهیزات آزمایشگاهی، از جمله دقت لودسل‌ها^۳، کالیبراسیون جک‌های هیدرولیک^۴ و حساسیت گیج‌های اندازه‌گیری جابه‌جایی بررسی شده‌است. براساس استاندارد ASTM D3689، دقت لودسل باید در محدوده یک درصد بار اعمالی باشد و انجام کالیبراسیون دوره‌ای تجهیزات، با فاصله زمانی حداکثر شش ماه، برای اعتبار نتایج آزمایش ضروری است. همچنین، روش «آزمایش سریع»^۵ به‌عنوان گزینه‌ای کارآمد برای پروژه‌هایی با تعداد زیاد شمع معرفی شده‌است. در بخش مربوط به بارهای جانبی، الزامات استاندارد ASTM D3966 در زمینه آرایش سامانه‌های عکس‌العمل و ضرورت رعایت فاصله آزاد، دست‌کم معادل پنج برابر قطر شمع، به‌منظور پیشگیری از هم‌پوشانی ناحیه‌های تنش در خاک، مورد بررسی قرار گرفته است. این مقاله با تشریح دقیق جزئیات فنی برپایی آزمایش و ابزارگذاری صحیح، راهنمایی جامع برای آزمایشگاه‌های تخصصی و مهندسان مشاور در راستای ارتقای کیفیت پایش‌های میدانی در صنعت انرژی‌های تجدیدپذیر ارائه می‌کند.

در دهه‌های اخیر، بحران‌های زیست‌محیطی ناشی از تداوم مصرف سوخت‌های فسیلی و دگرگونی‌های شتابان اقلیمی، جوامع بین‌المللی را به سمت اولویت‌بخشی به گذار انرژی و بهره‌گیری از منابع تجدیدپذیر سوق داده است. در این میان، انرژی خورشیدی به‌عنوان یکی از پایدارترین و در دسترس‌ترین منابع انرژی، نقش برجسته‌ای در این تحول جهانی ایفا می‌کند؛ به‌گونه‌ای که پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۵۰، بخش قابل توجهی از تقاضای برق جهان از طریق نیروگاه‌های فتوولتائیک^۶ تأمین شود [۱]. کشور ایران با قرارگیری در کمربند خورشیدی جهان و برخورداری از پتانسیل تابشی بسیار بالا، گام‌های مهمی در توسعه نیروگاه‌های خورشیدی در مقیاس بزرگ برداشته است [۲]. با این حال، احداث این نیروگاه‌ها صرفاً محدود به نصب پنل‌ها و تجهیزات الکتریکی نمی‌شود و نیازمند زیرساخت‌های مهندسی مقاوم و پایدار است تا عملکرد بهینه سامانه در شرایط سخت اقلیمی و جغرافیایی تضمین شود. این زیرساخت‌ها شامل هزاران پایه فولادی هستند که وظیفه انتقال بارهای سازه‌ای به لایه‌های زیرین خاک را بر عهده دارند؛ به‌طوری‌که هرگونه نقص در طراحی یا اجرای فونداسیون آن‌ها می‌تواند کل سرمایه‌گذاری پروژه را با خطر جدی روبه‌رو سازد [۳].

چالش اصلی در طراحی فونداسیون نیروگاه‌های خورشیدی ماهیت بارهای وارد بر آن‌هاست؛ برخلاف سازه‌های ساختمانی مرتفع که بارهای ثقلی بر آن‌ها غالب است، سازه‌های خورشیدی به دلیل مساحت وسیع پنل‌ها رفتاری مشابه بادبان از خود نشان می‌دهند و به شدت تحت تأثیر بارهای ناشی از باد قرار دارند. این نیروهای باد باعث ایجاد ممان‌های واژگونی قابل توجه و بارهای افقی می‌شوند که پایه‌ها را به جابه‌جایی‌های جانبی سوق می‌دهند؛ علاوه‌بر این، مؤلفه‌های کششی باد بارهای محوری بزرگی ایجاد می‌کنند که تمایل دارند پایه‌ها را از زمین بلند کنند [۴ و ۵].

به دلیل تعداد بسیار زیاد این پایه‌ها در هر مگاوات، که گاهی به صدها عدد می‌رسد، استفاده از روش‌های سنتی و محافظه‌کارانه مهندسی می‌تواند هزینه‌های حفاری، مصالح و زمان اجرا را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد. از این رو، مهندسان به استفاده از پایه‌های کوبشی گرایش یافته‌اند که علاوه‌بر سرعت بالای اجرا، از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه هستند. با این حال، بهره‌گیری از آن‌ها نیازمند درک دقیق رفتار متقابل شمع و خاک در برابر نیروهای کششی و جانبی است [۶ تا ۸]. برای کاهش عدم قطعیت‌ها در طراحی و اطمینان از ظرفیت باربری واقعی فونداسیون‌ها، انجام آزمایش‌های بارگذاری در محل براساس استانداردهای بین‌المللی یک الزام اجتناب‌ناپذیر است. در این زمینه، استانداردهای ASTM D3689 و ASTM D3966 به‌عنوان مراجع اصلی در حوزه مهندسی ژئوتکنیک، چارچوب‌های فنی دقیقی برای سنجش جابه‌جایی‌های محوری در پاسخ به بارهای کششی و تغییر مکان‌های جانبی در اثر بارهای افقی ارائه می‌دهند [۹ و ۱۰].

استاندارد ASTM D3689 روش‌های اندازه‌گیری جابه‌جایی عناصر فونداسیون عمیق در اثر بارهای کششی استاتیک را تشریح می‌کند؛ این روش برای اطمینان از پایداری سازه در برابر بارهای بیرون کشنده ضروری است [۹]. هم‌زمان، استاندارد ASTM D3966 روش‌های سنجش پاسخ سیستم شمع-خاک به بارهای جانبی را ارائه می‌دهد که نقش مهمی در کنترل تغییر شکل‌های مجاز سازه در شرایط باد دارد [۱۰]. این استانداردها نه تنها حداقل الزامات لازم برای انجام آزمایش را مشخص می‌کنند، بلکه روش‌های مختلف بارگذاری، از جمله آزمایش سریع و آزمایش با بار نگه‌داشته‌شده^۷ را پیشنهاد می‌دهند تا مهندس طراح بتواند براساس اهداف پروژه، مناسب‌ترین روش را انتخاب کند. هدف از نگارش این مقاله ارائه یک بررسی تحلیلی و جامع از الزامات و روش‌های فنی مندرج در این دو استاندارد، با تمرکز ویژه بر چالش‌های خاص نیروگاه‌های خورشیدی است. در بسیاری از پروژه‌های بزرگ، به دلیل محدودیت‌های زمانی و بودجه، ممکن است جزئیات حیاتی آزمایشگاهی، مانند کالیبراسیون دقیق ابزارها، فاصله آزاد تیرهای تکیه‌گاهی و تأثیرات تغییرات دمایی بر ابزارهای دقیق، نادیده گرفته شود؛ این امر می‌تواند منجر به دریافت داده‌های نادقیق و طراحی‌های نایمن یا غیربهینه شود. این نوشتار با تمرکز بر دانش آزمایش‌های بارگذاری در محل کارشناسان مهندسی مشاور آزمون فولاد و استانداردهای اندازه‌گیری، به بررسی دقیق اجزای مختلف چیدمان آزمایش می‌پردازد و بر ضرورت رعایت دقیق عوامل فنی تأکید می‌کند.

تحلیل الزامات فنی و ابزارگذاری طبق استاندارد ASTM D3689

آزمایش بارگذاری کششی محوری در پروژه‌های نیروگاه خورشیدی، به دلیل تأثیر مستقیم نیروهای بیرون کشنده ناشی از باد، یکی از حیاتی‌ترین مراحل ارزیابی ژئوتکنیکی محسوب می‌شود. استاندارد ASTM D3689 مجموعه‌ای از حداقل الزامات را برای تضمین دقت و قابلیت تکرار این آزمایش‌ها ارائه می‌دهد. از منظر دانش آزمایشگاهی، نخستین رکن این آزمایش، سیستم اعمال بار است. استاندارد تأکید می‌کند که جک‌های هیدرولیک، سیستم پولیفنت زنجیری و حسگرهای بار باید دارای ظرفیت نامی حداقل ۲۰ درصد بالاتر از حداکثر بار پیش‌بینی شده باشند تا از خطاهای ناشی از اشباع فشار یا آسیب‌های مکانیکی جلوگیری شود. دقت حسگرهای بار به‌عنوان ابزار اندازه‌گیری نیرو باید در محدوده ۱ درصد بار اعمالی باشد. علاوه بر این، کل سیستم جک هیدرولیک، شامل پمپ و گیج‌های فشار، باید به‌صورت یک واحد کالیبره شود و دقت نهایی آن‌ها نباید از ۵ درصد بار حداکثر تجاوز کند [۹]. دومین رکن آزمایش، سیستم اندازه‌گیری تغییر مکان

است. استاندارد بر استفاده از یک سیستم اندازه‌گیری اصلی و حداقل یک سیستم جایگزین تأکید دارد. گیج‌های تغییر مکان باید دارای کورس جابه‌جایی حداقل ۵۰ میلی‌متر و ترجیحاً ۱۵۰ میلی‌متر باشند تا بتوانند جابه‌جایی‌های بزرگ نهایی در زمان گسیختگی را ثبت کنند. پایداری تیرهای مرجع برای قرائت جابه‌جایی نیز عاملی تعیین‌کننده است. این تیرها باید در فاصله‌ای ایمن، حداقل پنج برابر قطر شمع، نصب شوند تا تحت تأثیر جابه‌جایی‌های خاک ناشی از بارگذاری شمع یا نشست تکیه‌گاه‌های سیستم قرار نگیرند [۹]. در پروژه‌های نیروگاه خورشیدی، به دلیل تعدد پایه‌ها، روش آزمایش سریع اولویت بالایی دارد. در این روش، بار در گام‌های ۵ تا ۱۰ درصدی بار نهایی اعمال می‌شود. زمان نگهداری هر گام بار نباید کمتر از ۴ دقیقه و بیشتر از ۱۵ دقیقه باشد. این رویکرد به آزمایشگر اجازه می‌دهد در مدت زمان کوتاهی نمودار نیرو-تغییر مکان را استخراج کرده و مقاومت نهایی ژئوتکنیکی شمع را پیش از وقوع خزش‌های طولانی مدت تعیین کند [۹]. جدول (۱) خلاصه‌ای از مهم‌ترین الزامات فنی و نکات کلیدی این استاندارد را ارائه می‌دهد.

جدول (۱): خلاصه الزامات فنی و عوامل کلیدی آزمایش بارگذاری کششی محوری طبق استاندارد ASTM D3689 [۹].

عامل فنی	الزام استاندارد	ملاحظات کلیدی
دقت لودسل	۱ درصد بار اعمالی	برای حذف خطای خروج از مرکز توصیه می‌شود.
دقت سیستم جک هیدرولیک	۵ درصد حداکثر بار آزمایش	کالیبراسیون واحد پمپ، شیلنگ و جک الزامی است.
فاصله آزاد تکیه‌گاه‌ها	حداقل ۵ برابر قطر شمع	جلوگیری از تداخل حباب‌های تنش در نتایج
تعداد سیستم‌های اندازه‌گیری	حداقل ۲ سیستم (اصلی و جایگزین)	استفاده از ترکیب گیج عقربه‌ای و سیم و آینه
دوره کالیبراسیون تجهیزات	حداکثر ۶ ماه پیش از آزمایش	در صورت تغییر دمای شدید یا ضربه، کالیبراسیون مجدد الزامی است.
گام‌های بارگذاری	گام‌های ۵ تا ۱۰ درصد بار نهایی پیش‌بینی شده	منجر به ایجاد ۱۰ تا ۲۰ پله بارگذاری می‌شود
دقت گیج‌های تغییر مکان	دقت ۰/۲۵ میلی‌متر (۰/۱۰ اینچ) یا بهتر	گیج‌های تغییر مکان باید دارای کورس حداقل ۵۰ میلی‌متر باشند.
ایمنی محیط آزمایش	عدم حضور افراد نزدیک لودسل و جک	استفاده از مانیتورینگ از راه دور توصیه می‌شود.

دستگاه اعمال بار باید به‌گونه‌ای طراحی شود که بار کاملاً افقی و در امتداد محور مرکزی شمع اعمال شود تا از ایجاد ممان‌های مزاحم یا مؤلفه‌های بار عمودی جلوگیری شود. استفاده از جک‌های هیدرولیک مجهز به بلبرینگ کروی^۸، همراه با سامانه پولیفنت زنجیری^۹ برای کاهش بارگذاری خارج از مرکز^{۱۰} الزامی است. کالیبراسیون سامانه جک، شامل پمپ و گیج فشار، باید با دقت حداقل ۵ درصد انجام شود؛ در مواردی

تحلیل الزامات فنی و ابزارگذاری طبق استاندارد ASTM D3966

آزمایش بار جانبی براساس استاندارد ASTM D3966، پاسخ سامانه شمع-خاک را در برابر بارهای افقی اندازه‌گیری می‌کند و داده‌های مورد نیاز برای طراحی مهندسی و کنترل کیفیت را فراهم می‌آورد. از دیدگاه تجهیزات آزمایشگاهی،

که دقت بالاتری لازم است، استفاده از حسگر بار در سری با جک، با دقت ۲ درصد، توصیه می‌شود [۱۰]. درخصوص سامانه‌های عکس‌العمل، استاندارد ASTM D3966 روش‌های مختلفی را پیشنهاد می‌کند، از جمله استفاده از شمع‌های عکس‌العمل، مهار مرده یا سکوها‌ی وزنی. سامانه عکس‌العمل باید دارای ظرفیت مقاومتی حداقل ۲۵ درصد بالاتر از حداکثر بار آزمایش باشد. علاوه بر این، فاصله سامانه عکس‌العمل از شمع مورد آزمایش نباید کمتر از ۲۰ برابر قطر شمع باشد تا از تداخل تنش‌ها جلوگیری شود [۱۰]. اندازه‌گیری جابه‌جایی در این آزمایش نیازمند دقت بالا است.

استاندارد ASTM D3966 بر استفاده از یک سامانه اندازه‌گیری اصلی و یک سامانه جایگزین برای کنترل صحت داده‌ها و تداوم آزمایش در صورت بروز اختلال تأکید می‌کند. تیرهای مرجع که گج‌های عقربه‌ای روی آن‌ها نصب می‌شوند، باید به صورت مستقل و در فاصله حداقل ۲ متری از شمع مهار شوند. گج‌های عقربه‌ای باید دارای دقت حداقل ۰/۰۱ اینچ (۰/۲۵ میلی‌متر) و کورس جابه‌جایی حداقل ۷۵ میلی‌متر باشند. علاوه بر جابه‌جایی افقی، اندازه‌گیری چرخش سر شمع و جابه‌جایی‌های عمودی یا جانبی ناخواسته نیز به عنوان عوامل اختیاری برای تحلیل دقیق تر رفتار شمع پیشنهاد شده است [۱۰].

جدول (۲): خلاصه الزامات کلیدی و فنی استاندارد ASTM D3966 [۱۰].

عامل فنی	الزام استاندارد	ملاحظات کلیدی
دقت سامانه جک هیدرولیک	حداقل ۵ درصد بار اعمالی	کالیبراسیون باید پیش از هر سری آزمایش انجام شود.
دقت لودسل	۲ درصد بار اعمالی	تجهیز به بلبرینگ کروی برای کاهش خطای بارگذاری خارج از مرکز.
فاصله سامانه عکس‌العمل	حداقل ۲۰ برابر قطر شمع	جلوگیری از تأثیر سامانه عکس‌العمل بر رفتار خاک اطراف شمع.
دقت گج‌های تغییر مکان	دقت حداقل ۰/۰۱ اینچ (۰/۲۵ میلی‌متر)	کورس جابه‌جایی گج نباید کمتر از ۷۵ میلی‌متر باشد.
فاصله تکیه‌گاه تیر مرجع	حداقل ۷ فوت (۲ متر) از شمع	تکیه‌گاه‌ها باید مستقل از سامانه بارگذاری باشند.
روش بارگذاری استاندارد	تا ۲۰۰ درصد بار طراحی در گام‌های ۲۵ درصدی	زمان نگهداری گام‌ها بین ۱۰ تا ۲۰ دقیقه.
ایمنی استارت‌ها	تحميل حداقل ۲۵ درصد بار بیشتر از حداکثر بار آزمایش	استارت‌ها باید از جنس فولاد با صلبیت کافی باشند.
حفاظت از ابزار دقیق	محافظت در برابر تغییرات دما و بارش	جلوگیری از خطای ناشی از انبساط حرارتی تیرهای مرجع.

■ تحلیلی بر چالش‌های متدولوژی بارگذاری

در بسیاری از پروژه‌های احداث نیروگاه‌های خورشیدی در کشور، به دلیل تعدد پایه‌ها و فشار زمان‌بندی پروژه، استفاده از ماشین‌آلات موجود در سایت مانند بوم جرثقیل، دکل دستگاه پایه‌کوب، بیل مکانیکی یا لودر برای اعمال بارهای کششی یا جانبی به شمع رایج است. در این رویکرد غیراستاندارد، برای انجام آزمایش کشش، به‌طور معمول از جک هیدرولیک یا سیستم لیفتینگ ماشین برای بیرون کشیدن پایه استفاده می‌شود. با این حال، تحلیل مهندسی براساس الزامات پاراگراف ۸.۱.۱۱ استاندارد ASTM D3689 نشان می‌دهد که تمامی اجزای بارگذاری، شامل فریم‌های پشتیبان و اعضای باربر، باید دارای صلبیت و استحکام کافی باشند تا از هرگونه تغییر شکل اضافی یا ناپایداری در حین اعمال حداکثر بار جلوگیری شود.

ماشین‌آلات سنگین کارگاهی، به دلیل ماهیت بازوهای هیدرولیک و مفصل‌های متحرک خود، فاقد صلبیت ذاتی لازم هستند. لرزش‌های جزئی سامانه هیدرولیک و انعطاف‌پذیری دکل یا بوم در معرض بار، باعث ایجاد نوسانات در نیروی اعمالی می‌شوند و در عمل، شرایط «بارگذاری استاتیک» که پیش‌شرط اصلی هر دو استاندارد ASTM D3689 و ASTM D3966 است، نقض می‌شود. این عدم صلبیت می‌تواند منجر به ثبت نتایج کاذب در تغییر مکان‌ها شده و نمودار نیرو-جابه‌جایی را از مسیر واقعی خود خارج کند. در شکل (۱)، دو نمونه از چیدمان‌های نادرست، که در آن‌ها از بوم یا بدنه ماشین‌آلات غیرصلب برای اعمال بار کششی استفاده شده، به وضوح نمایش داده شده است.

در مقابل این رویکرد غیراستاندارد، استفاده از سیستم‌های صلب مهندسی، نظیر سه پایه یا چهار پایه فلزی، نه تنها یک راهکار متداول، بلکه روشی کاملاً منطبق بر الزامات بخش ۸.۶ استاندارد ASTM D3689 محسوب می‌شود. یک سه پایه فلزی صلب که به‌صورت متقارن بر سطح زمین یا روی صفحات تکیه‌گاهی مستقر شده‌است، مسیر مستقیم و پایداری را برای انتقال نیروی عکس‌العمل جک هیدرولیک یا سامانه پولیفنت زنجیری فراهم می‌کند. این آرایش سازه‌ای سبب می‌شود بردار نیروی کششی به‌صورت دقیق در امتداد محور طولی شمع قرار گیرد؛ موضوعی که مطابق پاراگراف ۸.۱.۹ استاندارد، یکی از الزامات کلیدی برای حذف اثر بارگذاری خارج از مرکز به شمار می‌رود. در شکل (۲)، نمونه‌ای از اعمال بار کششی با استفاده از یک سه پایه صلب مهندسی نمایش داده شده‌است که در آن، صلبیت فریم امکان اعمال بار با دقت بالا و به‌صورت کاملاً کنترل‌شده را فراهم کرده است. در چنین سیستمی، به دلیل حذف ارتعاشات ناخواسته و انعطاف‌پذیری‌های ذاتی ماشین‌آلات کارگاهی، جابه‌جایی‌های ثبت شده با استفاده از گیج‌ها فقط بازتاب‌دهنده رفتار واقعی خاک در برابر بار محوری بوده و نمودار بار-جابه‌جایی حاصل، از اعتبار تحلیلی و قابلیت تطبیق با مدل‌های نظری برخوردار است.



شکل (۱): نمونه‌هایی از چیدمان‌های غیراستاندارد در آزمایش بارگذاری کششی؛ استفاده از بوم غیرصلب ماشین‌آلات سنگین مانند جرثقیل و بیل مکانیکی که منجر به عدم کنترل نرخ بارگذاری و ایجاد خطا در اندازه‌گیری جابه‌جایی‌ها می‌شود.

مشکل اساسی دوم در استفاده از ماشین‌آلات برای اعمال بار، ناتوانی در کنترل دقیق نرخ بارگذاری و ایجاد بارهای ناگهانی است. استانداردهای بارگذاری تأکید دارند که هر گام بار باید به‌صورت پیوسته، نرم و بدون ضربه اعمال شود تا خاک فرصت بازتوزیع تنش و بروز رفتار خزش^{۱۱} را داشته باشد. در چیدمان‌های نادرست، به دلیل اصطکاک داخلی بالای جک‌های بزرگ ماشین‌آلات و حساسیت پایین شیرهای هیدرولیک آن‌ها نسبت به گام‌های کوچک بار، برای نمونه ۵ درصد بار نهایی، بار به شکل پله‌های نامنظم و ضربه‌ای وارد می‌شود. این وضعیت نه تنها دقت حسگرهای اندازه‌گیری نیرو را مختل می‌کند، بلکه می‌تواند باعث از بین رفتن زود هنگام پیوستگی و مقاومت برشی در فصل مشترک خاک و شمع شود؛ پدیده‌ای که منشأ آن اعمال ناگهانی و ضربه‌ای بار است، نه بارگذاری استاتیک واقعی و کنترل‌شده. در حالی که براساس پاراگراف ۱۰.۱.۲ استاندارد ASTM D3689، بار باید در بازه‌های زمانی مشخص و در کنترل دقیق اپراتور اعمال شود. با این وجود، در برخی کارگاه‌های داخلی کشور، این روش نادرست به اشتباه، به‌عنوان یک راهکار سریع پذیرفته شده‌است، در حالی که داده‌های حاصل از آن فاقد قابلیت ردیابی علمی بوده و انطباقی با منحنی‌های نظری ندارند.



شکل (۲): چیدمان صحیح و منطبق با الزامات آزمایش بارگذاری کششی با استفاده از سه پایه صلب فلزی، براساس استاندارد ASTM D3689.

یا شمع‌های عکس‌العمل مهار شده متصل هستند (همان‌گونه که در شکل (۳) نشان داده شده‌است) تنها راه اطمینان از صحت داده‌های مورد استفاده در طراحی فونداسیون نیروگاه‌های خورشیدی در معرض بادهای شدید به شمار می‌رود. جایگزینی این سامانه‌های صلب با ماشین‌آلات سنگین، مطابق آنچه در شکل (۴) مشاهده می‌شود، هر چند در نگاه نخست هزینه‌های تجهیز کارگاه را کاهش می‌دهد، اما در ادامه و به دلیل برآورد نادرست ظرفیت باربری، خطر بروز آسیب‌های سازه‌ای یا تحمیل هزینه‌های سنگین اصلاح و بازسازی را در نیروگاه‌های خورشیدی افزایش می‌دهد.

این الزام در آزمایش‌های بار جانبی براساس استاندارد ASTM D3966 اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. در این نوع آزمایش، هرگونه انحراف از راستای افقی یا ایجاد مؤلفه عمودی ناخواسته ناشی از بازوهای غیرصلب ماشین‌آلات، پاسخ جابه‌جایی جانبی شمع را به‌طور اساسی دچار اختلال می‌کند. استاندارد در بند ۴.۳ تصریح می‌کند که سامانه عکس‌العمل باید از صلبیت کافی برخوردار بوده و در فاصله‌ای مناسب از شمع در معرض آزمایش قرار گیرد تا ناحیه تنش ایجاد شده در خاک، رفتار واقعی شمع را مخدوش نکند. به‌کارگیری سامانه‌های اعمال بار افقی نظیر پولیفست زنجیری که به بلوک‌های بتنی سنگین



شکل (۴): نمونه‌های غیراستاندارد چیدمان آزمایش بار جانبی و عدم انطباق با استاندارد ASTM D3966.



شکل (۳): نمونه‌های استاندارد چیدمان آزمایش بار جانبی مطابق با استاندارد ASTM D3966.

احداث نیروگاه‌های خورشیدی در مقیاس مگاوات، فراتر از نصب تجهیزات الکتریکی، یک پروژه گسترده در حوزه مهندسی عمران و مهندسی ژئوتکنیک به شمار می‌آید. با توجه به ماهیت بارهای محیطی حاکم بر این سازه‌ها، فونداسیون‌های شمعی، به ویژه پایه‌های کوبشی، باید در طول عمر طراحی نیروگاه که به‌طور معمول حدود ۳۰ سال در نظر گرفته می‌شود، توان تحمل بارهای کششی و جانبی قابل توجهی را داشته باشند. تحلیل‌های ارائه شده در این مقاله نشان می‌دهد که هرگونه خطا در برآورد ظرفیت باربری شمع‌ها، نه تنها می‌تواند پایداری سازه را با مخاطره مواجه کند، بلکه در صورت اتخاذ طراحی‌های بیش از حد محافظه کارانه، منجر به افزایش غیرضروری مصرف مصالح، هزینه‌های اجرایی و زمان اجرای پروژه خواهد شد. در این چارچوب، آزمایش‌های بارگذاری در محل به‌عنوان معتبرترین ابزار برای ارزیابی رفتار واقعی شمع و خاک، نقش تعیین‌کننده‌ای در تایید صحت طراحی ایفا می‌کنند.

بررسی دقیق استانداردهای مرجع، نشان‌دهنده سخت‌گیری‌های هدفمند در حوزه «دانش آزمایشگاهی» برای کاهش خطاهای انسانی و ابزار دقیق است. طبق الزامات استاندارد ASTM D3689 برای بار محوری، دقت ۱ درصدی لودسل و کالیبراسیون تجهیزات حداکثر هر ۶ ماه، اساس اعتماد به داده‌ها محسوب می‌شود. همچنین، استاندارد ASTM D3966 با تأکید بر استفاده از بلبرینگ‌های کرووی و چیدمان‌های متقارن برای بارهای جانبی، بر حذف مؤلفه‌های اضافی ناشی از بارهای خارج از مرکز تمرکز دارد. رعایت فواصل آزاد، حداقل ۵ برابر قطر پایه، برای جلوگیری از تداخل حباب‌های تنش، وجه مشترک هر دو استاندارد در دستیابی به پاسخ واقعی سیستم شمع-خاک است.

یکی از یافته‌های اصلی این نوشتار، نقد روش متداول در برخی سایت‌های داخلی ایران است که در آن از بوم جرثقیل، بیل مکانیکی یا دستگاه‌های پایه‌کوب برای اعمال بارهای کششی یا جانبی استفاده می‌شود. این رویکرد، به دلیل عدم صلبیت ذاتی اجزای ماشین و اعمال بارهای ضربه‌ای و غیرقابل کنترل، اساس استاتیک بودن آزمایش را زیر سؤال می‌برد. داده‌های حاصل از چنین چیدمان‌هایی، به دلیل تداخل ارتعاشات ماشین و انعطاف‌پذیری بازوهای هیدرولیک، منجر به ثبت تغییر مکان‌های کاذب و درنهایت، تحلیل‌های نادرست ژئوتکنیکی می‌شود. در مقابل، استفاده از سیستم‌های مهندسی شده نظیر سه پایه یا چهار پایه‌های صلب فلزی، ضمن پوشش کامل الزامات استانداردهای ASTM، بستری پایدار برای اعمال بار تدریجی و دقیق فراهم می‌کند که تنها راه دستیابی به نمودارهای نیرو-جابجایی معتبر است. در راستای ارتقای کیفیت آزمایش‌های میدانی در صنعت انرژی‌های تجدیدپذیر، پیشنهادات زیر ارائه می‌شود:

♦ استانداردسازی چیدمان: مشاوران و دستگاه‌های نظارت باید از تأیید آزمایش‌هایی که با استفاده از بوم ماشین‌آلات سنگین و بدون فریم صلب واسط انجام می‌شوند، خودداری نموده و پیمانکاران را ملزم به استفاده از سیستم‌های صلب مانند سه پایه فلزی نمایند.

♦ سخت‌گیری در کالیبراسیون: با توجه به شرایط سخت محیطی سایت‌های خورشیدی (گرد و غبار و حرارت زیاد)، دوره کالیبراسیون تجهیزات ابزار دقیق باید به‌طور مستمر پایش شود و استفاده از لودسل‌های دارای محافظ محیطی توصیه می‌شود.

♦ بهره‌گیری از آزمایش‌های سریع: به‌منظور انطباق با سرعت بالای اجرای پروژه‌های خورشیدی، پیشنهاد می‌شود روش آزمایش سریع مطابق پاراگراف ۱۰.۱.۲ استاندارد ASTM D3689 به‌عنوان روش اصلی انجام آزمایش‌های کنترل کیفیت پذیرفته شود.

پی‌نوشت

1. Axial tensile load
2. Lateral load
3. Load Cell Accuracy
4. Hydraulic Jack Calibration
5. Quick Test
6. Photovoltaic (PV)
7. Maintained Load Test (MLT)
8. Spherical Bearing
9. Chain Pulley System
10. Eccentric Loading
11. Creep Behavior

مراجع

- [1] Gielen D, Boshell F, Saygin D, Bazilian MD, Wagner N, Gorini R. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews* 2019;24:38–50. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>.
- [2] Motahar S. Harnessing Renewable Energy for Sustainable Employment: A Comparative Study with a Focus on Iran 2024. <https://doi.org/10.22097/EEER.2024.465355.1334>.
- [3] Kaladi F, Wang F, Zahra Kherazi F. Structural Stability: A Comprehensive Review of Pile Foundations in Construction. *Journal of Asian Development Studies* 2023;12:412–25. <https://doi.org/10.62345/jads.2023.12.4.31>.
- [4] Saby N, Minasny B, Arrouays D, De Gruitjer J, Malone BP, Mcbratney AB. Designing soil monitoring schemes for large areas based on high resolution digital soil mapping products: a case study from France. Wageningen: 2017.
- [5] Zhussupbekov AZ, Frankovská J, Stacho J, Al-Mhaidib AI, Doubrovsky M, Uranhayev N, et al. Geotechnical and construction considerations of pile foundations in problematical soils. 15th Asian Regional Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, ARC 2015: New Innovations and Sustainability, Asian Regional Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering; 2015, p. 2704–9. <https://doi.org/10.3208/jgssp.TC305-05>.
- [6] Enrique J, Marín FP. TECHNICAL SPECIFICATIONS FOR CARRYING OUT RAMMING AND STATIC LOAD TESTS FOR THE DESIGN OF FOUNDATIONS WITH METALLIC PILES IN PHOTOVOLTAIC POWER PLANTS. n.d.
- [7] Carter JP, Nazem M. Analysis of dynamic penetration of soils. From Materials to Structures: Advancement Through Innovation - Proceedings of the 22nd Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials, ACMSM 2012, 2013, p. 3–13. <https://doi.org/10.1201/b15320-3>.
- [8] Feng J, Luo R, Dong X, Zhang X, Shen Q. Performance of Monotonic Pile Penetration in Sand: Model Test and DEM Simulation. *Buildings* 2024;14. <https://doi.org/10.3390/buildings14103327>.
- [9] Test Methods for Deep Foundations Under Static Axial Tensile Load 2022. https://doi.org/10.1520/D3689_D3689M-22.
- [10] Test Methods for Deep Foundations Under Lateral Load 2022. https://doi.org/10.1520/D3966_D3966M-22.

نویسنده

زینب عباس اصل حیزانی^۱*۱. شرکت پژوهش و رزان یکتای اروند،
شهرستان خرمشهر، ایران

*Z1993abbasi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۲۶

آنالیز و بررسی حوادث به
روش TRIPOD-BETA در
یکی از صنایع پتروشیمی

واژه‌های کلیدی

ایمنی، حادثه، ترای پاد بتا، تحلیل حادثه، خطای انسانی.

چکیده

تحلیل و بررسی حوادث در یک شرکت پتروشیمی با روش ترای پاد بتا^۱ (تحلیل ریشه‌ای حوادث) انجام شد. برای اجرای این روش، مصاحبه‌ای با کارکنان شرکت صورت گرفت و پرسش‌نامه‌ها نیز توزیع شد. براساس اظهارات کارکنان و پاسخ‌های پرسش‌نامه‌ها، حوادث با استفاده از نرم‌افزار اینوستیگیتور^۲ (۳) تحلیل شدند. نتایج نشان داد که خطای انسانی و رفتارهای نایمن عامل اصلی وقوع حوادث هستند. همچنین، دیدگاه و تعهد مدیریت به ایمنی یکی از مهم‌ترین عوامل پیشگیری از حوادث به شمار می‌رود که متأسفانه در این شرکت نقش بسیار محدودی دارد.

صنعت نفت به دلیل ماهیت مواد، تجهیزات و فرآیندهای خود همواره با خطر وقوع حوادث جدی مواجه است. سالانه تعداد زیادی حادثه منجر به آسیب‌های جسمانی و مرگ در این صنعت گزارش می‌شود. این حوادث نه تنها باعث از دست رفتن نیروی انسانی می‌شوند، بلکه روند اجرایی صنعت را مختل کرده و خسارات سنگینی به تأسیسات وارد می‌کنند و به‌طور هم‌زمان موجب ایجاد آلودگی گسترده در محیط‌زیست می‌شوند. در سال‌های اخیر، روش‌های ارزیابی خطر همواره مورد توجه بوده‌اند، اما اگر بدون شناسایی علل اصلی حوادث تنها بر تحلیل خطر تمرکز کنیم، پرسش‌هایی مطرح می‌شود: «چه چیزی می‌تواند اشتباه شود؟»، «به چه میزان؟»، «چه زمانی؟» و

«چگونه؟». با تحلیل و بررسی سوابق حوادث می‌توان به این پرسش‌ها پاسخ داد [۱].

تجربه نشان می‌دهد که وقوع حوادث بزرگ تقریباً هرگز به یک علت محدود نمی‌شود، اما بیشتر حوادث شامل عوامل علی مرتبط و چندگانه هستند. ایجاد روشی برای پیشگیری از حوادث شغلی، یکی از ضروریات جوامع صنعتی به شمار می‌رود. هدف از بررسی حادثه این است که توالی وقایع شناسایی شود و تمام دلایل مؤثر بر رخداد حادثه مورد تحلیل قرار گیرند تا پیشنهادهای مناسبی برای کاهش خطر و پیشگیری از وقوع حوادث مشابه در آینده ارائه شود [۲]. با توجه به این که امروزه حوادث جزء جدانشدنی کار در محیط‌های صنعتی هستند و گاهی منجر به آسیب‌های جبران‌ناپذیر به سلامت و بهداشت کارکنان، تجهیزات، سرمایه، محیط‌زیست و اعتبار می‌شوند، ضروری است با استفاده از روش‌ها و مدل‌های جامع، گام‌هایی برای پیشگیری و کاهش حوادث برداشت. تحلیل، بخشی ویژه از فرآیند حوادث است که در این زمینه می‌توان از انواع روش‌ها بهره گرفت.

یکی از روش‌های مؤثر و کاربردی تحلیل حوادث در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، روش ترای‌پاد بتا (تحلیل ریشه‌ای حوادث) است. در این روش، با بررسی و تحلیل حوادث گذشته و سوابق مرتبط با شرکت یا سازمان مورد نظر، اشکالات آشکار یا سطحی، پیش‌شرایط و اشکالات پنهان شناسایی می‌شوند تا اقدامات لازم برای کنترل و پیشگیری از وقوع مجدد آن‌ها صورت گیرد. اشکالات سطحی شامل نقص در سیستم‌های کنترلی و دفاعی است که به صورت رفتارها یا شرایط ناایمن بروز می‌کنند و در هنگام وقوع حادثه به سهولت قابل شناسایی هستند.

پیش‌شرایط شامل حالت‌های سیستمی، روحی، روانی، موقعیتی یا محیطی هستند که به‌طور مستقیم به شکل‌گیری علل سطحی منجر می‌شوند. اشکالات پنهان به ناکارآمدی‌ها یا شرایط غیرطبیعی اطلاق می‌شود که زمینه ایجاد پیش‌شرایط را فراهم می‌کنند [۳]. شناسایی و کشف این عوامل برای انجام اقدامات کنترلی و اصلاحی و همچنین پشتیبانی از تصمیم‌گیری‌های مدیریتی سودمند است و با ارائه راهکارهای مناسب می‌توان از وقوع حوادث مشابه در آینده جلوگیری نمود.

مبنای طبقه‌بندی خطاها براساس علت وقوع آن‌ها است. اگرچه ماهیت انسان به‌گونه‌ای است که دچار خطا می‌شود، اما برای بروز این خطاها دلایلی وجود دارد که برخی از آن‌ها خارج از کنترل مستقیم فرد خطاکار هستند. شناخت و درک این دلایل می‌تواند نقش مؤثری در پیشگیری از وقوع خطاها داشته باشد. بر این اساس، بیل موسیتا خطاها را به سه دسته تقسیم کرده است [۴]:

◆ خطاهای مرتبط با فرد؛

◆ خطاهای مرتبط با موقعیت؛

◆ خطاهای مرتبط با سیستم.

براساس نتایج مطالعات گوناگون، خطاهای انسانی عامل اصلی وقوع حوادث شناخته می‌شوند. به‌عنوان نمونه، هاینریش^۳ حدود ۸۸ درصد حوادث را ناشی از خطاهای انسانی گزارش کرده است [۵]. همچنین در پژوهش درو^۴، ۸۰ تا ۹۰ درصد حوادث به خطاهای انسانی نسبت داده شده‌اند [۶] و بیلینگ^۵ نیز خطاهای انسانی را عامل وقوع ۷۰ تا ۹۰ درصد حوادث معرفی می‌کند [۷]. بررسی آمار حوادث ۹ ساله ایران (از سال ۱۳۶۹ تا ۱۳۷۷) نشان می‌دهد که علت اصلی وقوع حوادث در تمام سال‌های مورد بررسی، به جز سال ۱۳۶۹، خطاهای انسانی بوده است. این عامل در طبقه‌بندی ارائه شده توسط سازمان تأمین اجتماعی با عنوان «بی‌احتیاطی» ثبت شده است. همچنین اولدر و اسپایسر^۶ در بررسی علل وقوع حوادث بر این باورند که در کنار عوامل محیطی و تجهیزات، خود افراد یکی از علل اساسی بسیاری از حوادث به شمار می‌روند [۸]. در مطالعه‌ای دیگر که توسط شینار^۷ انجام شده است، خطای انسانی به‌عنوان عامل اصلی بخش قابل توجهی از حوادث رانندگی معرفی شده است [۹].

حادثه یکی از عوامل مهم در از بین رفتن توانمندی‌های بالقوه موجود در صنایع به شمار می‌رود. بدون تردید، نخستین گام در مسیر کنترل حوادث، تحلیل آن‌ها با هدف شناسایی علل ریشه‌ای است. ریشه‌یابی حادثه با هدف ارتقای سیستم ایمنی و جلوگیری از تکرار حوادث مشابه، از ارکان اصلی برنامه‌های مدیریت ایمنی، بهداشت و محیط‌زیست^۸ محسوب می‌شود. روش ترای‌پاد بتا (تحلیل ریشه‌ای حوادث) یکی از روش‌های ریشه‌یابی حوادث است که به دلیل نگاه ویژه به نقش خطای انسانی، به‌طور گسترده در صنایع نفتی به کار گرفته می‌شود. این روش با استفاده از نرم‌افزارهایی مانند اینوستیگیتور (۳) قابل اجرا است و با هدف پیشگیری از وقوع حوادث مشابه، بر آموزش مبتنی بر حوادث گذشته استوار است [۱۰].

روش و مراحل انجام پژوهش

در میان روش‌های متداول تحلیل حوادث، روش ترای‌پاد (تحلیل ریشه‌ای حوادث) به دلیل نوع نگاه آن به چگونگی کاهش نقش خطای انسانی، جایگاه ویژه‌ای در مقایسه با سایر روش‌ها دارد. هدف این روش، تفکیک یک مسئله به چند علت اصلی است که براساس آن، علل ریشه‌ای به شکلی ساختارمند شناسایی می‌شوند. در این رویکرد، اطلاعات در قالب یک نمودار منطقی درختی سازمان‌دهی شده و نتایج به‌صورت تصویری نمایش داده می‌شوند تا درنهایت، اقدامات اصلاحی مناسب بر اجزای سازمان اعمال شود [۱۱]. این روش با تحلیل حادثه در سه مرحله انجام می‌شود که شامل موارد زیر است:

۱. شناسایی زنجیره رویدادهایی که موجب تبدیل یک منبع بالقوه به یک حادثه می‌شوند؛
۲. تعیین موانعی که باید از وقوع حادثه جلوگیری کنند؛
۳. شناسایی عللی که منجر به خطا و ایجاد نقص در سیستم‌های کنترلی شده‌اند [۳].

نمودار ترای‌پاد (تحلیل ریشه‌ای حوادث) زنجیره‌ای از رویدادها را نمایش می‌دهد که نشان‌دهنده ناکارآمدی اقدامات کنترلی مرتبط با هر خطر است. هسته اصلی این روش از سه مفهوم رویداد، مخاطره و هدف تشکیل شده‌است. در این زنجیره مشخص می‌شود کدام اقدامات کنترلی در محل وجود داشته‌اند اما به درستی عمل نکرده‌اند و چه اقدامات دیگری برای بهبود کنترل خطر ضروری است. در این پژوهش، یک پرسش‌نامه تهیه و در اختیار افرادی قرار گرفت که به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم با حوادث رخ داده در ارتباط بوده‌اند. براساس پاسخ‌های پرسش‌نامه و مستندات تحلیل حادثه در این شرکت، فرآیند بررسی اجرا شد. در این پژوهش، شش حادثه به شرح زیر مورد بررسی قرار گرفت:

حادثه (۱) سقوط در گودال

ریگر عملیات گودبرداری به دلیل قرار گرفتن در شرایط محیطی پرخطر، از گودالی با عمق تقریبی ۷ متر سقوط کرده و دچار مصدومیت شامل شکستگی پیشانی و دست و پای چپ شد. فرد مذکور در هنگام حادثه در حال صحبت با تلفن همراه بوده و مسئولیت هدایت بیل مکانیکی را بر عهده داشت.

حادثه (۲) برق‌گرفتگی

جوشکار برای انجام عملیات جوشکاری وارد فضای بین

دو سقف مخازن با سقف شناور شد. پس از آن که همه کارکنان برای صرف نهار و استراحت قصد خروج از مخزن را داشتند، متوجه غیبت وی شدند. پس از مراجعه به محل کار وی و برداشتن فن موجود روی ورودی، با بدن بی‌جان فرد مواجه شدند. بررسی‌های انجام شده و اعلام علت فوت از سوی پزشکی قانونی نشان داد که متوفی بر اثر لخت شدن کابل لامپ روشنایی و برقدار شدن جداره محافظ آن دچار برق‌گرفتگی شده و متأسفانه در محل فوت کرده است.

حادثه (۳) سقوط بار از جرثقیل

در هنگام جابجایی پمپ داخل خط تولید با جرثقیل، حین قرار دادن پایه‌های پمپ، یکی از تسمه‌های جرثقیل پاره و باعث سقوط دستگاه تزریق شد. حادثه زمانی رخ داد که کارگر برای نصب پایه‌ها اقدام می‌کرد و متأسفانه پمپ روی وی سقوط کرد. تلاش‌های تیم امداد برای نجات وی موفقیت‌آمیز نبود و کارگر در محل فوت شد.

حادثه (۴) سقوط از ارتفاع

جوشکار روی پلتفرم در ارتفاع ۹ متری مشغول جوشکاری بود که به دلیل از دست دادن تعادل و نبود تجهیزات ایمنی، از پلتفرم سقوط کرد و متأسفانه به دلیل شدت جراحات در محل فوت شد.

حادثه (۵) مرگ بر اثر گاز فاضلاب

دو نفر از کارگران شهرداری صنعتی برای باز کردن گرفتگی منهول فاضلاب خارج از محوطه عملیاتی مجتمع وارد منهول شدند و در اثر استنشاق گاز هیدروژن سولفید جان خود را از دست دادند.

حادثه (۶) آتش‌سوزی در مخزن

در ساعت‌های آغازین شیفت کاری، پس از انجام یک جوشکاری سبک در یکی از لوله‌های منتهی به مخازن نگهداری سوخت، انفجار و آتش‌سوزی گسترده‌ای رخ داد. با شروع حریق، کارگران محل کار را ترک کردند و نیروهای آتش‌نشانی در محل حاضر شدند. درنهایت، پس از فعالیت حدود ۳۰ دستگاه خودرو آتش‌نشانی، عملیات اطفای حریق و ایمن‌سازی محیط طی دو روز انجام شد. در این حادثه، یک نفر جان خود را از دست داد و ۱۸ نفر نیز مجروح شدند.

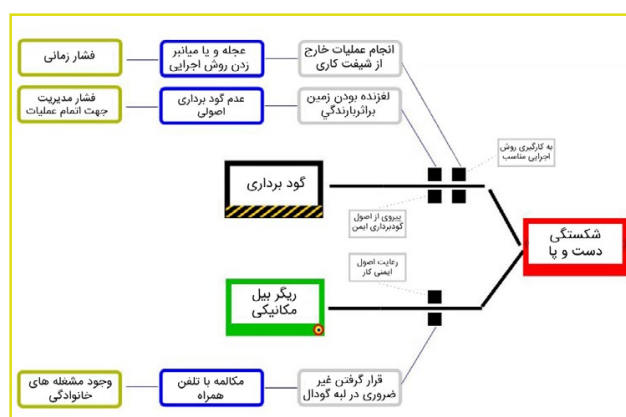
یافته‌ها

با توجه به این شش حادثه، عواملی که به‌طور مستقیم، غیرمستقیم و همچنین علل ریشه‌ای در وقوع آن‌ها نقش داشته‌اند، مورد بررسی قرار گرفتند. توضیحات مرتبط با هر حادثه در قالب جداول (۱) تا (۶) ارائه شده‌است.

جدول (۱): تحلیل علل حادثه سقوط در گودال.

نوع عامل	عوامل شناسایی شده
علل مستقیم	<ul style="list-style-type: none"> انجام عملیات گودبرداری خارج از شیفت کاری (کار در شب)؛ لغزنده بودن زمین بر اثر بارندگی؛ قرار گرفتن ناخواسته ریگر در لبه گودال.
علل غیرمستقیم	<ul style="list-style-type: none"> عجله یا میانبر زدن در روش اجرایی و کار خارج از شیفت کاری؛ عدم گودبرداری اصولی؛ مکالمه ریگر با تلفن همراه.
علل ریشه‌ای	<ul style="list-style-type: none"> فشار زمانی برای انجام کار و تعجیل در اتمام عملیات؛ فشار مدیریت برای اتمام عملیات؛ مشکلات خانوادگی.

مجموعه عوامل فوق در قالب نمودار در شکل (۱) نمایش داده شده‌است.



شکل (۱): نمودار علل حادثه سقوط در گودال.

محیط کار؛

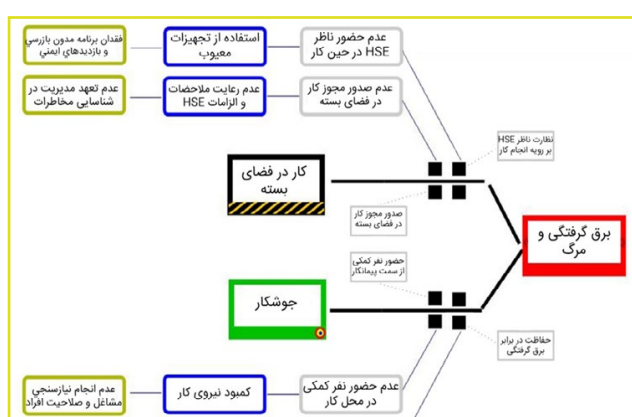
◆ اعمال نظارت و کنترل مؤثر توسط مسئولین HSE پروژه و برگزاری جلسات شروع کار.

◆ شناسایی مشاغل حساس مانند رانندگی، ریگری و راهنمایی ماشین‌آلات و اعمال نظارت و کنترل‌های دقیق توسط مسئولین HSE پروژه، از جمله اقدامات فوری پیشگیری از حوادث مشابه است.

جدول (۲): تحلیل علل حادثه برق گرفتگی.

نوع عامل	عوامل شناسایی شده
علل مستقیم	<ul style="list-style-type: none"> عدم حضور ناظر HSE در حین انجام کار؛ عدم صدور مجوز کار در فضای بسته؛ عدم حضور نفر کمکی در محل کار؛ عمل نکردن کلید محافظ جان تابلوی مربوطه.
علل غیرمستقیم	<ul style="list-style-type: none"> استفاده از تجهیزات معیوب؛ عدم رعایت ملاحظات و الزامات HSE؛ کمبود نیروی کار؛ عدم اتصال کلید محافظ جان توسط جوشکار.
علل ریشه‌ای	<ul style="list-style-type: none"> فقدان برنامه مدون بازرسی و بازدیدهای ایمنی؛ عدم تعهد مدیریت در شناسایی مخاطرات؛ عدم انجام نیازسنجی مشاغل و بررسی صلاحیت افراد؛ کمبود آموزش‌های کافی.

مجموعه عوامل ذکر شده به‌صورت نمودار در شکل (۲) نمایش داده شده‌اند.



شکل (۲): نمودار علل حادثه برق گرفتگی.

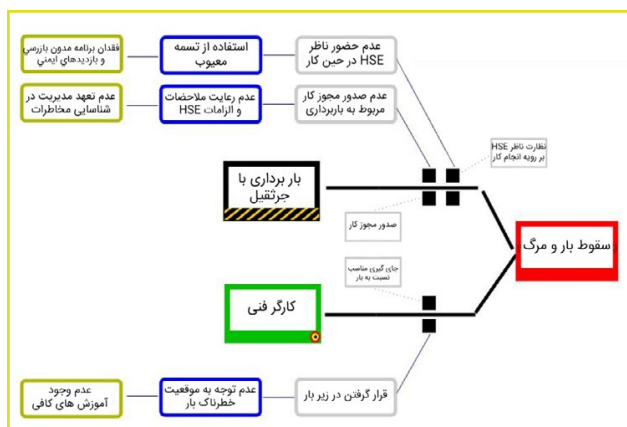
◆ نتیجه‌گیری و پیشنهادات پیشگیری از حادثه برق گرفتگی

◆ الزام تمام کارکنان به رعایت الزامات، قوانین، مقررات و دستورالعمل‌های HSE و توجه به نقش آنها در پیشگیری از وقوع حوادث؛

◆ نتیجه‌گیری و پیشنهادات برای پیشگیری از حوادث مشا

◆ محدودیت در استفاده از تلفن همراه حین انجام کار؛

◆ برگزاری دوره‌های کاربردی و مؤثر ایمنی، بهداشت و محیط‌زیست برای کارکنان با توجه به خطرهای موجود در



شکل (۳): حادثه سقوط بار از جرثقیل.

نتیجه‌گیری و پیشنهادات پیشگیری حادثه سقوط بار از جرثقیل

در بازرسی سیم‌بکسل‌ها از دستورالعمل‌ها و استانداردهای معتبر استفاده شود؛

سیم‌بکسل‌ها نباید پیچش، موج شکستگی، لهیدگی، سایش، سوختگی یا زنگ‌زدگی داشته باشند. بازشدگی، چندرشته شدن یا هرگونه آسیب مشابه غیرقابل قبول است؛

تحمل ظرفیت مجاز سیم‌بکسل بستگی به تعداد رشته‌ها، نوع بافت و قطر سیم‌بکسل دارد؛

سیم‌بکسل‌ها می‌توانند مطابق جداول مندرج در استانداردها، در آزمایشگاه‌های معتبر و در معرض تنش‌های کششی، پیچشی و پرشی آزمون شوند؛

تمامی بخش‌های جرثقیل باید به‌صورت روزانه، هفتگی، ماهانه و سالیانه بررسی و در برگیره ثبت شوند؛

بکسل‌ها و سیم‌هایی که ضربه دیده یا آسیب دیده‌اند نباید استفاده شوند؛

هنگام بالا و پایین بردن عمودی بار، از عدم نوسان آن اطمینان حاصل شود؛

حداکثر ظرفیت مجاز جرثقیل باید روی دستگاه مشخص و حک شود.

تحت هیچ شرایطی بار نباید برای مدت طولانی به‌صورت معلق در هوا نگه داشته شود؛

جرثقیل‌ها باید دارای گواهی‌نامه بازرسی فنی از مراکز صلاحیت‌دار باشند؛

اپراتور برای بست بار باید دوره آموزشی ریگری^{۱۱} را گذرانده باشد؛

صدور مجوز انجام کار توسط واحد ایمنی برای عملیات باربرداری الزامی است.

تدوین دستورالعمل‌ها و روش‌های اجرایی ساده، شفاف و قابل فهم، با مشخص کردن دقیق مسئولیت کارکنان؛

اعمال روش‌های انتخاب، تعیین صلاحیت و شایستگی کارکنان (توانایی، دانش، مهارت، تجربه و انضباط کاری) در تمام سطوح سازمان، به ویژه در مراحل بدو استخدام؛

بازنگری رویه‌های شناسایی خطرات و تعیین اقدامات پیشگیرانه به‌منظور کنترل و کاهش خطر؛

بازنگری سیستم صدور مجوز کار ایمن همراه با برگزاری دوره‌های آموزشی مستمر و اثربخش؛

الزام دریافت مجوز برای انجام هرگونه فعالیت در فضاهای محصور توسط مسئولین اجرای عملیات؛

حضور نفر کمکی مؤثر به ازای هر نفر مشغول به کار در فضاهای محصور؛

انجام بازرسی و آزمایش دوره‌ای از تمامی کلیدهای محافظ جان و اطمینان از عملکرد صحیح آن‌ها و همچنین

استقرار سیستم رنگ‌بندی استاندارد^۹ برای تابلوهای برق، تجهیزات الکتریکی و مکانیکی و کابل‌های برق؛

ولتاژ مورد استفاده برای روشنایی در فضای محصور باید کمتر از ۷۲ ولت باشد؛

اجرای صحیح دستورالعمل سیستم تشویق و تنبیه؛

برگزاری منظم و مستمر بازدید ایمنی^{۱۰} و پایش اعمال و شرایط ایمن کار با هدف کاهش و حذف موارد ناایمن؛

پیاپی‌سازی روش‌های اجرایی مدون برای شناسایی نیازهای آموزشی کارکنان مطابق با فرآیندهای کاری و پایش مستمر اثربخشی آموزش‌های ارائه شده.

جدول (۳): تحلیل علل حادثه سقوط بار از جرثقیل.

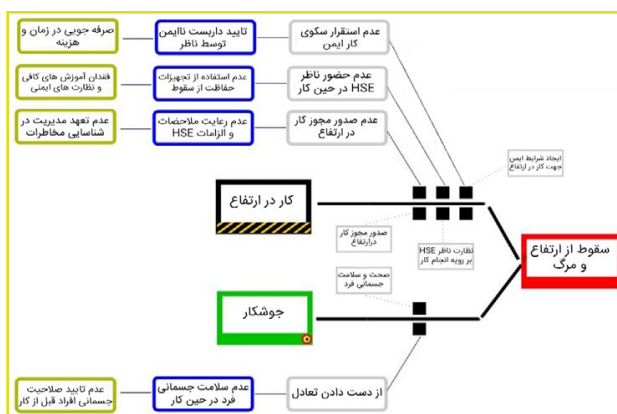
نوع عامل	نوع ناپیوستگی
علل مستقیم	<ul style="list-style-type: none"> عدم حضور ناظر HSE در حین کار؛ عدم صدور مجوز کار مربوط به باربرداری؛ قرار گرفتن فرد در زیر بار.
علل غیرمستقیم	<ul style="list-style-type: none"> استفاده از تسمه معیوب؛ عدم رعایت الزامات و ملاحظات HSE؛ عدم توجه به موقعیت خطرناک بار.
علل ریشه‌ای	<ul style="list-style-type: none"> فقدان برنامه مدون بازرسی و بازدیدهای ایمنی؛ عدم تعهد مدیریت در شناسایی مخاطرات؛ کمبود آموزش‌های کافی.

مجموعه عوامل ذکر شده در قالب نمودار در شکل (۳) نمایش داده شده‌است.

جدول (۴): تحلیل علل حادثه سقوط از ارتفاع.

نوع عامل	عوامل شناسایی شده
علل مستقیم	<ul style="list-style-type: none"> عدم استقرار سکوی کار ایمن؛ عدم حضور ناظر HSE در حین انجام کار؛ عدم صدور مجوز کار در ارتفاع؛ از دست دادن تعادل فرد.
علل غیرمستقیم	<ul style="list-style-type: none"> تأیید داربست نالایمن توسط ناظر؛ عدم استفاده از تجهیزات حفاظت در برابر سقوط؛ عدم رعایت الزامات و ملاحظات HSE؛ عدم آمادگی و سلامت جسمانی فرد در زمان انجام کار.
علل ریشه‌ای	<ul style="list-style-type: none"> صرفه‌جویی در زمان و هزینه؛ کمبود آموزش‌های مؤثر و نظارت‌های ایمنی؛ عدم تعهد مدیریت در شناسایی و کنترل مخاطرات؛ عدم ارزیابی و تأیید صلاحیت جسمانی افراد پیش از شروع کار.

مجموعه عوامل شناسایی شده در قالب نمودار در شکل (۴) نمایش داده شده‌است.

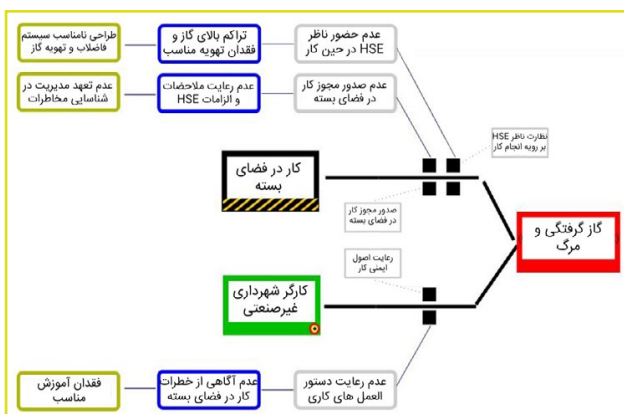


شکل (۴): نمودار تحلیل حادثه سقوط از ارتفاع.

جدول (۵): تحلیل علل حادثه مرگ با گاز فاضلاب.

نوع عامل	عوامل شناسایی شده
علل مستقیم	<ul style="list-style-type: none"> عدم حضور ناظر HSE در حین انجام کار؛ عدم صدور مجوز کار در فضای بسته؛ عدم رعایت دستورالعمل‌های کاری.
علل غیرمستقیم	<ul style="list-style-type: none"> تراکم بالای گاز و فقدان تهویه مناسب؛ عدم رعایت الزامات و ملاحظات HSE؛ ناآگاهی از مخاطرات کار در فضای بسته.
علل ریشه‌ای	<ul style="list-style-type: none"> طراحی نامناسب سیستم فاضلاب و تهویه گاز؛ عدم تعهد مدیریت در شناسایی و کنترل مخاطرات؛ کمبود آموزش‌های مؤثر.

مجموعه عوامل شناسایی شده در قالب نمودار در شکل (۵) نمایش داده شده‌است.



شکل (۵): نمودار تحلیل حادثه مرگ با گاز فاضلاب.

◆ نتیجه‌گیری و اقدامات پیشگیرانه حادثه مرگ با گاز فاضلاب

◆ ارائه آموزش‌های هدفمند و کاربردی به کارکنان صنعت، به‌ویژه تعمیرکاران، درباره مخاطرات ناشی از ورود و کار در فضای محدود؛

◆ تهیه و تدوین دستورالعمل‌های ایمنی ویژه صناعی که احتمال ورود و انجام فعالیت در فضاهای محدود در آن‌ها وجود دارد؛

◆ برگزاری دوره‌های آموزشی مستمر برای تمامی کارکنان و مهندسان با محوریت شناسایی مخاطرات فضاهای محدود و روش‌های کنترل آن‌ها؛

◆ تأمین و بکارگیری تجهیزات مناسب تهویه فضاهای محدود، شامل دمنده، مکنده و لوله‌های انعطاف‌پذیر؛

◆ فرهنگ‌سازی و اطلاع‌رسانی عمومی به‌منظور افزایش حساسیت کارکنان نسبت به خطرات کار در فضاهای محدود.

◆ نتیجه‌گیری و اقدامات پیشگیرانه حادثه سقوط از ارتفاع

◆ استفاده از کمر بند ایمنی و اتصال طناب ایمن، به‌ویژه هنگام راه رفتن روی سازه‌ها و ساختارهای مرتفع الزامی است؛

◆ استفاده صحیح و مستمر از تجهیزات حفاظت فردی متناسب با نوع فعالیت ضروری است؛

◆ اخذ مجوز کار در ارتفاع پیش از شروع هرگونه فعالیت الزامی است؛

◆ در موارد لازم، استفاده از سبد حمل نفر به‌عنوان روش ایمن جابه‌جایی افراد در ارتفاع توصیه می‌شود.

براساس آیین‌نامه ایمنی کار در ارتفاع، انجام فعالیت در ارتفاع بیش از ۲ تا ۳ متر از سطح مبنا، نیازمند به‌کارگیری اقدامات حفاظتی و ایمنی متناسب با شرایط کار است.

نقش مؤثری در پیشگیری از وقوع و جلوگیری از گسترش آتش‌سوزی‌های صنعتی دارد.

نتیجه‌گیری

براساس تحلیل حوادث مورد بررسی، مشخص شد که حدود ۸۸ درصد حوادث در صنایع پتروشیمی ناشی از خطای انسانی رخ می‌دهند و در تمام حوادث آنالیز شده، خطاهای انسانی نقش اصلی را ایفا کرده‌اند. عوامل مؤثر در این خطاها شامل فشار روحی و روانی بر کارکنان، فشار مدیریت برای تسریع عملیات، صرفه‌جویی در زمان و هزینه، عجله افراد برای اتمام کار، عدم آگاهی از مخاطرات محیط کار، عدم اطلاع‌رسانی به واحد HSE، عدم رعایت دستورالعمل‌ها و الزامات ایمنی، عدم بازرسی تجهیزات و عدم استفاده از وسایل حفاظت فردی بوده است. در مقابل، شرایط نایمن تنها ۱۲ درصد از دلایل حوادث را تشکیل می‌دهند؛ برای نمونه، حادثه سقوط ریگر در گودال تحت تأثیر هم‌زمان شرایط نایمن و اعمال نایمن رخ داده بود که شامل لغزنده بودن لبه گودال و استفاده از تلفن همراه حین انجام کار بود.

نتایج تحلیل‌ها نشان می‌دهد که رعایت اصول ایمنی و اجرای دستورالعمل‌های کاری می‌تواند از بروز بسیاری از حوادث جلوگیری کند، اما علل ریشه‌ای که در ظاهر دیده نمی‌شوند، به‌عنوان عوامل اصلی حادثه نقش تعیین‌کننده دارند. بنابراین، برای پیشگیری مؤثر از حوادث، صدور مجوز کار پیش از شروع فعالیت‌ها در واحدهای صنعتی ضروری است؛ این مجوز باید حضور مسئولان اجرایی و HSE را تضمین کرده و اطمینان حاصل کند که آن‌ها با مخاطرات محیط کار و روش‌های کنترل آن آشنا هستند و صلاحیت لازم برای نظارت را دارند. همچنین تمامی کارکنان باید ملزم به پیروی از دستورالعمل‌های ایمنی و کاری باشند.

نقش مدیریت در پیشگیری از حوادث بسیار حیاتی است و شامل برنامه‌ریزی آموزشی منظم، شناسایی و ارزیابی مخاطرات محیط کاری، عدم وارد کردن فشار زمانی یا مالی غیرضروری به کارکنان، ارزیابی دوره‌ای سلامت جسمانی و روانی کارکنان و الزام واحدها به هماهنگی با واحد HSE پیش از انجام هر فعالیت می‌شود. علاوه بر این، بررسی حوادث گذشته و درس‌آموزی از آن‌ها، ارزیابی شبه‌حادثه‌ها و توجه جدی به آن‌ها و اطمینان از شرایط جسمانی و روانی مناسب کارکنان قبل از انجام فعالیت‌های پرخطر، از دیگر اقدامات مؤثر در کاهش وقوع حوادث ناشی از خطای انسانی است.

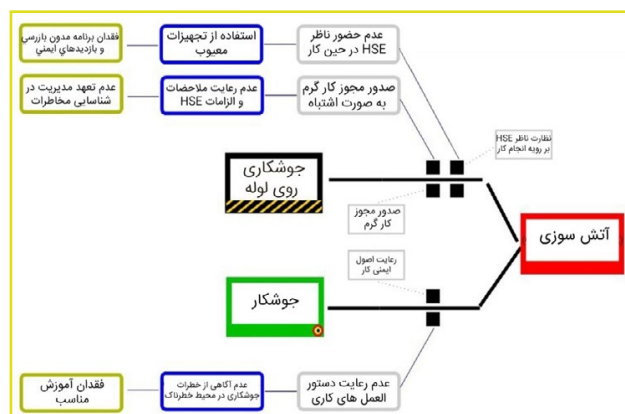
در مجموع، ترکیب رعایت دستورالعمل‌های ایمنی، آموزش مستمر، نظارت مدیریتی و تحلیل منظم حوادث، می‌تواند به‌طور چشمگیری خطر حوادث را کاهش داده و ایمنی کارکنان و تجهیزات در صنایع پتروشیمی و واحدهای صنعتی مشابه را تضمین کند.

براساس الزامات ایمنی، کارفرما موظف است پیش از ورود کارگران به فضای محدود، از ایمن بودن شرایط محیطی شامل میزان اکسیژن، وجود گازهای سمی و سایر عوامل خطر اطمینان حاصل کند.

جدول (۶): تحلیل علل حادثه آتش‌سوزی در مخزن سوخت.

نوع عامل	عوامل شناسایی شده
علل مستقیم	<ul style="list-style-type: none"> عدم حضور ناظر HSE در حین انجام کار؛ صدور نادرست مجوز کار؛ عدم رعایت دستورالعمل‌های کاری.
علل غیرمستقیم	<ul style="list-style-type: none"> استفاده از تجهیزات معیوب؛ عدم رعایت الزامات و ملاحظات HSE؛ ناآگاهی از مخاطرات جوشکاری در محیط‌های پرخطر.
علل ریشه‌ای	<ul style="list-style-type: none"> فقدان برنامه مدون بازرسی و بازدیدهای ایمنی؛ عدم تعهد مدیریت در کنترل مخاطرات؛ کمبود آموزش‌های مؤثر

مجموعه عوامل شناسایی شده در قالب نمودار در شکل (۶) نمایش داده شده‌است.



شکل (۶): نمودار تحلیل حادثه آتش‌سوزی در مخزن سوخت.

نتیجه‌گیری و اقدامات پیشگیرانه حادثه آتش‌سوزی در مخزن سوخت

- انجام تعمیر و نگهداری منظم و به موقع سیستم آتش‌نشانی واحدهای صنعتی؛
- استقرار سامانه آب‌پاش پیرامون مخازن سوخت با هدف خنک‌سازی مخازن در زمان حریق و جلوگیری از گسترش آتش به مخازن مجاور؛
- برگزاری دوره‌های آموزشی تخصصی اطفای حریق مخازن سوختی، شامل هیدروکربن‌های سبک، هیدروکربن‌های سنگین و گازها، برای آتش‌نشانان شهری و صنعتی؛
- صدور مجوز انجام کار گرم در فعالیت‌های دارای سطح خطر بالا و اطمینان از عملکرد صحیح سامانه آتش‌نشانی،

پی‌نوشت

1. TRIPOD-BETA
2. Investigator 3
3. Heinrich
4. Drew
5. Billing
6. Older & Spicer
7. Shinar
8. Health, Safety and Environment (HSE)
9. Color Coding
10. Safety Tour
11. Rigging

مراجع

- [1] T. A. Kletz, HAZOP and HAZAN: identifying and assessing process industry hazards. IChemE, 2001.
- [2] F. Alizadeh, M. H. Taghdisi, and S. M. R. MiriLavassani, "A study of MORT logical tree and Tripod Beta methods in event occurrence causality analysis using hierarchical model," Heal. Saf. Work, vol. 4, no. 4, pp. 39–48, 2015.
- [3] Givehchi, S., Ghasemi, M., "Analysis of fire incidents using the TRIPOD BETA method, case study of the fifth refinery of the South Pars Gas Complex Company," Second Conference on Sustainable Gas Production.
- [4] B. S. Dhillon, "Human errors: a review," Microelectron. Reliab., vol. 29, no. 3, pp. 299–304, 1989.
- [5] M. Anderson and M. Denkl, "The Heinrich Accident Triangle-Too Simplistic A Model For HSE Management in The 21st Century?," in SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, 2010.
- [6] A. Drewnowski and B. J. Rolls, Obesity treatment and prevention: new directions. Karger Medical and Scientific Publishers, 2012.
- [7] C. E. Billings and D. D. Woods, "Human error in perspective: the patient safety movement," Postgrad. Med., vol. 109, no. 1, pp. 13–17, 2001.
- [8] E. Zaloshnja, T. Miller, E. Romano, and R. Spicer, "Crash costs by body part injured, fracture involvement, and threat-to-life severity, United States, 2000," Accid. Anal. Prev., vol. 36, no. 3, pp. 415–427, 2004.
- [9] D. Shinar, J. R. Treat, and S. T. McDonald, "The validity of police reported accident data," Accid. Anal. Prev., vol. 15, no. 3, pp. 175–191, 1983.
- [10] I. M. Fam, A. Kianfar, and M. Faridan, "Application of Tripod-Beta Approach and Map–Overlaying Technique to Analyze Occupational Fatal Accidents in a Chemical Industry in Iran," Int. J. Occup. Hyg., vol. 2, no. 1, pp. 30–36, 2010.
- [11] I. Mohamadfam, E. Soleimani, F. Ghasemi, and A. Zamanparvar, "Comparison of management oversight and risk tree and tripod-beta in excavation accident analysis," Jundishapur J. Heal. Sci., vol. 7, no. 1, 2015.

نویسندگان

لیلا بزاز تولمی^{۱*}، نیره عسگری^۲

۱. کارشناس آزمایشگاه پرتو ایکس، آزمایشگاه مرکزی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
۲. کارشناس آزمایشگاه پراش پرتو ایکس XRD، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) قزوین، قزوین، ایران
۳. عضو کارگروه تخصصی X-Ray

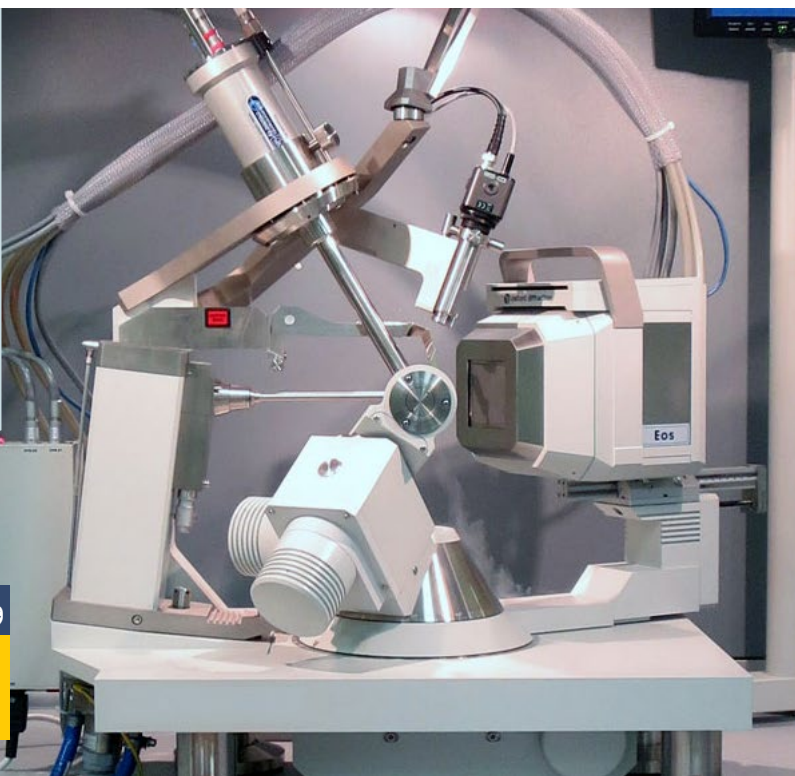
*l.tolami@ippi.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۲۶

واژه‌های کلیدی

پراش پرتو ایکس XRD، کریستالیت، شرر، ویلیامسون-هال، فوریه، ریتولد.



بررسی روش‌های اندازه‌گیری اندازه کریستالیت با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس

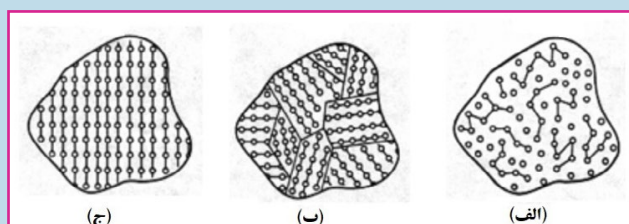
چکیده

اندازه کریستالیت^۱ یکی از شاخص‌های مهم در مشخصه‌یابی مواد نانوساختار است و تأثیر مستقیمی بر خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها دارد. پراش پرتو ایکس^۲ به‌عنوان روشی غیرمخرب و پرکاربرد، به‌طور گسترده برای تعیین اندازه کریستالیت در مواد بلوری به کار می‌رود. رویکردهای گوناگونی برای برآورد اندازه کریستالیت ارائه شده‌است که نخستین و متداول‌ترین آن‌ها بر تحلیل پهنای قله‌های پراش در الگوی XRD استوار است. در این مقاله، مبانی نظری روش‌های مختلف اندازه‌گیری اندازه کریستالیت با استفاده از XRD، از جمله رابطه شرر^۳، تحلیل ویلیامسون-هال^۴ و روش‌های مبتنی بر مدل‌سازی ریخت قله‌ها^۵ مانند روش ریتولد^۶ بررسی می‌شود.

پرسشی که همواره مطرح می‌شود این است که آیا کریستالیت و ذره یک مفهوم را بیان می‌کنند؟ پاسخ این است که در برخی شرایط خاص، اندازه کریستالیت و اندازه ذره می‌تواند یکسان باشد، اما در بیشتر موارد این دو کمیت با یکدیگر برابر نیستند. کریستالیت به کوچک‌ترین بخش بلوری با نظم درازبرد اشاره دارد که در پراش پرتو ایکس به‌صورت همدوس مشارکت می‌کند و می‌تواند درون یک ذره یا در یک ماده چندبلوری قرار داشته باشد [۱]. اندازه کریستالیت به‌طور معمول با بهره‌گیری از پراش پرتو ایکس برآورد می‌شود. یک ذره می‌تواند از چندین کریستالیت تشکیل شده باشد که در این صورت به آن چندبلوری^۷ گفته می‌شود، یا این که خود یک کریستالیت منفرد باشد که به آن تک‌بلوری^۸ اطلاق می‌شود. واژه ذره به اجزای فیزیکی و مجزایی اشاره دارد که اندازه‌گیری آن‌ها می‌تواند با

میکروسکوپ الکترونی (SEM/TEM)^۹ یا روش‌های دیگر مانند پراکندگی نور دینامیک^{۱۰} انجام شود. یک ذره می‌تواند شامل چندین کریستالیت و یا حتی آمورف (غیربلوری) باشد [۲ تا ۴].

شکل (۱) مقایسه‌ای بین کریستالیت و ذره را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، یک ذره می‌تواند آمورف، تک‌بلوری یا چندبلوری باشد. یک ذره



شکل (۱): (الف): آمورف، (ب): چندبلوری و (ج): تک‌بلوری [۱].

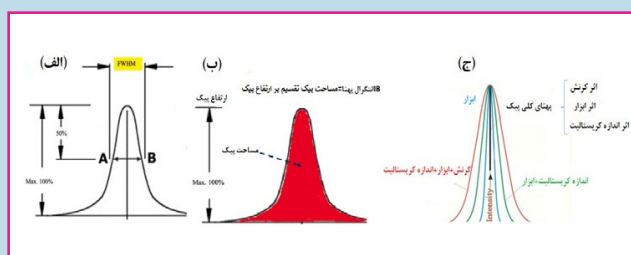
آمورف فاقد ساختار بلوری منظم و مشخص است و هیچ نظم درازبرد قابل تشخیصی در آرایش اتم‌های خود ندارد (شکل ۱-الف). در این شرایط، اندازه کریستالیت معنایی ندارد، اما اندازه ذره قابل تعیین است. هر یک از چندین ناحیه کوچک در یک ذره چندبلوری دارای ساختار بلوری منظمی هستند، با این حال به‌صورت کامل از یکدیگر متمایز بوده و با مرزهای دانه از هم جدا شده‌اند (شکل ۱-ب). این نواحی همان ناحیه‌های بلوری همدوس هستند. در چنین حالتی، می‌توان اندازه کریستالیت را که به‌طور معمول کوچک‌تر از اندازه ذره است، برآورد نمود؛ زیرا چندین کریستالیت یک ذره را تشکیل می‌دهند. در یک ذره تک‌بلوری، تمامی اتم‌ها در یک آرایه منظم قرار دارند و هیچ مرز دانه‌ای وجود ندارد (شکل ۱-ج). همان‌طور که مشاهده می‌شود، هنگامی که ذره تک‌بلور است، اندازه کریستالیت با اندازه ذره برابر است.

از آنجایی که شکل‌گیری ذرات و ناحیه‌های بلوری همدوس به سینتیک هسته‌زایی و رشد در طول فرآیند سنتز بستگی دارد، اندازه آن‌ها ممکن است با توجه به شرایط سنتز و ماهیت ماده متفاوت یا برابر باشد؛ به‌عنوان مثال، در پودرهای شیشه‌ای، ساختار بلوری وجود ندارد، اما اندازه ذرات قابل تعیین است. در بسیاری از مطالعات، اندازه کریستالیت به‌طور معمول کوچک‌تر از اندازه ذرات گزارش شده‌است. این اختلاف می‌تواند دو دلیل اصلی داشته باشد. نخست، ذرات تولید شده چندبلوری هستند. در چنین حالتی، اندازه ذرات برآورد شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری چندین برابر بزرگ‌تر از اندازه کریستالیت است [۵ تا ۷].

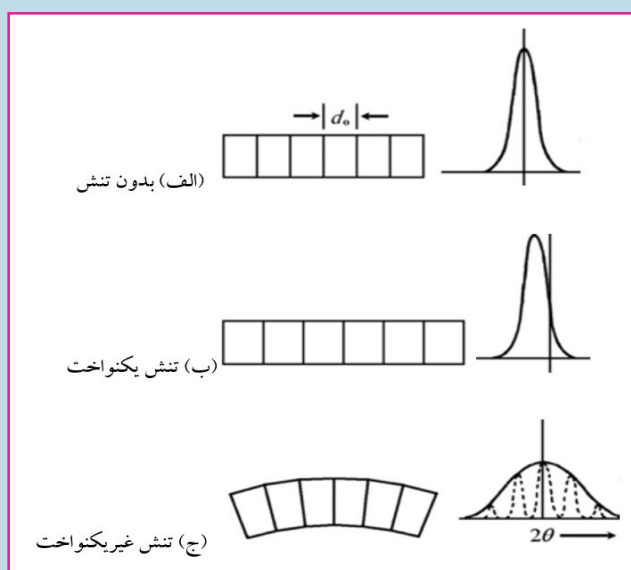
دلیل دوم این است که برخی پژوهشگران اصلاحات لازم را در خصوص نتایج به‌دست آمده‌ای که برای محاسبه اندازه کریستالیت استفاده می‌شوند، اعمال نمی‌کنند. به‌عنوان مثال، رابطه شرر به‌صورت معمول اندازه کریستالیت را کمتر از مقدار واقعی برآورد می‌کند، زیرا پهن شدن قله‌های پراش می‌تواند ناشی از میکروکنش شبکه باشد که در این روش نادیده گرفته می‌شود. این مسئله ممکن است منجر به ایجاد خطا در تخمین اندازه کریستالیت شود. بنابراین، در بررسی حاضر تلاش شده‌است تا روش‌های مختلف اندازه‌گیری اندازه کریستالیت که با کمترین خطا همراه هستند، مورد ارزیابی قرار گیرند.

اولین گام برای محاسبه اندازه کریستالیت با استفاده از پراش پرتو ایکس، تعیین پهنای کامل در نصف بیشینه^{۱۱} یا پهنای انتگرالی^{۱۲} از پیک‌های XRD است، همان‌طور که در شکل (۲) قسمت‌های (الف) و (ب) نشان داده شده‌است. FWHM (پهنای کامل در نصف بیشینه) پهنای یک منحنی طیفی است که بین پس‌زمینه و بیشینه مقدار قله اندازه‌گیری می‌شود (شکل ۲-الف) و می‌توان آن را با استفاده از نرم‌افزار ایکس‌پرت‌های اسکور^{۱۳} یا از طریق برازش داده‌ها با نرم‌افزارهای رسم منحنی مانند اورجین پرو^{۱۴}، سیگماپلات^{۱۵} و غیره به‌دست آورد. پهنای قله‌های پراش یافته ترکیبی از اثرات وابسته به نمونه و ابزار (دستگاه) است (شکل ۲-ج). این پهن‌شدگی دستگاهی در قله‌های XRD ناشی از نفوذ پرتو ایکس در نمونه و پهنای شکافی است که در مسیر پرتو قرار دارد. پهنای این شکاف موجب می‌شود که تک‌فام‌سازی^{۱۶} و تمرکز پرتو^{۱۷} به‌طور کامل و دقیق انجام نشود [۳].

با کاهش اندازه ناحیه‌های بلوری همدوس، قله‌های پراش پرتو ایکس پهن‌تر می‌شوند. این پهن‌شدگی ناشی از اثر اندازه کریستالیت و میکروتنش‌های شبکه است. در شکل (۳)، تأثیر تنش بر قله‌های XRD نشان داده شده‌است. در شکل (۳-الف)، ذرات بدون تنش هستند؛ شکل (۳-ب) وجود تنش‌های کششی یکنواخت و شکل (۳-ج) تنش‌های کششی غیریکنواخت را نشان می‌دهد. تنش‌های یکنواخت موجب جابه‌جایی موقعیت قله‌ها می‌شوند، در حالی که تنش‌های غیریکنواخت بر شدت قله و پهن‌شدگی قله‌ها اثر می‌گذارند [۸]. آنالیز پراش پرتو ایکس بر پایه رابطه شرر روشی ساده و سریع برای برآورد اندازه کریستالیت در مواد نانوساختار به شمار می‌رود؛ با این حال، برای تفسیر دقیق‌تر نتایج، لازم است اثر عوامل دیگری مانند میکروتنش‌های شبکه نیز در نظر گرفته شود. در مورد نمونه‌های پیچیده‌تر، می‌توان از روش‌های تحلیل واریانس پهنای قله به روش ویلیامسون-هال، تحلیل فوریه وارن-اورباخ^{۱۸} یا مدل‌سازی کامل ریخت قله‌ها به روش ریتولد استفاده کرد.

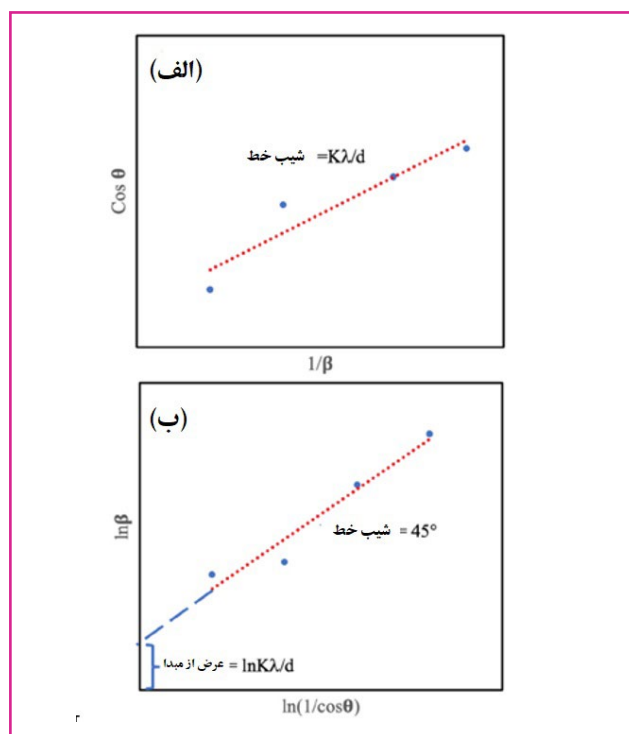


شکل (۲): (الف): پهنای پیک در نصف ارتفاع، (ب): انتگرال پهنای و (ج): تأثیر عوامل مختلف بر پهنای کلی قله پراش [۳].



شکل (۳): تأثیر تنش بر موقعیت و شدت قله‌های پراش پرتو ایکس [۸].

پس از اعمال این تصحیح، مقادیر (θ) ، (λ) و (β) در رابطه شرر جای‌گذاری شده و اندازه کریستالیت محاسبه می‌شود. مطابق رابطه (۱)، همانطور که در شکل (۴) نیز نشان داده شده است معادله خط $1/\beta$ برحسب $\cos \theta$ به شکل مستقیم یا لگاریتمی رسم و سپس از شیب خط و عرض از مبدا برای دستیابی به اندازه کریستالیت استفاده می‌شود.



شکل (۴): محاسبه اندازه کریستالیت با روش شرر بر پایه (الف): رویکرد مستقیم و (ب): رویکرد لگاریتمی [۳].

باید توجه داشت که اندازه محاسبه شده با این روش، میانگین وزنی حجمی ناحیه‌های بلوری همدوس است و الزاماً با اندازه واقعی ذرات برابر نیست. این روش تنها دامنه پراش همگن^{۲۰} را برآورد می‌کند؛ از این رو، برای افزایش دقت، توصیه می‌شود از چندین قله پراش متفاوت استفاده شده و مقدار نهایی به‌صورت میانگین آن‌ها گزارش شود. روش شرر تنها برای کریستالیت‌های کوچک (به‌طور معمول زیر ۱۰۰ نانومتر) مناسب است و اثرات ناشی از تنش شبکه را در نظر نمی‌گیرد. در حضور تنش شبکه، اندازه کریستالیت به‌صورت معمول کمتر از مقدار واقعی محاسبه می‌شود و در این شرایط، عوامل اندازه‌گیری مانند زمان شمارش و اندازه پیمایش بر دقت نتایج اثرگذار هستند. هنگامی که در شبکه تنش وجود دارد، استفاده از روش‌هایی مانند تحلیل ویلیامسون-هال توصیه می‌شود. دقت این روش به کیفیت داده‌های پراش پرتو ایکس و تصحیح پهنای قله‌ها بستگی دارد [۱۰ تا ۱۲].

روش ویلیامسون-هال

یکی از محدودیت‌های روش شرر این است که پهن‌شدگی

روش‌های مختلف محاسبه اندازه کریستالیت

روش شرر^{۱۹}

روش شرر یکی از رایج‌ترین و ساده‌ترین روش‌های تحلیل پراش پرتو ایکس است [۹]. این روش بر پایه پهن‌شدگی قله‌های پراش، اندازه کریستالیت را در نمونه‌های پودری یا چندبلوری تخمین می‌زند. اندازه کریستالیت در این روش با استفاده از رابطه شرر و مطابق با رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن:

(D): اندازه کریستالیت است که واحد آن با واحد (λ) یکسان بوده و به‌طور معمول بر حسب نانومتر یا آنگستروم گزارش می‌شود. (λ) : طول موج پرتو ایکس بر حسب نانومتر است؛ به‌عنوان مثال: برای $\text{Cu K}\alpha \approx 0.15406$ نانومتر در نظر گرفته می‌شود که به منبع پرتوی دستگاه مورد استفاده در آزمون XRD وابسته است. (K): ثابت شرر یا ضریب شکل است که به‌طور معمول مقدار $0.9 \approx$ برای آن در نظر گرفته می‌شود، اما با توجه به شکل ناحیه‌های بلوری همدوس می‌تواند در بازه $0.62 \sim 1$ تغییر کند. (β) : پهنای کامل در نصف بیشینه (FWHM) قله پراش است که باید بر حسب رادیان در رابطه جای‌گذاری شود. (θ) : موقعیت قله پراش روی محور افقی الگوی پراش است، در صورتی که محور افقی به‌صورت (2θ) نمایش داده شده باشد، مقدار آن باید بر دو تقسیم شود تا زاویه (θ) به‌دست آید.

برای دستیابی به دقت بیشتر در این روش، بهتر است از قله‌های قوی و مجزا استفاده شود. قله‌هایی که با قله‌های مجاور هم‌پوشانی ندارند و از شدت بالا همراه با پهنای متوسط برخوردار هستند، به‌طور معمول برای محاسبه دقیق مناسب‌ترند. برای محاسبه اندازه کریستالیت از الگوی XRD، مقدار پهنای کامل در نصف بیشینه (FWHM) یا (β) قله مورد نظر اندازه‌گیری می‌شود. سپس مقدار (β) باید به رادیان تبدیل و در رابطه مربوطه جای‌گذاری شود. در صورتی که دستگاه، داده‌ها را بر حسب درجه ارائه دهد، برای تبدیل هر درجه به رادیان، مقدار زاویه در عدد π (حدود 3.14159) ضرب و سپس بر 180 تقسیم می‌شود. لازم است توجه شود که پهنای قله اندازه‌گیری شده شامل اثر ابزار نیز است. برای دستیابی به دقت بالاتر، باید پهنای قله اندازه‌گیری شده از پهنای قله یک نمونه مرجع استاندارد مانند هگزaborید لانتانیم (LaB_6) یا سیلیکون استاندارد کسر شود (رابطه (۲)).

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{measured}}^2 - \beta_{\text{standard}}^2} \quad \text{رابطه (۲)}$$

گاهی عرض از مبدأ در نمودار برازش ویلیامسون-هال مقدار منفی دارد. برخی پژوهشگران معتقدند که مقدار منفی برای کرنش شبکه بی‌معنی است، در حالی که برخی دیگر آن را به‌عنوان کرنش فشاری در نمونه تفسیر می‌کنند. به همین ترتیب، مقدار مثبت عرض از مبدأ به‌طور معمول به‌عنوان کرنش کششی در نمونه در نظر گرفته می‌شود. اگر نمودار ویلیامسون-هال شیبی نزدیک به صفر داشته باشد، پهن‌شدگی قله‌ها به‌صورت عمده ناشی از اندازه کریستالیت است. با این حال، اگر شیب نمودار ویلیامسون-هال قابل توجه باشد، کرنش شبکه نیز در پهن‌شدگی قله‌ها مؤثر است. این روش امکان تفکیک اثر اندازه کریستالیت و کرنش شبکه را فراهم می‌کند و برای نانوذرات و مواد دارای کرنش داخلی مناسب است. با این حال، برای نمونه‌هایی با توزیع اندازه ذرات گسترده یا ناهمگن، دقت روش کاهش می‌یابد. اندازه کریستالیت محاسبه شده با این روش به‌طور معمول بزرگ‌تر از مقدار به‌دست آمده از رابطه شرر است؛ این اختلاف ناشی از حضور کرنش شبکه‌ای است که در معادله شرر لحاظ نمی‌شود. همچنین، این روش نیازمند چندین قله پراش برای تحلیل معتبر بوده و به دقت اندازه‌گیری بسیار حساس است.

♦ روش منحنی اندازه-کرنش^{۲۱}

این روش بر پایه رابطه ویلیامسون-هال انجام می‌شود و با تحلیل پهن‌شدگی قله‌های پراش پرتو ایکس، اندازه کریستالیت و کرنش شبکه را تعیین می‌کند [۱۶ تا ۱۹]. تفاوت اصلی بین روش منحنی اندازه-کرنش و روش ویلیامسون-هال در چگونگی تعیین اندازه کریستالیت و کرنش شبکه به شرح زیر است: در روش ویلیامسون-هال، هر دو اثر اندازه کریستالیت (D) و کرنش شبکه (ε) به‌صورت خطی در یک نمودار ترکیب می‌شوند؛ شیب خط نشان‌دهنده کرنش (ε) و عرض از مبدأ نشان‌دهنده اندازه کریستالیت (D) است. با این حال، این روش بر فرض همگنی کرنش استوار است و در صورتی که کرنش در نمونه ناهمگن باشد، نتایج ممکن است دچار خطا شوند. روش منحنی اندازه-کرنش غیرخطی، اثرات اندازه کریستالیت و کرنش شبکه را با دقت بیشتری تفکیک می‌کند. در این روش، تغییرات پهنای قله (β) و جابجایی قله‌ها (20Δ) نسبت به زاویه براگ تحلیل می‌شود. به‌صورت معمول از یک مدل ریاضی مانند توابع فوریه یا تحلیل هارمونیک برای جداسازی اثرات اندازه و کرنش استفاده می‌شود. این روش دقیق‌تر است، زیرا ناهمسانگردی کرنش و توزیع اندازه کریستالیت را نیز در نظر می‌گیرد. بنابراین، برای نمونه‌هایی با کرنش غیریکنواخت، مانند نانوذرات یا مواد با نقص‌های شبکه‌ای زیاد، این روش مناسب‌تر است.

رابطه (۵)

$$(d_{hkl}\beta_{hkl} \cos \theta)^2 = \frac{k}{D} (d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2$$

قله‌ها را صرفاً به اندازه کریستالیت نسبت می‌دهد، در حالی که مطالعات نشان می‌دهند پهنای قله‌ها علاوه بر اندازه کریستالیت، به کرنش‌های شبکه‌ای ناشی از نقص‌های بلوری مانند نابجایی‌ها یا تنش‌های داخلی نیز مرتبط است. ویلیامسون و هال اندازه کریستالیت و کرنش‌های درون شبکه‌ای را به‌عنوان عوامل مؤثر بر پهن‌شدگی قله‌های پراش پرتو ایکس معرفی کردند [۱۳ تا ۱۵]. در این روش، ابتدا الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ثبت شده و برای هر قله پراش، پهن‌شدگی در نصف بیشینه شدت با واحد رادیان اندازه‌گیری می‌شود. پهن‌شدگی ناشی از دستگاه ($\beta_{\text{instrumental}}$) را از پهن‌شدگی مشاهده شده (β_{observed}) کسر می‌شود تا پهن‌شدگی واقعی به‌دست آید (رابطه (۳)):

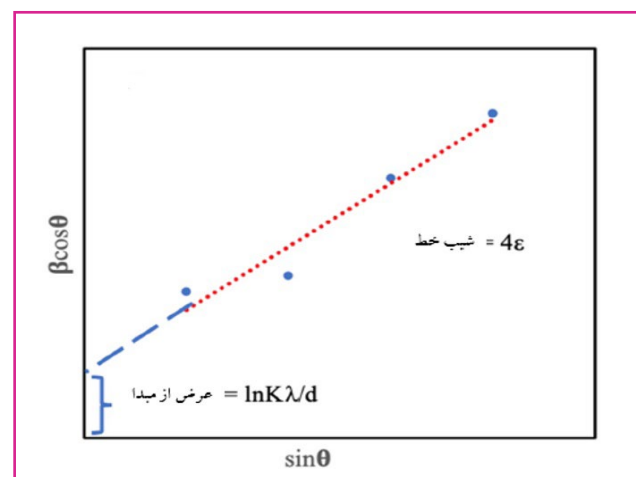
$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{observed}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2} \quad \text{رابطه (۳)}$$

رابطه ویلیامسون-هال به‌صورت زیر تعریف می‌شود (رابطه (۴)):

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad \text{رابطه (۴)}$$

که در آن:

(β): پهن‌شدگی واقعی قله پراش بر حسب رادیان، (θ): زاویه پراش بر حسب رادیان، (K): ثابت شکل (به‌طور معمول ≈ 0.9)، (λ): طول موج پرتو ایکس به‌عنوان مثال، برای تابش Cu-Kα مقدار 1.5406 \AA ، (D): اندازه کریستالیت (بر حسب نانومتر) و (ε): کرنش شبکه که بدون بُعد است. با رسم $(\beta \cos \theta)$ بر حسب $(\sin \theta)$ برای چندین قله پراش، می‌توان عرض از مبدأ $(K\lambda/D)$ را محاسبه نمود و از آن اندازه کریستالیت (D) را به‌دست آورد. همچنین، شیب خط از روی نمودار محاسبه و کرنش شبکه (ε) تعیین می‌شود (شکل (۵)).



شکل (۵): محاسبه اندازه کریستالیت و کرنش شبکه با استفاده از روش ویلیامسون-هال [۳].

فرض شده‌است که پهن‌شدگی ناشی از اندازه کریستالیت به‌صورت تابع لورنتزی و پهن‌شدگی ناشی از کرنش شبکه به‌صورت تابع گاوسی رفتار می‌کند. با این حال، نواحی مرکزی قله‌های XRD با تابع گاوسی مطابقت خوبی دارند، اما دامنه‌های آن‌ها خیلی سریع کاهش می‌یابند و با این تابع تطابق ندارند. از سوی دیگر، دامنه‌های پروفایل با تابع لورنتز تطبیق خوبی دارند [۲۰ و ۲۱]. این امر نشان می‌دهد که برای محاسبه دقیق‌تر اندازه کریستالیت، نیاز به روش‌های پیشرفته‌تر وجود دارد.

برای رفع این مشکل، روش هالدر-واگنر به کار گرفته می‌شود. این روش بر این فرض استوار است که پهن‌شدگی قله‌ها تابع فویکت متقارن^{۲۳} بوده که در واقع ترکیبی از توابع لورنتزی و گاوسی است [۲۲ تا ۲۴]. بنابراین، با استفاده از روش هالدر-واگنر، پهنای قله در نصف بیشینه برای تابع ویت به‌صورت رابطه (۶) نمایش داده می‌شود:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \times \beta_{hkl} + \beta_G^2 \quad \text{رابطه (۶)}$$

که در آن:

(L) و (G) به ترتیب پهنای قله در نصف بیشینه توابع لورنتزی و گاوسی هستند. مزیت این روش در آن است که وزن بیشتری به قله‌هایی اختصاص می‌دهد که در محدوده زاویه‌های کوچک و متوسط قرار دارند، جایی که همپوشانی بین قله‌های پراش بسیار کم است. رابطه روش هالدر-واگنر بین اندازه کریستالیت و کرنش شبکه به‌صورت زیر ارائه می‌شود:

$$(\beta_{hkl}/d_{hkl})^2 = \left(\frac{1}{D}\right) \times \left(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^2\right) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad \text{رابطه (۷)}$$

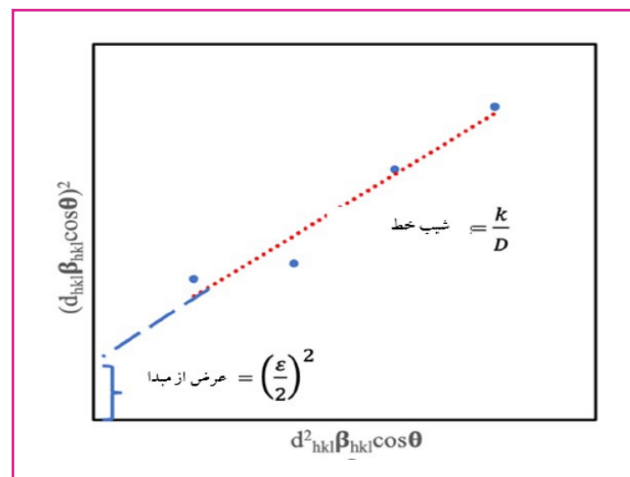
که در آن:

$$\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda$$

$$d_{hkl}^* = 2d_{hkl} \sin \theta / \lambda$$

براساس این معادله، با رسم نمودار $(\beta_{hkl}/d_{hkl})^2$ بر حسب $(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^2)$ برای هر قله الگوی XRD، امکان تخمین اندازه کریستالیت و کرنش شبکه فراهم می‌شود (شکل (۷)).

برای محاسبه اندازه کریستالیت و کرنش شبکه، باید منحنی $(d_{hkl}\beta_{hkl} \cos \theta)^2$ بر حسب $(d_{hkl}^2\beta_{hkl} \cos \theta)$ برای همه قله‌ها رسم شود (شکل (۶)). مقدار فاکتور شکل (K) برای ذرات کرووی ۳/۴ یا ۰/۷۵ در نظر گرفته می‌شود. پس از برازش بهترین خط، از مقادیر شیب و عرض از مبدا به ترتیب اندازه کریستالیت و کرنش شبکه به‌دست می‌آید.



شکل (۶): محاسبه اندازه کریستالیت و کرنش شبکه با استفاده از روش منحنی اندازه-کرنش [۳].

در نتیجه، اگر کرنش شبکه همگن باشد، هر دو روش ویلیامسون-هال و منحنی اندازه-کرنش نتایج مشابهی ارائه می‌دهند. با این حال، در صورتی که کرنش ناهمگن و یا اندازه کریستالیت بسیار متنوع باشد، روش منحنی اندازه-کرنش دقت بیشتری دارد. برای نمونه‌هایی با توزیع اندازه ذرات ناهمگن یا ناهمسانگردی در کرنش، نیاز به تحلیل‌های پیشرفته‌تر وجود دارد. علی‌رغم مزایای قابل توجه این روش، محدودیت‌هایی نیز دارد که باید هنگام تفسیر نتایج مدنظر گرفته شود. یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های این روش، پیچیدگی محاسباتی بالای آن است که به نرم‌افزارهای تخصصی و تخصص فنی قابل توجه نیاز دارد. زمان‌بر بودن فرآیند تحلیل نسبت به روش‌های ساده‌تر، مانند رابطه شرر، یکی دیگر از نقاط ضعف این روش به شمار می‌آید. علاوه‌بر این، کیفیت داده‌های اولیه پراش اشعه ایکس نقش تعیین‌کننده‌ای در دقت نتایج دارد و هرگونه نویز یا خطای سامانه‌ای می‌تواند به تولید نتایج غیرقابل اعتماد منجر شود.

♦ روش هالدر-واگنر^{۲۲}

در واقعیت، قله‌های پراش پرتو ایکس نه به‌طور کامل از تابع لورنتزی پیروی می‌کنند و نه به‌طور کامل با تابع گاوسی قابل توصیف هستند. در روش منحنی اندازه-کرنش

که در آن:

$A(L)$: ضریب فوریه کل، $(A^S(L))$: بخش مربوط به اندازه کریستالیت و $(A^D(L))$: بخش مربوط به میکرو کرنش است. ضریب فوریه برای میکرو کرنش (کرنش شبکه) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\ln A(L) \approx \ln A^S(L) - 2\pi^2 L^2 (\varepsilon^2) / d^2 \quad (۹) \text{ رابطه}$$

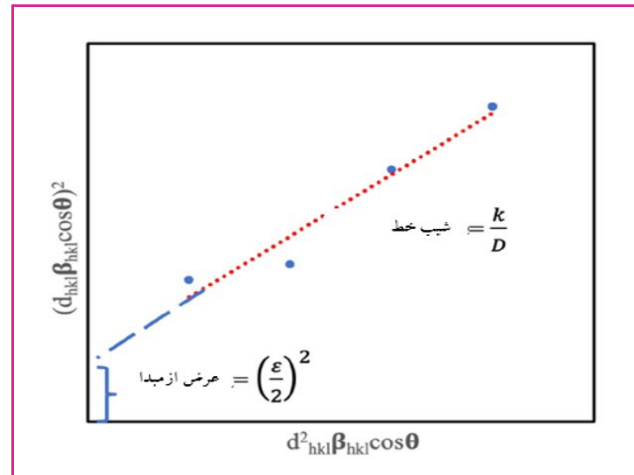
و ضریب فوریه برای اندازه کریستالیت به شرح زیر است:

$$A^S(L) = 1 - L / \langle D \rangle \quad (۱۰) \text{ رابطه}$$

این روش برای نمونه‌هایی با کرنش شبکه بالا نتایج دقیق‌تری ارائه می‌دهد و امکان استخراج توزیع اندازه کریستالیت را نیز فراهم می‌کند و تنها به محاسبه مقدار میانگین محدود نمی‌شود. با این حال، همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد، دستیابی به نتایج قابل اعتماد مستلزم استفاده از داده‌های پراش با کیفیت بالا است؛ به گونه‌ای که قله‌ها به‌طور کامل از یکدیگر تفکیک شده و میزان نویز حداقل باشد. افزون بر این، محاسبات این روش پیچیده‌تر بوده و اجرای آن نیازمند نرم‌افزارهای تخصصی مانند تحلیل مواد با استفاده از پراش^{۲۶}، سامانه تحلیل کامل الگوی پراش^{۲۷} و سامانه تحلیل ساختار عمومی^{۲۸} است [۲۷ و ۲۸]. این روش برای موادی با کرنش‌های غیریکنواخت، مانند مواد تغییر شکل یافته یا نانوکامپوزیت‌ها، مناسب است. در پژوهش‌های پیشرفته، به‌طور معمول از این روش برای برآورد جداگانه اثرات اندازه کریستالیت و کرنش شبکه استفاده می‌شود [۱۷ و ۲۹].

♦ روش تبدیل فوریه مستقیم^{۲۹}

همان‌گونه که پیش‌تر توضیح داده شد، رابطه شرر در تعیین اندازه کریستالیت تنها پهنای قله‌های پراش را در نظر می‌گیرد و اطلاعات موجود در شکل کلی قله یا پروفایل قله را نادیده می‌گیرد. در اینجا است که روش تبدیل فوریه مستقیم با تحلیل کامل پروفایل قله‌های پراش دقت بالاتری ارائه می‌دهد. پروفایل قله پراش شده حاوی اطلاعات ارزشمندی درباره توزیع اندازه کریستالیت و همچنین کرنش درونی شبکه است. این روش بر پایه تحلیل پروفایل قله‌های پراش و تبدیل آن‌ها به فضای واقعی انجام می‌شود [۱۸]. در این رویکرد، الگوی پراش نمونه با دقت بالا ثبت می‌شود. سپس قله‌های پراش مورد نظر که به‌طور معمول شامل چند قله اصلی هستند، انتخاب شده و پس از حذف سیگنال پس‌زمینه و تصحیح اثرات ابزاری، پروفایل شدت قله‌های پراش به فضای فوریه تبدیل می‌شود. در این فرآیند، به‌صورت معمول از تبدیل فوریه کسینوسی^{۳۰}



شکل (۷): محاسبه اندازه کریستالیت و کرنش شبکه با استفاده از روش هالدر-واگنر [۳].

اندازه میانگین کریستالیت، از شیب خط مستقیم برازش داده شده به‌دست می‌آید، در حالی که کرنش نانوکریستالیت از عرض از مبدأ محاسبه می‌شود. یکی از نکات مهم در تفسیر نتایج این است که روش هالدر-واگنر ممکن است مقادیر کرنش شبکه را بیش از حد تخمین بزند، به‌ویژه زمانی که نقص‌هایی در ساختار بلوری وجود دارند که عامل اصلی پهن شدن قله‌های پراش در زاویه‌های پایین‌تر محسوب می‌شوند.

♦ روش وارن-اورباخ^{۲۴}

این روش براساس تبدیل فوریه پروفایل قله‌های پراش پرتو ایکس عمل می‌کند و قادر است بین اثرات اندازه کریستالیت و کرنش شبکه تمایز قائل شود [۲۵ و ۲۶]. این روش از این واقعیت بهره می‌گیرد که پهن‌شدگی ناشی از کریستالیت به‌طور یکنواخت در تمام قله‌ها تأثیر می‌گذارد، در حالی که پهن‌شدگی ناشی از کرنش شبکه با افزایش زاویه پراش (θ) افزایش می‌یابد. با تجزیه و تحلیل چندین قله پراش (به‌طور معمول حداقل دو قله از یک خانواده صفحه‌های بلوری)، می‌توان اثرات اندازه کریستالیت و کرنش شبکه را از هم جدا کرد [۱۵ و ۲۲]. برای محاسبه اندازه کریستالیت به روش وارن-اورباخ، ابتدا الگوی پراش XRD با کیفیت بالا و تفکیک‌پذیری مناسب، ترجیحاً با گام‌های کوچک و زمان شمارش بالا، ثبت می‌شود. سپس حداقل دو قله از یک خانواده صفحه‌های بلوری، به‌عنوان مثال (۱۱۱) و (۲۲۲)، انتخاب می‌شوند. پس از تصحیح پهنای قله‌ها (شامل تصحیح پس‌زمینه و اثرات ابزاری) با استفاده از نمونه استاندارد مانند سیلیکون با کریستالیت بزرگ، پروفایل قله‌ها با تابعی مانند تابع گاوسی یا لورنتزی برازش می‌شود. سپس محاسبه ضرایب فوریه^{۲۵} با رابطه (۸) انجام می‌شود:

$$A(L) = A^S(L) \cdot A^D(L) \quad (۸) \text{ رابطه}$$

استفاده می‌شود (رابطه (۱۱)).

$$F(L) = \int I(2\theta) \cdot \cos(2\pi L \cdot s) ds \quad \text{رابطه (۱۱)}$$

که در آن:

(L): طول در فضای واقعی است که به‌صورت معمول به فاصله بین صفحه‌های بلوری مربوط می‌شود و $(2\sin\theta/\lambda)$ بردار پراش را نشان می‌دهد. در این روش تابع فوریه $F(L)$ اطلاعاتی درباره اندازه کریستالیت (D) و کرنش شبکه (ε) فراهم می‌کند. تابع فوریه به دو مؤلفه اندازه کریستالیت و کرنش شبکه تفکیک می‌شود (رابطه (۱۲)):

$$\ln F(L) \approx \ln F_{\text{size}}(L) - 2\pi^2 L^2 \epsilon^2 s^2 \quad \text{رابطه (۱۲)}$$

با رسم $(\ln F(L))$ بر حسب (s^2) ، می‌توان به‌صورت هم‌زمان اندازه کریستالیت و کرنش شبکه را محاسبه کرد [۲۶]. بنابراین، روش تبدیل فوریه مستقیم در پراش پرتو ایکس رویکردی توانمند برای تفکیک اثر اندازه کریستالیت و کرنش شبکه به شمار می‌آید. در همین راستا، نرم‌افزارهای تخصصی تحلیل الگوی پراش مانند MAUD، TOPAS و فول پراف^{۳۱} از این روش برای تحلیل دقیق اندازه کریستالیت استفاده می‌کنند.

♦ روش اصلاح ریتولد^{۳۲}

روش ریتولد یک رویکرد پیشرفته در تحلیل پراش پرتو ایکس بوده که قادر است نه تنها اندازه کریستالیت، بلکه ساختار بلوری، عوامل شبکه، درصد فازهای بلوری، میکروکرنش و نقص‌های شبکه را با دقت بالا تعیین کند [۳۰ تا ۳۲]. در این روش، داده‌های پراش ثبت شده با الگوی نظری که شامل عوامل شبکه، موقعیت اتم‌ها و مشخصات بلوری است، برازش ریاضی می‌شوند. در این فرآیند، عواملی مانند اندازه کریستالیت، تنش‌های باقیمانده و عوامل پراش به‌صورت هم‌زمان اصلاح می‌شوند. به‌طور معمول خط‌های پراش در الگوی XRD به دلیل عوامل مختلف از جمله اندازه محدود کریستالیت و تنش‌های درون شبکه پهن می‌شوند. این روش قادر است با جداسازی پهنای ذاتی خط پراش به دو مؤلفه ناشی از اندازه کریستالیت و تنش‌های کششی، اندازه متوسط کریستالیت را تخمین بزند. پهنای کامل در نصف بیشینه (FWHM) خطوط پراش، که پس از اصلاح به‌دست می‌آید، برای محاسبه اندازه کریستالیت با استفاده از رابطه شرر یا معادلات اصلاح شده مشابه استفاده می‌شود. در این فرآیند، پهنای خطوط پراش به‌گونه‌ای اصلاح می‌شود که تأثیر عوامل غیرمرتبط با اندازه (مانند تنش‌ها) از پهنای قله حذف شده و تنها پهنای ناشی از اندازه کریستالیت باقی بماند. در این روش، الگوی پراش باید با گام زاویه‌ای

کوچک (حدود ۰/۰۲ درجه) و زمان شمارش کافی ثبت شود. داده‌های به‌دست آمده وارد یکی از نرم‌افزارهای تحلیل ریتولد مانند: فول پراف، های‌اسکور پلاس^{۳۳}، MAUD، GSAS و TOPAS می‌شوند. با استفاده از روش اصلاح ریتولد و این نرم‌افزارها، می‌توان اندازه کریستالیت را با دقت بالا استخراج کرد، تأثیرات تنش داخلی و اثرات دستگاه را از هم جدا نمود و تحلیل دقیق ساختار بلوری را انجام داد [۳۴ و ۳۵]

♦ روش واریانس^{۳۴}

روش واریانس یکی دیگر از رویکردهای مبتنی بر پراش پرتو ایکس برای محاسبه اندازه کریستالیت و کرنش شبکه در نانومواد است. این روش ابتدا توسط ویلسون برای تحلیل پهن‌شدگی قله‌های پراش بررسی شد [۳۶ و ۳۷]. در مقایسه با سایر روش‌های مطرح، این رویکرد کمتر مورد توجه قرار گرفته و مطالعات و داده‌های کمی درباره آن در منابع موجود است. در این روش، همانند روش ویلیامسون-هال، پهن‌شدگی قله‌ها به هر دو عامل اندازه کریستالیت و کرنش شبکه نسبت داده می‌شود. براساس این رویکرد، واریانس مختصات (θ^2) با معادله زیر بیان می‌شود [۳۸]:

رابطه (۱۳)

$$\beta^2 = \lambda \Delta(2\theta) / 2\pi^2 P \cos\theta + 4 \tan^2\theta < \epsilon^2 >$$

که در آن:

(ε): کرنش شبکه و (P): اندازه ظاهری کریستالیت (نانومتر) است که اندازه واقعی کریستالیت از تقسیم (P) بر (K) به‌دست می‌آید. (K): فاکتور شکل و $(\Delta 2\theta)$: محدوده زاویه‌ای است که شدت قله پراش در آن بر حسب رادیان محاسبه می‌شود. برای محاسبه اندازه کریستالیت و کرنش شبکه، ابتدا نمودار (β^2) بر حسب $(4 \tan^2\theta)$ رسم می‌شود. سپس از عرض از مبدأ خط برازش شده، مقدار (P) به‌دست می‌آید و از شیب خط، کرنش شبکه (ε) محاسبه می‌شود.

بحث و مقایسه روش‌های مختلف محاسبه اندازه کریستالیت

انتخاب روش مناسب برای محاسبه اندازه کریستالیت باید براساس هدف تحقیق، دقت مورد نیاز و تجربه کاربر صورت گیرد. صرف‌نظر از روش انتخابی، داشتن ضریب همبستگی بالا در خط برازش، شرط اساسی برای اطمینان از صحت نتایج است. بنابراین، ارزیابی کیفیت برازش همواره باید اولین گام در انتخاب روش محاسباتی مناسب باشد. مهم‌ترین مرحله در کاهش خطای محاسبه اندازه کریستالیت، حذف پهنای قله ناشی از اثرات دستگاهی است. برای این منظور، باید از نمونه استاندارد با ذرات درشت استفاده و

که ممکن است بدون برخورداری از معنای فیزیکی مناسب، اصلاح شوند و در نتیجه برازش ظاهراً مطلوبی ایجاد شود، اما نتایج حاصل از آن نادرست باشد. از این رو، تسلط کاربر بر فرآیند تحلیل و کنترل دقیق عوامل اصلاح، برای دستیابی به

نتایج معتبر و قابل اعتماد، امری ضروری است

روش وارن-اورباخ که بر پایه تحلیل پروفایل پیک‌های پراش با استفاده از بسط سری فوریه استوار است، مقادیر به نسبت دقیقی از اندازه دامنه همدوس پراش و کرنش شبکه ارائه می‌دهد. مهم‌ترین مزیت این روش در مقایسه با رویکردهای پیشین، امکان استخراج توزیع اندازه دامنه همدوس پراش است. با این حال، این روش از نظر اجرا و تحلیل به سادگی، سرعت و مستقیم بودن برخی روش‌های دیگر نیست. به‌طور کلی، صرف‌نظر از روش محاسباتی انتخاب شده، بالا بودن ضریب همبستگی خط برازش شرط اساسی برای اعتماد به نتایج به‌دست‌آمده است. از این رو، برخورداری از برازش مناسب با ضریب همبستگی مطلوب، نخستین گام در انتخاب صحیح روش محاسباتی به شمار می‌رود.

نتیجه‌گیری

محاسبه دقیق اندازه دامنه همدوس پراش در دهه‌های اخیر همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است، زیرا این کمیت نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مواد ایفا می‌کند. از این رو، در این مقاله روش‌های مختلف برآورد اندازه دامنه همدوس پراش همراه با مزایا و محدودیت‌های هر یک مورد بررسی قرار گرفت. در منابع علمی، رویکردهای متعددی برای تقریب این کمیت گزارش شده‌است که نخستین و رایج‌ترین آن‌ها بر پایه تحلیل پهن‌شدگی پیک‌ها در الگوی پراش اشعه ایکس است. در این راستا، روابط و مدل‌های گوناگونی با فرضیات متفاوت، از جمله روش‌های شرر، ویلیامسون-هال، سائیز-کرنش، هالدر-واگنر، ریتولد، واریانس و وارن-اورباخ، ارائه شده‌اند. بررسی تطبیقی این روش‌ها نشان می‌دهد که هیچ یک به تنهایی قادر به ارائه توصیفی کامل و بی‌نقص از اندازه دامنه همدوس پراش نیستند و هر یک با محدودیت‌های خاص خود همراه هستند. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که دستیابی به نتایج جامع و قابل اعتماد، مستلزم به‌کارگیری تحلیل ترکیبی چند روش مختلف است. انتخاب روش مناسب باید با توجه به نوع ماده، میزان دقت مورد انتظار، امکانات آزمایشگاهی در دسترس و تجربه پژوهشگر انجام شود. درنهایت، تلفیق اطلاعات حاصل از روش‌های گوناگون می‌تواند درک دقیق‌تری از اندازه دامنه همدوس پراش و توزیع آن در مواد فراهم آورد.

پهنای قله آن از پهنای قله نمونه مورد آزمایش کسر شود. روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری کریستالیت از طریق تحلیل پهن‌شدگی قله‌های پراش پرتو ایکس پیشنهاد شده‌اند که هر یک دارای مزایا و محدودیت‌های خاص خود هستند.

ساده‌ترین روش برای برآورد اندازه کریستالیت، استفاده از رابطه کلاسیک شرر است که به دلیل سرعت و سهولت اجرا، کاربرد گسترده‌ای دارد. در مطالعاتی که هدف اصلی آن‌ها مقایسه نسبی نتایج است، این رابطه می‌تواند انتخاب مناسبی باشد. با این حال، رابطه شرر پهن‌شدگی قله‌های ناشی از کرنش شبکه‌ای را در نظر نمی‌گیرد و همین امر می‌تواند منجر به کم برآورد شدن اندازه کریستالیت شود. افزون بر این، در شکل متداول این روش، به‌طور معمول تنها یک قله پراش برای محاسبه استفاده می‌شود که دقت و قابلیت اعتماد نتایج را محدود می‌سازد. در سال‌های اخیر، اصلاحات متعددی بر رابطه شرر پیشنهاد شده‌است تا امکان استفاده از چندین پیک پراش در محاسبات فراهم شود؛ با این حال، بسیاری از این نسخه‌های اصلاح شده از قابلیت اعتماد و پشتوانه فیزیکی کافی برخوردار نیستند و در عمل می‌توانند منجر به نتایج ناپایدار یا متناقض شوند.

برای غلبه بر این محدودیت، روابط دقیق‌تری مانند روش ویلیامسون-هال (W-H) پیشنهاد شده‌اند. معادله ویلیامسون-هال امکان برآورد هم‌زمان اندازه کریستالیت و کرنش شبکه را از طریق پهنای کامل در نصف بیشینه (FWHM) پیک‌های پراش فراهم می‌کند. گونه‌های مختلفی از این روش، از جمله مدل تغییر شکل یکنواخت، مدل تنش یکنواخت و مدل چگالی انرژی نقص یکنواخت، به‌منظور محاسبه دقیق‌تر کرنش شبکه ارائه شده‌است. با این حال، انتخاب مدل مناسب ویلیامسون-هال به ماهیت و میزان کرنش موجود در نمونه وابسته است. افزون بر این، در این روش تفاوت رفتار پیک‌ها در زوایای مختلف پراش به‌طور صریح در نظر گرفته نمی‌شود که می‌تواند موجب کاهش دقت نتایج محاسباتی شود.

برای رفع این نقص، روش‌های پیشرفته‌تری مانند روش سائیز-کرنش و روش هالدر-واگنر معرفی شده‌اند که با اعمال وزن‌دهی مناسب به پیک‌های پراش در زوایای مختلف، دقت تحلیل را افزایش می‌دهند. براساس نتایج گزارش شده در منابع پیشین، مقدار دامنه همدوس پراش محاسبه شده با هر دو روش تقریباً یکسان است، در حالی که مقدار کرنش شبکه به‌دست‌آمده از روش هالدر-واگنر از دقت بالاتری برخوردار بوده و انطباق بهتری با واقعیت فیزیکی نمونه نشان می‌دهد.

روش ریتولد رویکردی توانمند و به نسبت دقیق برای برآورد اندازه دامنه همدوس پراش و انجام تحلیل کمی مواد چندفازه به شمار می‌رود. با این حال، در این روش، چگونگی تنظیم داده‌ها و میزان تجربه کاربر نقش تعیین‌کننده‌ای در اعتبار نتایج دارد. به‌عنوان نمونه، عوامل متعددی وجود دارند

پی‌نوشت

1. Coherently Diffracting Domain Size
2. X-ray Diffraction (XRD)
3. Scherrer Equation
4. Williamson–Hall Analysis
5. Peak Profile Modeling
6. Rietveld Method
7. Polycrystalline
8. Single Crystal
9. Scanning/Transmission Electron Microscopy (SEM/TEM)
10. Dynamic Light Scattering (DLS)
11. Full Width at Half Maximum (FWHM)
12. Integral Breadth (IB)
13. X'Pert HighScore
14. Origin Pro
15. SigmaPlot
16. Monochromatization
17. Beam Focusing
18. Warren–Averbach Fourier Analysis
19. Scherer
20. Homogeneous Diffracting Domain
21. Size–Strain Plot (SSP)
22. Halder-Wagner
23. Symmetric Voigt Function
24. Warren-Averbach
25. Fourier Coefficients
26. Materials Analysis Using Diffraction (MAUD)
27. Total Pattern Analysis System (TOPAS)
28. General Structure Analysis System (GSAS)
29. Direct Fourier Transform (DFT)
30. Cosine Fourier Transform
31. FullProf
32. Rietveld Refinement
33. HighScore Plus
34. Variance Method

مراجع

- [1] Callister WD, Rethwisch DG. Materials science and engineering: an introduction: Wiley New York; 1999.
- [2] Gaskell DR, Laughlin DE. Introduction to the Thermodynamics of Materials: CRC press; 2024.
- [3] Hassanzadeh-Tabrizi S. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. Journal of Alloys and Compounds. 2023;968:171914.
- [4] Uvarov V, Popov I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials. Materials characterization. 2007;58(10):883–91.
- [5] Uvarov V, Popov I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. Materials Characterization. 2013;85:111–23.
- [6] Mayo MJ. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. International materials reviews. 1996;41(3):85–115.
- [7] Buscombe D. Estimation of grain-size distributions and associated parameters from digital images of sediment. Sedimentary Geology 10-1:(2-1)210;2008.
- [8] Noyan I, Cohen J. Measurement by diffraction and interpretation. Residual Stress. 1987.
- [9] Klug HP, Alexander LE. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials 1974.
- [10] Patterson A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. Physical review. 1939;56(10):978.
- [11] Beringer J, Arguin J-F, Barnett R, Copic K, Dahl O, Groom D, et al. Review of particle physics. Physical Review D—Particles, Fields, Gravitation, and Cosmology. 2012;86(1):010001.
- [12] Shull C. The determination of X-ray diffraction line widths. Physical Review. 1946;70(9-10):679.
- [13] Dorset D. X-ray diffraction: a practical approach. Microscopy and microanalysis. 1998;4(5):513–5.
- [14] Williamson G, Hall W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta metallurgica. 1953;1(1):22–31.
- [15] Ungar T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. Scripta Materialia. 2004;

51(8):777–81.

[16] Cullity BD, Stock SR. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd ed. Prentice-Hall; 2001. Chapter 5 and 17.

[17] Langford JI, Wilson A. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. Applied Crystallography. 1978;11(2):102–13.

[18] Balzar D, Ledbetter H. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size-and strain-broadened X-ray diffraction peaks. Applied Crystallography. 1993;26(1):97–103.

[19] Tagliente M, Massaro M. Strain-driven (0 0 2) preferred orientation of ZnO nanoparticles in ion-implanted silica. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2008;266(7):1055–61.

[20] N.C. Halder, C.N.J. Wagner, Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, Acta Crystallogr 20 (1966) 312–313.

[21] A. Hepp, C. Baerlocher, Learned peak shape functions for powder diffraction data, Aust. J. Phys. 41 (1988) 229–236.

[22] D. Nath, F. Singh, R. Das, X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study, Mater. Chem. Phys. 239 (2020), 122021.

[23] L. Motevalizadeh, Z. Heidary, M.E. Abrishami, Facile template-free hydrothermal synthesis and microstrain measurement of ZnO nanorods, Bull. Mater. Sci. 37 (2014) 397–405.

[24] D. Balzar, H. Ledbetter, Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks, J. Appl. Crystallography 26 (1993) 97–103.

[25] Warren BE. X-Ray Diffraction. New York: Dover Publications; 1990. 381 p. ISBN: 978-0-486-66317-3.

[26] Chung FH. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. J Appl Crystallogr. 1974;7(6):526–531. doi:10.1107/S0021889874010387.

[27] Toby B, GSAS-II RVD. The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package., 2013, 46. DOI: [https://doi.org/10.1107 S.544-9](https://doi.org/10.1107/S.544-9).

[28] Toby BH, Von Dreele RB. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. Applied Crystallography. 2013;46(2):544–9.

[29] Hinton R. Interlaboratory evaluation of ASTM practice for X-ray determination of retained austenite in steel with near-random crystallographic orientation (E 975). Journal of testing and evaluation. 1987;15(2):95–100.

[30] Le Saoût G, Kocaba V, Scrivener K. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. Cement and concrete research. 2014;8,-133:(2)41;1.

[31] Evans JS, Evans IR. Structure analysis from powder diffraction data: Rietveld refinement in excel. Journal of Chemical Education. 2020;98(2):495–505.

[32] Yang Z, Lu Y, Liu X, Li F, Chen J. Application of high energy X-ray diffraction and Rietveld refinement in layered lithium transition metal oxide cathode materials. Nano Res. 2023;16:9954–9967.

[33] Lutterotti L, Matthies S, Wenk H. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. CPD newsletter. 1999;21:14–5.

[34] Coelho AA. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. Applied Crystallography. 2018;51(1):210–8.

[35] Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B: Condensed Matter. 1993;192(1-2):55–69.

[36] J. I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size, J. Appl. Crystallogr. 11 (1978) 102–113.

[37] A.J.C. Wilson, On variance as a measure of line broadening in diffractometry: effect of a distribution of sizes on the apparent crystallite size, J. Appl. Crystallogr 1 (1968) 194–196.

[38] M. Ahmadipour, M.J. Abu, M.F. Ab Rahman, M.F. Ain, Z.A. Ahmad, Assessment of crystallite size and strain of CaCu₃Ti₄O₁₂ prepared via conventional solid-state reaction, Micro Nano Lett. 11 (2016) 147–150.

نویسندگان

امیرمحمد حسنونند^{۱*}
مازیار نادراصلی^۲، خدیجه کلوندی^۳

۱. کارشناس تحقیق و توسعه شرکت آزمون فولاد، ایران، اصفهان

۲. مدیر واحد بازرسی فنی شرکت آزمون فولاد ایران، اصفهان

۳. کارشناس تحقیق و توسعه شرکت آزمون فولاد ایران، اصفهان

*a.hasanvand@ma.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۱۲

واژه‌های کلیدی

فولاد گرید ۹۱، جوشکاری، ریزساختار، ناحیه متأثر از حرارت، تصویرسازی اولتراسونیک، ارزیابی غیرمخرب، دامنه موج، تفکیک‌پذیری بالا.

بهبود ارزیابی غیرمخرب جوش‌های فولادی با تصویربرداری اولتراسونیک

چکیده

برای حفظ یکپارچگی جوش و شناسایی نواحی مختلف آن، به‌ویژه در شرایطی که تغییرات ریزساختاری ناشی از سرویس می‌تواند به‌طور مستقیم بر خواص مکانیکی و دوام اتصال اثرگذار باشد، به‌کارگیری روش‌های پیشرفته ارزیابی غیرمخرب ضروری است [۱]. در این پژوهش، از روش تصویربرداری اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری بالا به‌منظور تفکیک سه ناحیه اصلی جوش شامل فلز پایه^۱، ناحیه متأثر از حرارت^۲ و فلز جوش^۳ استفاده شد. نمونه‌های حاصل از دو فرآیند متفاوت جوشکاری، در پیکربندی غوطه‌وری پرتوی عبوری مورد آزمون قرار گرفتند تا رفتار موج برشی و تأثیر ریزساختار بر دامنه و پراکندگی آن بررسی شود. مقایسه تصاویر C-Scan^۴ با متالوگرافی، سختی‌سنجی و داده‌های ریزساختاری نشان داد که تغییرات دامنه موج، بازتاب مستقیم تفاوت در اندازه دانه، ریخت‌شناسی فازها^۵ و شدت دگرگونی حرارتی در نواحی مختلف است و می‌تواند مرزبندی فلز پایه، ناحیه متأثر از حرارت و فلز جوش را به‌صورت غیرمخرب مشخص کند. یافته‌ها نشان می‌دهد که این روش تصویربرداری اولتراسونیک با مقیاس میکرونی، ابزاری توانمند برای شناسایی نواحی مستعد افت عملکرد یا بروز آسیب است و قابلیت گسترش به سامانه‌های پیشرفته ارزیابی غیرمخرب^۶ را برای پایش دقیق جوش‌های فولادی دارد.

مقدمه

تغییرات ریزساختاری ایجاد شده در جوش فولاد در شرایط سرویس با دماهای بالا می‌تواند به‌طور مستقیم باعث افت خواص مکانیکی و بروز ناپایداری در عملکرد اتصال شود [۱]. این پدیده، که حاصل دگرگونی پیوسته ساختار داخلی و بازتوزیع فازها در طول بهره‌برداری بلندمدت است، به‌ویژه در نواحی بحرانی جوش نمود بیشتری دارد و بررسی دقیق آن برای تضمین عملکرد تجهیزات نیروگاهی، سامانه‌های بخار فوق‌داغ و سازه‌های در معرض تنش حرارتی ضروری است [۲]. استمرار قرارگیری جوش در دماهای بالا موجب دگرگونی پیوسته در ریزساختار، کاهش مقاومت و افزایش احتمال بروز آسیب‌های مرتبط با سرویس می‌شود [۳]. بخش عمده این تخریب‌ها در ناحیه متأثر از حرارت رخ می‌دهد؛ جایی که بیشترین حساسیت نسبت به نوسانات حرارتی و تغییرات ساختاری گزارش شده‌است [۴].

به دلیل آسیب‌پذیری موجود، اتصالات جوشی فولادی در میدان در بیشتر مواقع با تعمیرات دوره‌ای، بازجوشی و اصلاحات موضعی همراه هستند. کیفیت این تعمیرات، چه در روش‌های مدرن بدون عملیات پس‌گرم و چه در روش‌های سنتی با عملیات پس‌گرم، به‌طور مستقیم دوام و عملکرد بلندمدت اتصال را تعیین می‌کند [۵]. با این حال، طی عملیات تعمیر، ایجاد ریزساختارهای نامطلوب مانند مارتنزیت تمپرنشده^۷ در فلز جوش محتمل است و در صورت عدم شناسایی به موقع، می‌تواند منجر به تخریب زود هنگام و آسیب‌های جدی در زمان سرویس شود [۶].

روش‌های اولتراسونیک سال‌هاست به‌عنوان ابزار اصلی برای ارزیابی حجمی جوش‌های فولادی به‌کار می‌روند و بخش قابل توجهی از پژوهش‌ها به بهبود احتمال آشکارسازی، افزایش دقت اندازه‌یابی ناپیوستگی‌ها و بررسی هندسی آن‌ها اختصاص یافته است [۷]. با این حال، در سال‌های اخیر رویکردهای پیشرفته‌تر اولتراسونیک، مانند آزمون آرایه فازی^۸، روش کانون‌یابی کامل^۹، تصویربرداری موج صفحه‌ای^{۱۰} و به‌ویژه سامانه‌های تصویربرداری با تفکیک‌پذیری میکرونی، مسیر تازه‌ای برای بررسی دقیق‌تر رفتار امواج در مواد ناهمسانگرد گشوده‌اند [۸]. این روش‌ها امکان شناسایی عیوب حجمی مانند تخلخل، عدم ذوب و بریدگی لبه را در ابعاد بسیار ریز فراهم می‌کنند؛ با این وجود، تاکنون کاربرد مستقیم آن‌ها برای شناسایی ریزساختار جوش‌های فولادی مقاوم در دماهای بالا گزارش نشده‌است [۹].

ماهیت پیچیده و ناهمسانگرد ریزساختارهای جوش، شامل اندازه دانه، نوع فاز، بافت، کاربیدهای مرزدانه‌ای و توزیع لایه‌های مارتنزیتی، موجب می‌شود ارتباط میان سیگنال‌های اولتراسونیک و ساختار جوش به سادگی قابل تفسیر نباشد. این عوامل به‌طور مستقیم بر پراکندگی و تضعیف موج اثر می‌گذارند و بررسی دقیق داده‌های ارزیابی غیرمخرب را با چالش مواجه می‌کنند. بسیاری از روش‌های موجود توانایی شناسایی تغییرات ریزساختاری پیش از بروز آسیب‌های جدی را ندارند؛ این خلاء، ضرورت توسعه روشی ساده، قابل اعتماد و قابل استفاده در محیط عملیاتی را برجسته می‌کند، روشی که بتواند تنها براساس رفتار دامنه موج و توزیع انرژی، تفاوت‌های ساختاری را آشکار سازد [۱۰].

در این راستا، تصویرسازی اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری بالا می‌تواند گزینه‌ای امیدبخش باشد. این روش با ثبت تغییرات جزئی در دامنه، انتشار و پراکندگی امواج، اختلاف‌های ریزساختاری میان نواحی مختلف جوش شامل فلز پایه، ناحیه متأثر از حرارت و فلز جوش را به‌صورت غیرمخرب آشکار می‌کند و ارتباط مستقیم میان ساختار داخلی و پاسخ اولتراسونیک را نشان می‌دهد [۱۱]. چنین ارتباطی می‌تواند پایه‌ای برای توسعه سامانه‌های کاربردی میدانی و شناسایی زود هنگام ریزساختارهای مخرب باشد؛ رویکردی که در نهایت موجب افزایش قابلیت اعتماد ارزیابی‌های غیرمخرب و کاهش خطر شکست‌های پیش‌رونده در سازه‌های در معرض دماهای بالا می‌شود [۱۲].

● ارزیابی اولتراسونیک و ریزساختاری

در این بخش، تمامی مراحل به‌عنوان یک فرآیند مستقل و متعلق به پژوهش حاضر تشریح می‌شوند. برای بررسی دقیق‌تر رفتار انتشار موج و واکاوی رابطه میان ریزساختار و پاسخ اولتراسونیک، فولاد گرید ۹۱ به‌عنوان ماده مورد مطالعه انتخاب شده‌است؛ آلیاژی که به دلیل حساسیت ریزساختاری و رفتار وابسته به دما، بستر مناسبی برای ارزیابی اثر تغییرات ریزساختاری بر پاسخ اولتراسونیک فراهم می‌کند.

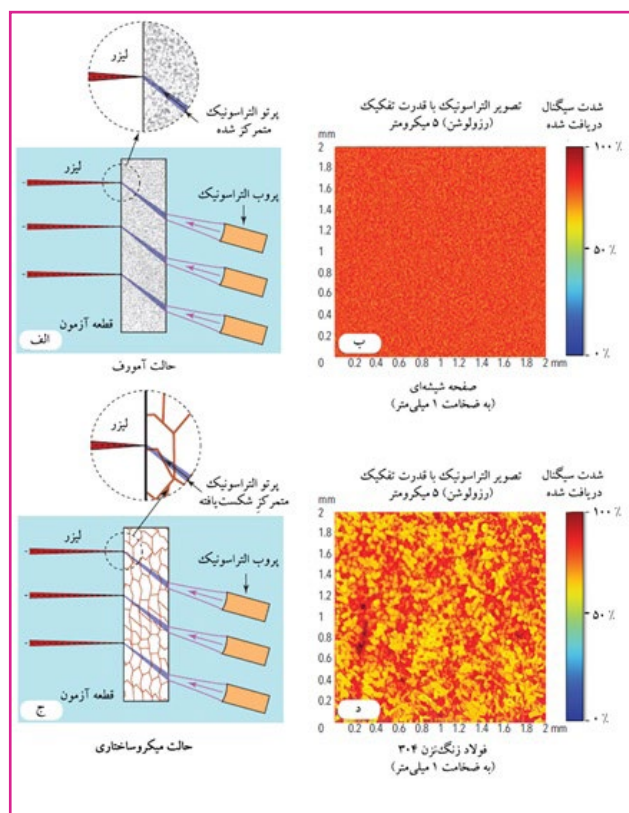
● مواد و روش‌ها

دو اتصال جوش خورده روی ورق‌های فولاد گرید ۹۱ با استفاده

از دو فرآیند انتقال فلز سرد (فرآیند جوشکاری قوسی با انتقال حرارت و فلز کم، مبتنی بر کنترل دقیق ذوب و کاهش پاشش)^{۱۱} و جوشکاری قوسی با مفتول توپودری (جوشکاری قوسی با سیم توپُر یا پودری شار، مناسب رسوب‌دهی بالا و جوشکاری سازه‌ای)^{۱۲} تهیه شدند. پس از انجام عملیات حرارتی پس از جوش^{۱۳}، از هر اتصال دو نمونه استخوانی‌شکل^{۱۴} با هندسه یکسان، مطابق شکل (۱)، ماشین‌کاری شد. جزئیات کامل عوامل جوشکاری و ترکیب شیمیایی مواد مورد استفاده در مطالعات پیشین گزارش شده‌است.

پس از آماده‌سازی و پولیش، نمونه‌ها با محلول ویللا (محلول اچ متداول برای فولادهای کربنی و آلیاژی، ساخته

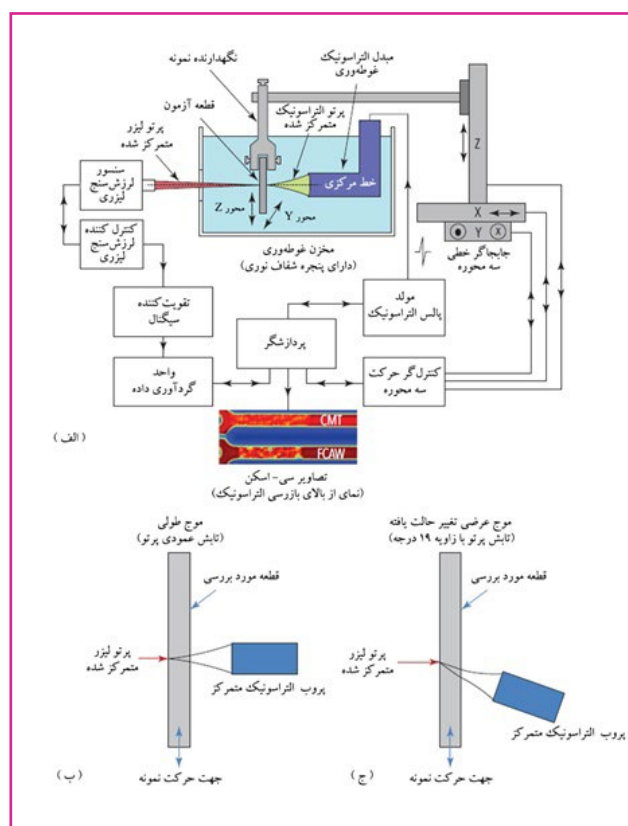
چشمگیر حساسیت سامانه در آشکارسازی تغییرات بسیار جزئی دامنه شد. استفاده از موج برشی حاصل از تبدیل مد^{۲۱} نیز دقت شناسایی ناهمگنی‌ها و ناپوستگی‌ها را بهبود بخشید.



شکل (۲): شرایط آشکارسازی موج برشی حاصل از تبدیل مد شامل (الف): انتشار موج در ماده همسانگرد همراه با تصویر C-Scan با توزیع یکنواخت دامنه، (ب): انتشار موج در ماده ناهمسانگرد همراه با تصویر C-Scan با توزیع غیریکنواخت دامنه، ناشی از خمیدگی موج و پراکندگی امواج [۱۴].

مسیر انتشار موج مواد همسانگرد و ناهمسانگرد مطابق شکل (۳) با هم مقایسه شدند که در مواد همسانگرد، مسیر انتشار موج ثابت بوده و نتیجه آن تولید تصویر C-Scan با توزیع دامنه یکنواخت است (شکل ۳-الف)). در مقابل، در ریزساختار ناهمسانگرد جوش فولاد گرید ۹۱، پدیده‌هایی مانند خمیدگی موج، پراکندگی ناشی از مرزخانه‌ها و لاته‌های مارتنزیتی مسیر انتشار را تغییر داده و موجب توزیع دامنه غیریکنواخت در تصویر می‌شوند (شکل ۳-ب)). در این پژوهش، از موج برشی حاصل از تبدیل مد با زاویه ۱۹ درجه و طول موج حدود ۱۵۰ میکرون استفاده شد که قادر است تغییرات ریزساختاری در ابعاد نزدیک به ۴۰ میکرون را نیز آشکارسازی کند. برای حذف اثرات هندسی، سطح هر دو نمونه تا صافی ۱ میکرون پرداخت شد و اندازه‌گیری‌ها نشان داد که تغییرات ضخامت در ناحیه جوش، کمتر از ± 2 میکرون است؛ مقداری که تأثیری بر عبور موج ندارد. بنابراین، تمام تغییرات دامنه ثبت شده ناشی از ویژگی‌های ریزساختاری بوده و اثرات هندسی در فرآیند اندازه‌گیری حذف شده‌اند.

شده از پیکریک اسید، اسید کلریدریک و الکل^{۱۵} اچ شد و به کمک میکروسکوپ نوری دیجیتال تصویربرداری شدند. برای بررسی‌های دقیق‌تر ریزساختار، نمونه‌ها در معرض پولیش شیمیایی با سلیکا کلئیدی^{۱۶} قرار گرفتند و تصاویر پراش الکترون بازپراکنشی^{۱۷} با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۸} ثبت و سپس با نرم‌افزارهای تخصصی پردازش شد. به‌منظور ارزیابی رفتار مکانیکی موضعی، آزمون میکروسختی ویکرز^{۱۹} مطابق استاندارد ASTM A370^{۲۰} با فاصله فرورونده ۱۰۰ میکرون و در قالب شبکه‌ای شامل ۴۰ ردیف و ۵۵ ستون انجام شد تا توزیع سختی در نواحی HAZ، BM و WM با دقت بالا استخراج شود.



شکل (۱): سامانه تصویرسازی اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری میکرونی شامل: (الف): بلوک‌دیگرام طرح‌واره سامانه، (ب): حالت تابش عمودی موج و (ج): حالت تابش مایل در پیکربندی عبور مستقیم [۱۳].

• تصویرسازی اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری میکرونی

برای بررسی رفتار انتشار موج در ریزساختار جوش، از یک سامانه تصویرسازی اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری میکرونی استفاده شد. نمای کلی این سامانه در شکل (۲) و حالت تابش عمودی و مایل موج اولتراسونیک در پیکربندی عبور مستقیم به ترتیب در شکل‌های (۲-ب) و (۲-ج) نشان داده شده‌است. در این پیکربندی، یک پرتو لیزر متمرکز با قطر حدود ۶ میکرون بر ناحیه بیشینه دامنه موج اولتراسونیک که خود قطری نزدیک به ۲۵۰ میکرون دارد، منطبق و این هم‌محوری موجب افزایش

مناسبتی برای تفکیک نواحی مختلف جوش محسوب می‌شود. در نواحی یکنواخت، دامنه تقریباً ثابت است، اما در بخش‌هایی با ریزساختار ناهمگن، مانند دانه‌های درشت، لایه‌های مارتنزیتی و کاربیدهای مرزدانه‌ای، تضعیف موج افزایش یافته و دامنه کاهش می‌یابد. این رفتار با انتشار موج در مواد ناهمسانگرد سازگار است و دقت سامانه را تأیید می‌کند. به‌طور خلاصه، تصویرسازی اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری میکرونی قادر است تفاوت‌های ریزساختاری میان فلز پایه، ناحیه متأثر از حرارت و فلز جوش را از طریق تغییرات دامنه موج آشکار کند و بستری مناسب برای توسعه روش‌های میدانی ارزیابی غیرمخرب در جوش‌های فولاد گرید ۹۱ فراهم سازد.

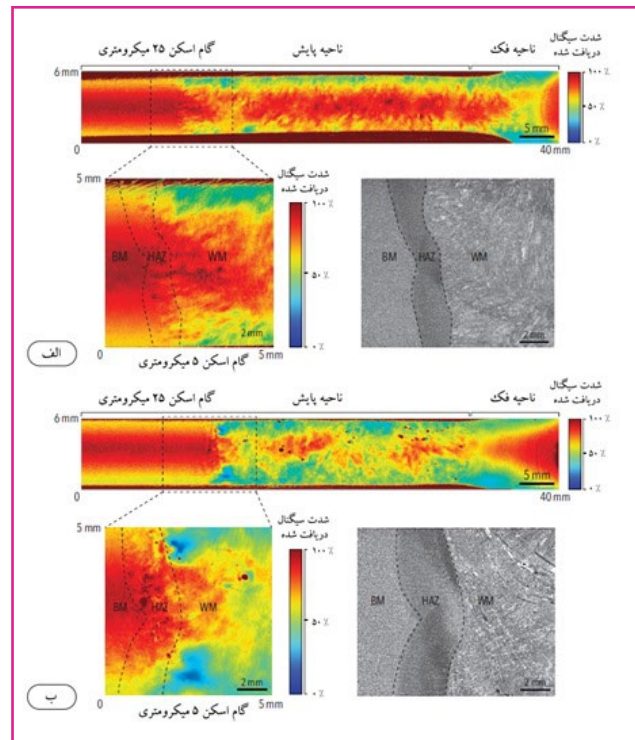
• ارتباط تصاویر اولتراسونیک میکرونی با ماکروگراف‌های نوری

برای تحلیل نواحی مختلف جوش در فولاد گرید ۹۱، ابتدا ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری بررسی شد تا سه ناحیه اصلی، شامل فلز پایه، ناحیه متأثر از حرارت و فلز جوش، در هر دو نمونه به‌طور دقیق شناسایی شوند. پس از تعیین این نواحی، همان بخش‌ها با روش تصویرسازی اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری میکرونی در حالت موج برشی اسکن شدند. نواحی مشخص شده با خطوط نقطه‌چین در بخش بالای شکل‌های (۴-الف) و (۴-ب)، با گام اسکن ۲۵ میکرون، مورد تصویربرداری قرار گرفتند.



شکل (۴): تصاویر نمونه‌های استخوانی شکل مربوط به جوش‌های CMT و FCAW [۱۶].

برای بررسی دقیق ناحیه گذار، تصاویر بزرگ‌نمایی شده با گام ۵ میکرون از ناحیه اندازه‌گیری^{۲۳} برداشت شد که مساحتی حدود ۵×۵ میلی‌متر را پوشش می‌داد. این تصاویر امکان مشاهده تغییرات جزئی‌تر دامنه و پراکندگی موج را فراهم کردند. در نمونه CMT، ناحیه BM الگوی یکنواختی داشت، در حالی که HAZ پراکندگی بیشتری نشان داد و بیشترین کاهش دامنه در WM مشاهده شد؛ رفتاری که ناشی از افزایش اندازه دانه و حضور کاربیدها است. در



شکل (۳): تصاویر C-Scan با تفکیک‌پذیری میکرونی برای نمونه‌های استخوانی شکل مربوط به جوش‌های CMT و FCAW [۱۵].

نتایج و بحث

در این مرحله، ویژگی‌های ریزساختاری نمونه‌های استخوانی شکل مربوط به اتصالات جوشی مورد آزمون، با تصاویر C-Scan حاصل از سامانه تصویرسازی اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری بالا مقایسه شدند. اگرچه هدف اصلی پژوهش بر مطالعه عیوب متمرکز نبود، اما تصاویر C-Scan توانایی چشمگیر سامانه در آشکارسازی و تصویرسازی ناپیوستگی‌ها را نشان دادند. در هر دو نمونه جوشکاری شده، انواع ناپیوستگی‌ها شامل تخلخل‌ها، حفرات ریز و احتمالاً ذرات سرباره به وضوح قابل مشاهده بودند. این موضوع بیانگر حساسیت بالای روش مورد استفاده در تشخیص تغییرات کوچک در انتشار موج است. برای تحلیل کمی دامنه موج، درصد دامنه پیک تو پیک^{۲۴} براساس رابطه (۱) محاسبه شد:

رابطه (۱)

$$Peak\ to\ peak(Amplitude) = \frac{Max\ Reflected\ Signal\ (V)}{Max\ Transmitted\ Signal\ (V)} \times 100\%$$

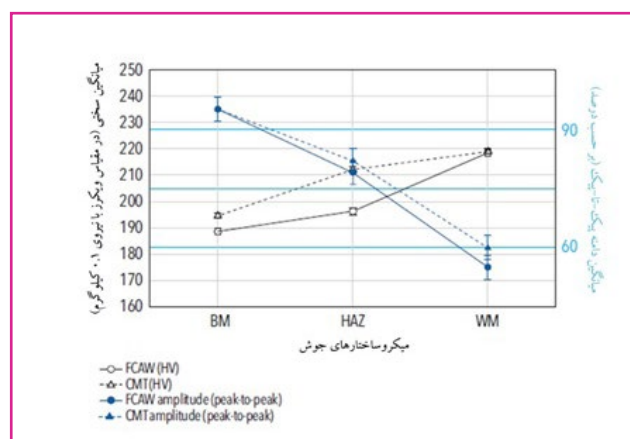
در تصاویر C-Scan، دامنه موج با طیف رنگی استاندارد نمایش داده می‌شود؛ رنگ قرمز نشان‌دهنده عبور کامل انرژی و رنگ آبی تیره نمایانگر تضعیف شدید یا عدم دریافت موج است. کاهش دامنه می‌تواند ناشی از تفاوت امپدانس آکوستیکی به دلیل تخلخل و ترک، جذب و پراکندگی انرژی، یا خمیدگی موج در نواحی ناهمسانگرد باشد؛ عواملی که به‌طور مستقیم با ریزساختار مرتبط‌اند. به همین دلیل، تغییرات دامنه شاخص

در ناحیه فلز پایه (BM)، ریزساختار شامل مارتنزیت تمپر شده با دانه‌های ریز و یکنواخت است و همین یکنواختی موجب پایداری دامنه موج اولتراسونیک می‌شود. در ناحیه متأثر از حرارت (HAZ)، به دلیل تغییرات حرارتی، ریزساختار ناهمگون‌تر بوده و شامل ناحیه متأثر از حرارت با دانه‌های ریز^{۲۶}، ناحیه متأثر از حرارت با دانه‌های درشت^{۲۷} و کاربیدهای مرزدانه‌ای و ناحیه متأثر از حرارت میان‌فازی/بین‌فازی^{۲۸} با فازهای نیمه‌پایدار است. در فلز جوش (WM)، لاته‌های مارتنزیتی درشت‌تر و ناهم‌جهت تشکیل شده‌اند و اندازه دانه در نمونه FCAW به دلیل حرارت ورودی بیشتر، بزرگ‌تر از نمونه CMT است.

افزایش اندازه دانه موجب پراکندگی شدیدتر، کاهش دامنه پیک تو پیک ناهمگنی بیشتر در تصاویر C-Scan می‌شود؛ بنابراین، تفاوت رفتار موج در فلز پایه (BM)، ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) و فلز جوش (WM) به‌طور مستقیم با اندازه دانه و ناهمسانگردی ریزساختار مرتبط است. در جمع‌بندی، نتایج EBSD نشان می‌دهد که BM پایدارترین پاسخ موجی را دارد، HAZ کاهش تدریجی دامنه را نشان می‌دهد و WM کمترین دامنه و بیشترین ناهمسانگردی را دارد.

• ارتباط ریزساختار جوش با نتایج سختی‌سنجی

برای بررسی رفتار مکانیکی موضعی در نواحی مختلف جوش، آزمون میکروسختی ویکرز در هر دو نمونه FCAW و CMT انجام شد. الگوی برداشت سختی به‌گونه‌ای طراحی شد که سه ناحیه فلز پایه (BM)، ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) و فلز جوش (WM) را به‌طور کامل پوشش دهد. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در شکل (۶) نمایش داده شده‌است، جایی که نقشه کامل سختی در شکل (۶-الف) و منحنی میانگین سختی در شکل (۶-ب) ارائه شده‌اند.

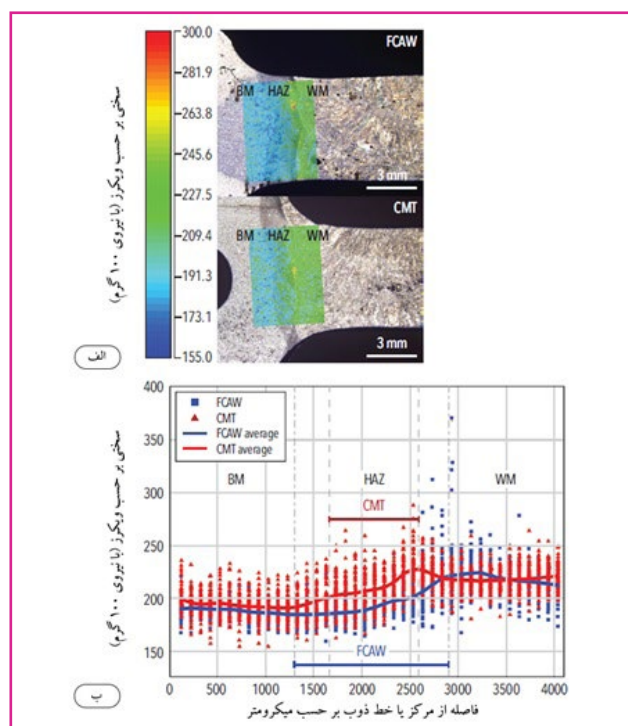


شکل (۶): ارتباط میانگین دامنه پیک تا پیک سیگنال اولتراسونیک با میانگین سختی در نواحی ریزساختاری BM، HAZ و WM برای نمونه‌های جوش CMT و FCAW [۱۸].

نمونه FCAW نیز گذار از BM به HAZ و WM با کاهش تدریجی دامنه و افزایش پراکندگی همراه بود و وجود تخلخل‌های ریز موجب تضعیف بیشتر موج نسبت به نمونه CMT شد. مقایسه تصاویر C-Scan با ماکروگراف‌ها نشان داد که کاهش دامنه به‌طور مستقیم با رشد دانه، چگالی کاربیدی و ناهمسانگردی ریزساختار مرتبط است؛ اثری که در نمونه FCAW شدیدتر نمود پیدا می‌کند. این نتایج تأیید می‌کند که تصویرسازی اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری میکرونی قادر است تفاوت‌های ریزساختاری میان فلز پایه، ناحیه متأثر از حرارت و فلز جوش را به‌طور دقیق آشکار کند و برای تحلیل ناحیه گذار جوشی در فولاد گرید ۹۱ ابزاری کارآمد به شمار می‌رود.

• ارتباط ریزساختار جوش با نتایج EBSD

برای تحلیل دقیق‌تر ساختار جوش در فولاد گرید ۹۱، از روش پراش الکترون پس‌پراکندگی (EBSD) استفاده شد؛ روشی که امکان مشاهده جزئیات بسیار ظریف ریزساختار را در سه ناحیه اصلی، شامل فلز پایه (BM)، ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) و فلز جوش (WM) فراهم می‌کند. تصاویر حاصل از EBSD شامل نگاشت‌های PRIAS^{۲۴} (نقشه‌های بازسازی شده از داده‌های اولتراسونیک که با پردازش پیشرفته سیگنال، ناپیوستگی‌ها را با وضوح بالاتر نسبت به روش‌های معمول نمایش می‌دهند) و الگوهای IPF^{۲۵} (نقشه جهت‌گیری بلوری که راستای ترجیحی دانه‌ها را نسبت به محور نمونه نشان می‌دهد) در شکل‌های (۵-الف) و (۵-ب) آورده شده‌اند و بیانگر تغییرات مورفولوژی، اندازه دانه و جهت‌گیری بلوری در دو نمونه CMT و FCAW هستند.

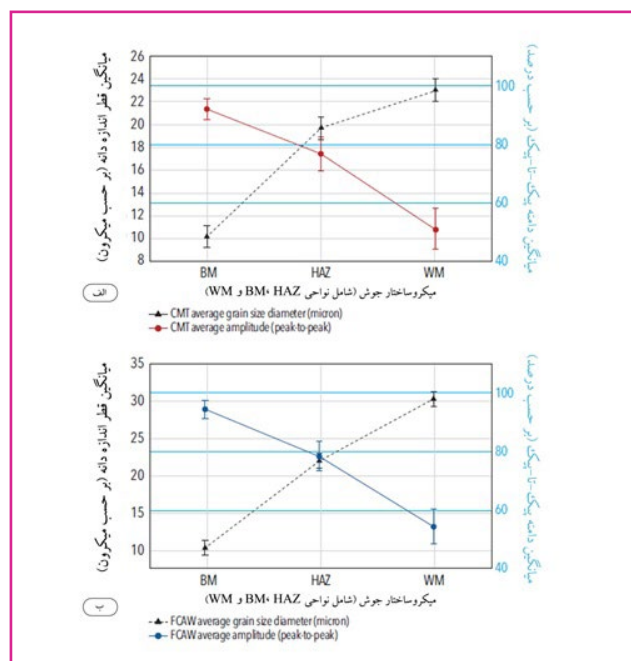


شکل (۵): نقشه سختی‌سنجی ویکرز در ناحیه گریپ نمونه‌های (الف): نمونه‌های استخوانی و نمودار توزیع سختی در امتداد ناحیه گریج و (ب): برای نمونه‌های جوش‌های گرید ۹۱ [۱۷].

جدول (۱): خلاصه نتایج نقشه سختی سنجی ناحیه گریپ در نمونه‌های استخوانی شکل فولاد گرید ۹۱ مربوط به جوش‌های FCAW و CMT [۱۸].

ناحیه ریزساختاری جوش	میانگین سختی (HV0.1)	حداقل سختی (HV0.1)	حداکثر سختی (HV0.1)
FCAW - فلز پایه (BM)	۱۸۹	۱۶۸	۲۲۱
FCAW - ناحیه HAZ	۱۹۶	۱۶۰	۳۷۰
FCAW - فلز جوش (WM)	۲۱۸	۱۶۸	۳۲۸
CMT - فلز پایه (BM)	۱۹۵	۱۵۵	۲۳۷
CMT - ناحیه HAZ	۲۱۲	۱۶۳	۲۸۸
CMT - فلز جوش (WM)	۲۱۹	۱۸۱	۲۶۴

مقایسه که در شکل (۷) نمایش داده شده است، بیانگر روند کاهشی یکنواخت دامنه موج از BM به سمت HAZ و سپس WM است؛ روندی که به‌طور مستقیم با تغییرات ریزساختاری در این نواحی مرتبط است. در ناحیه فلز پایه (BM)، به دلیل دانه‌های ریز و ساختار یکنواخت، پراکندگی موج حداقل بوده و دامنه سیگنال در سطح بالاتری قرار می‌گیرد. با ورود به ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) و به‌ویژه فلز جوش (WM)، افزایش اندازه دانه، ناهمسانگردی شدیدتر و حضور فازهای سخت‌تر، مانند مارتنزیت، باعث افزایش تضعیف و پراکندگی موج شده و دامنه پیک تو پیک به‌طور محسوسی کاهش می‌یابد. این روند با اصول تئوری پراکندگی امواج در مواد ناهمگن مطابقت کامل دارد. همچنین، شکل (۷) نشان می‌دهد که سختی بالاتر، که به‌طور معمول مربوط به نواحی CGHAZ و WM است، با دامنه پایین‌تر همراه است، در حالی که BM با سختی کمتر بیشترین دامنه را دارد. در مجموع، سه عامل افزایش سختی، درشتی دانه و شدت ناهمسانگردی به‌صورت هم‌افزا موجب کاهش دامنه موج می‌شوند و این ارتباط می‌تواند مبنایی معتبر برای تفسیر داده‌های C-Scan و شناسایی غیرمخرب تغییرات ریزساختاری جوش باشد.



شکل (۷): ارتباط میانگین دامنه پیک‌تاپیک سیگنال اولتراسونیک با میانگین اندازه دانه در نواحی مختلف ریزساختاری برای دو فرآیند جوشکاری: (الف): نمونه CMT و (ب): نمونه FCAW [۱۸].

• ارتباط ریزساختار جوش با دامنه سیگنال اولتراسونیک براساس میانگین اندازه دانه

برای تحلیل اثر اندازه دانه بر رفتار امواج اولتراسونیک، میانگین اندازه دانه در نواحی مختلف ریزساختاری جوش با

در هر دو نمونه CMT و FCAW، ناحیه فلز جوش (WM) بالاترین سختی را نشان داد و به‌ترتیب حدود ۱۶ درصد و ۱۲ درصد سخت‌تر از فلز پایه (BM) بود. سختی WM نسبت به ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) نیز در نمونه FCAW حدود ۱۱ درصد و در CMT حدود ۳ درصد بیشتر اندازه‌گیری شد که ناشی از حضور مارتنزیت تمپر شده در فلز جوش است. در ناحیه HAZ، میانگین سختی نمونه FCAW حدود ۸ درصد کمتر از CMT بود. بیشترین سختی در CGHAZ ثبت شد (حدود HV ۳۷۰ در FCAW و HV ۲۸۸ در CMT) و کمترین مقدار در FGHAZ مشاهده شد. همچنین، پهنای HAZ در CMT حدود ۱ میلی‌متر و در FCAW حدود ۲ میلی‌متر بود که به‌طور مستقیم با حرارت ورودی کمتر در CMT و بیشتر در FCAW مرتبط است. در مجموع، BM نرم‌ترین، HAZ با سختی متغیر و WM سخت‌ترین بخش است و شدت این اختلافات در FCAW بیشتر دیده می‌شود.

• ارتباط ریزساختار جوش با دامنه سیگنال اولتراسونیک و مقادیر سختی

برای تحلیل دقیق‌تر رفتار امواج اولتراسونیک در نواحی مختلف جوش، داده‌های دامنه پیک تو پیک با مقادیر میانگین سختی (HV0.1) در سه ناحیه فلز پایه (BM)، ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) و فلز جوش (WM) مقایسه شد. نتایج این

پی‌نوشت

1. Base Metal (BM)
2. Heat-Affected Zone (HAZ)
3. Weld Metal (WM)
4. C-Scan Imaging
5. Phase Morphology
6. Non-Destructive Evaluation (NDE)
7. Untempered Martensite
8. Phased Array Ultrasonic Testing (PAUT)
9. Total Focusing Method (TFM)
10. Plane Wave Imaging (PWI)
11. Cold Metal Transfer (CMT)
12. Flux-Cored Arc Welding (FCAW)
13. Post Weld Heat Treatment (PWHT)
14. Dog-Bone Specimen
15. Vilella's Reagent
16. Colloidal Silica
17. Electron Backscatter Diffraction (EBSD)
18. Scanning Electron Microscope (SEM)
19. Vickers Microhardness (HV0.1)
۲۰. استاندارد مرجع برای روش‌های آزمون مکانیکی فولادها و مواد فلزی، شامل کشش، ضربه، سختی و گزارش‌دهی نتایج
21. Mode Conversion
22. Peak-to-Peak
23. Gauge Section
24. Pattern Region of Interest Analysis System (PRIAS)
25. Inverse Pole Figure (IPF)
26. Fine-Grained Heat-Affected Zone (FGHAZ)
27. Coarse-Grained Heat-Affected Zone (CGHAZ)
28. Intercritical Heat-Affected Zone (ICHAZ)

میانگین دامنه پیک تو پیک مقایسه شد. همان‌گونه که در شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) نشان داده شده‌است، افزایش اندازه دانه به‌طور مستقیم موجب تشدید پراکندگی موج و تضعیف انرژی آن می‌شود. رفتار مشاهده شده بیانگر یک رابطه روشن و پایدار است: دانه‌های ریزتر منجر به پراکندگی کمتر موج و دامنه بالاتر پیک تو پیک می‌شوند، در حالی که دانه‌های درشت‌تر پراکندگی بیشتری ایجاد کرده و دامنه را کاهش می‌دهند. این روند در هر دو نمونه CMT و FCAW مشاهده می‌شود، اما شدت آن در FCAW به دلیل گرمای ورودی بالاتر، چشمگیرتر است. این یافته‌ها تأکید می‌کنند که اندازه دانه، در کنار سختی و نوع فازهای تشکیل‌دهنده ریزساختار، یکی از عوامل کلیدی در تحلیل رفتار انتشار موج و تضعیف سیگنال بوده و توجه به آن برای تفسیر دقیق‌تر داده‌های C-Scan و پایش غیرمخرب تغییرات ریزساختاری ضروری است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از سامانه تصویربرداری اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری بالا و بهره‌گیری هم‌زمان از پروب متمرکز، لیزر ویبرومتر و سامانه حرکتی سه‌محوره، تصاویر C-Scan دقیق و با کیفیتی از دو اتصال جوشی FCAW و CMT تهیه شد. این تصاویر نشان دادند که سه ناحیه اصلی فلز پایه (BM)، ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) و فلز جوش (WM) تنها بر پایه الگوهای پراکندگی و کاهش دامنه، به‌طور واضح قابل تفکیک هستند و این رفتار با مشاهدات متالوگرافی نوری مطابقت کامل دارد. تحلیل‌های EBSD نیز تأیید کرد که دامنه پیک تو پیک به‌طور مستقیم متأثر از عواملی نظیر اندازه دانه، جهت‌گیری بلوری و وجود ناپیوستگی‌هاست؛ به‌طوری‌که کاهش دامنه در HAZ و WM با افزایش درشتی دانه و ناهمسانگردی مرتبط است. نتایج میکروسختی نیز همین روند را نشان داد و ارتباط روشن میان سختی بالاتر و دامنه کمتر مشاهده شد. در جمع‌بندی، روش تصویربرداری اولتراسونیک با تفکیک‌پذیری میکرونی توانایی بالایی در آشکارسازی تغییرات ریزساختاری جوش بدون نیاز به تخریب نمونه دارد و می‌تواند مبنایی برای توسعه سامانه‌های پیشرفته ارزیابی غیرمخرب در تحلیل جوش‌های فولاد گرید ۹۱ باشد.

مراجع

- [1] F. Masuyama, "Advances in Physical Metallurgy and Processing of Steels. History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels.," ISIJ International, vol. 41, no. 6, pp. 612–625, 2001, doi:10.2355/isijinternational.41.612.
- [2] F. Masuyama and J. P. Shingledecker, "Recent Status of ASME Code on Creep Strength Enhanced Ferritic Steels," Procedia Eng, vol. 55, pp. 314–325, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.03.260.
- [3] A. Nitsche, D. Allen, and P. Mayr, "Damage assessment of creep affected weldments of a Grade 91 header component after long-term high temperature service," Welding in the World, vol. 59, no. 5, pp.675682, Sep. 2015, doi: 10.1007/s40194-015-0243-2.
- [4] J. S. Lee and K. Maruyama, "Mechanism of microstructural deterioration preceding type IV failure in weldment of Mod.9Cr-1Mo steel," Metals and Materials International, vol. 21, no. 4, pp. 639–645, Jul.2015, doi: 10.1007/s12540-015-4569-5.
- [5] H. C. Whitt, T. K. Payton, Z. Kaiwen, M. J. Mills, and W. Zhang, "Fundamental Understanding of Creep-Fatigue Interactions in 9 Cr-1MoV Steel Welds. Final Report," Idaho Falls, ID (United States), Oct.2018. doi: 10.2172/1478256.
- [6] S. Issler, A. Klenk, A. A. Shibli, and J. A. Williams, "Weld repair of ferritic welded materials for high temperature application," International Materials Reviews, vol. 49, no. 5, pp. 299–324, Oct. 2004, doi:10.1179/095066004225021936.
- [7] B. Chassignole, R. El Guerjouma, M.-A. Ploix, and T. Fouquet, "Ultrasonic and structural characterization of anisotropic austenitic stainless steel welds: Towards a higher reliability in ultrasonic non-destructive testing," NDT & E International, vol. 43, no. 4, pp. 273–282, Jun. 2010, doi:10.1016/j.ndteint.2009.12.005.
- [8] L. S. S. Pillarisetti, G. Raju, and A. Subramanian, "Sectorial Plane Wave Imaging for Ultrasonic Array-Based Angle Beam Inspection," J Nondestr Eval, vol. 40, no. 3, p. 77, Sep. 2021, doi: 10.1007/s10921-021-00813-6.
- [9] L. S. S. Pillarisetti and S. Anandamurugan, "Ultrasonic Inspection of Weld Defects Using Total Focusing Method," 2021, pp. 187–202. doi: 10.1007/978-981-16-0186-6_19.
- [10] J. K. Na, J. Middendorf, M. Lander, J. M. Waller, and R. W. Rauser, "Nondestructive Evaluation of Programmed Defects in Ti-6Al-4V L-PBF ASTM E8-Compliant Dog-Bone Samples," in Structural Integrity of Additive Manufactured Parts, ASTM International100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2020, pp. 206–233. doi: 10.1520/STP162020180095.
- [11] S. S. Khedmatgozar Dolati, N. Caluk, A. Mehrabi, and S. S. Khedmatgozar Dolati, "Non-Destructive Testing Applications for Steel Bridges," Applied Sciences, vol. 11, no. 20, p. 9757, Oct. 2021, doi:10.3390/app11209757.
- [12] W. P. Mason and H. J. McSkimin, "Energy Losses of Sound Waves in Metals Due to Scattering and Diffusion," J Appl Phys, vol. 19, no. 10, pp. 940–946, Oct. 1948, doi: 10.1063/1.1697900.
- [13] J. K. Na, J. Middendorf, M. Lander, J. M. Waller, and R. W. Rauser, "Nondestructive Evaluation of Programmed Defects in Ti-6Al-4V L-PBF ASTM E8-Compliant Dog-Bone Samples," in Structural Integrity of Additive Manufactured Parts, ASTM International100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2020, pp. 206–233. doi: 10.1520/STP162020180095.
- [14] O. Onwuama, A. Aryan, J. Na, D. Bourgeois., and W. Zhang, "Material Characterization of Grade 91 Steel Welds using, Micro-resolution Ultrasonic Imaging System," in AWS Fabtech conference. Atlanta, GA. Nov 7-10, 2022, US DOE, Nov. 2022. doi: 10.2172/1898549.
- [15] P. A. Martin, "Acoustic Scattering by Inhomogeneous Obstacles," SIAM J. Appl. Math., vol. 64, no. 1, pp. 297–308, Jan. 2003, doi: 10.1137/S0036139902414379.
- [16] K. Stritch and B. T. Alexandrov, "Microstructural Evolution and Mechanical Properties in Simulated Heat Affected Zone Regions of Grade 91 Welds," J. Parker, J. Shingledecker, and J. Siefert, Eds., Oct. 2016, pp. 1160–1169. doi: 10.31399/asm.cp.am-epri-2016p1160.
- [17] T. K. Payton, "On the Improvement of Creep-fatigue Behavior of Grade 91 Weldments," 2017. Accessed: Jan. 31, 2026. [Online]. Available: http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=osu150185172211282
- [18] M. Sireesha, S. K. Albert, and S. Sundaresan, "Microstructure and Mechanical Properties of Weld Fusion Zones in Modified 9Cr-1Mo Steel," J. Mater. Eng. Perform., vol. 10, no. 3, pp. 320–330, Jun. 2001, doi: 10.1361/105994901770345033.

نویسنده

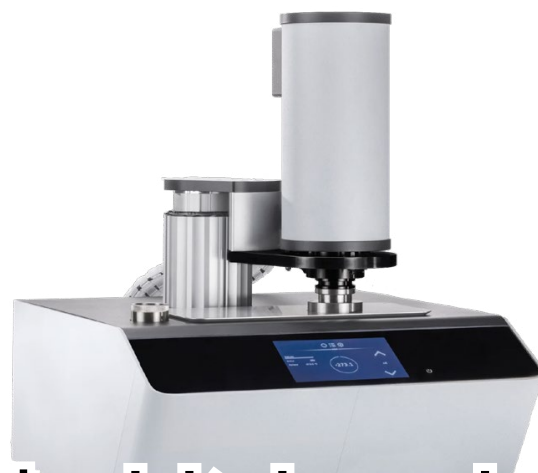
پدرام ملائکه^{۱،۲*}

۱. شرکت فنی و مهندسی آزما پلیمر پارس، مشهد، ایران
 ۲. عضو کارگروه آنالیز حرارتی

*pedrammalaekhe@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۱۱



شناسایی بسپارها با روش گرماسنجی روبشی تفاضلی

واژه‌های کلیدی

گرماسنجی روبشی تفاضلی، بسپار، گذارهای حرارتی، دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب، دمای بلورینگی و شناسایی بسپارها.

چکیده

گرماسنجی روبشی تفاضلی^۱ روشی تحلیلی است که با استفاده از آن می‌توان تغییرات و دگرگونی‌های ناشی از انتقال حرارت در بسپارها را بررسی کرد. این روش برای مطالعه پدیده‌هایی به کار می‌رود که با عنوان گذارهای حرارتی^۲ شناخته می‌شوند. گذارهای حرارتی به تغییراتی گفته می‌شود که هنگام گرم کردن یا سرد کردن یک بسپار در ساختار آن رخ می‌دهد. از جمله این گذارها می‌توان به ذوب بسپارهای بلوری، که با دمای ذوب^۳ شناخته می‌شود، دمای انتقال شیشه‌ای^۴ و دمای بلورینگی^۵ اشاره کرد. بررسی این گذارها اطلاعات ارزشمندی درباره رفتار حرارتی و ویژگی‌های ساختاری بسپارها فراهم می‌کند. به کمک تحلیل این گذارهای حرارتی که برای هر بسپار مقادیر مشخص و متمایزی دارند، می‌توان بسپارها را شناسایی کرد. در این مقاله، ابتدا گروه‌های مختلف بسپاری و ویژگی‌های آن‌ها معرفی و سپس با تعریف عوامل آزمون، منحنی‌های گرماسنجی روبشی تفاضلی شرح داده می‌شوند و روش‌های گوناگون انجام آزمون مورد بررسی قرار می‌گیرند. تفسیر این منحنی‌ها برای شناسایی بسپارها از طریق سنجش تحولاتی مانند دمای ذوب، دمای انتقال شیشه‌ای و دمای بلورینگی انجام می‌شود و تأثیر تغییر عوامل آزمون بر نتایج به دست آمده بیان می‌شود. افزون بر این، منحنی‌های حاصل از انجام آزمون برای چند بسپار پر کاربرد، همراه با داده‌های مرتبط با آن‌ها، در بخش‌های مختلف متن ارائه شده‌است.

مقدمه

بر پایه تعریف کنفدراسیون بین‌المللی تجزیه حرارتی و گرماسنجی^۶، گرماسنجی روبشی تفاضلی یکی از روش‌های تجزیه حرارتی است که در آن نمونه، در معرض تغییر دمای کنترل شده قرار می‌گیرد و تغییرات ویژگی‌های حرارتی آن به عنوان تابعی از دما به صورت پیوسته اندازه‌گیری می‌شود. دستگاهی که این روش را اجرا می‌کند، گرماسنج روبشی تفاضلی نام دارد. این دستگاه‌ها در دو نوع اصلی در دسترس هستند که تفاوت آن‌ها به روش عملکرد و چگونگی اندازه‌گیری شار حرارتی بازمی‌گردد [۱]. شناسایی بسپارها مبحثی است که امکان تعیین جنس مهم‌ترین اجزای شرکت‌کننده در آمیزه یک قطعه بسپاری، از جمله جنس بسپار پایه و دیگر مواد افزودنی، را بر پایه شواهد و مستندات معتبر و استاندارد فراهم می‌کند. مهم‌ترین جزء یک قطعه پلاستیکی، بسپار پایه آن است که از دیدگاه شیمیایی باید مشخص شود به کدام خانواده بسپاری تعلق دارد و نوع و ماهیت آن چیست [۲].

مهم‌ترین گروه‌های عضو خانواده بسپارها شامل پلاستیک‌ها، چسب‌ها، رنگ‌ها، کامپوزیت‌ها، فوم‌ها، الیاف و لاستیک‌ها هستند. بخش بسیار بزرگی از بسپارها در گروه پلاستیک‌ها قرار می‌گیرند و لاستیک‌ها از نظر تعداد در مقایسه با پلاستیک‌ها دامنه محدودتری دارند؛ زیرا بسپار پایه بسیاری از چسب‌ها، رنگ‌ها، فوم‌ها، الیاف و همچنین شمار زیادی از ماتریس‌های کامپوزیتی در گروه پلاستیک‌ها جای می‌گیرند [۳]. بخش عمده کاربرد گرماسنجی روبشی تفاضلی در شناسایی بسپارها به پلاستیک‌ها اختصاص دارد. پلاستیک‌ها در هرم بسپارها به سه گروه اصلی تقسیم می‌شوند: اریخت^۷، بلورین^۸ و نیمه‌بلورین^۹. هر یک از این گروه‌ها به سه دسته کلی تقسیم‌بندی شده‌اند:

۱. پلاستیک‌های با کاربرد عمومی؛

۲. پلاستیک‌های مهندسی؛

۳. پلاستیک‌های پیشرفته یا فوق مهندسی با کارایی بالا.

در خصوص تاریخچه شناسایی بسپارها با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی، مدارک مدون و جامعی در دست نیست، اما به دلیل مزایای متعدد، این روش از ابتدای ابداع خود نقش مؤثری در این زمینه ایفا کرده است.

خانواده‌های بسپاری

از یک دیدگاه، بسپارها تنها یک نوع ماده نیستند، بلکه مجموعه‌ای از مواد با ویژگی‌های متفاوت به شمار می‌روند. این خانواده شامل تعداد زیادی ترکیب متنوع است، به طوری که هر ماده در هر گروه دارای ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مشخص خود است. با این حال، بیشتر بسپارها به یکی از گروه‌های زیر تعلق دارند:

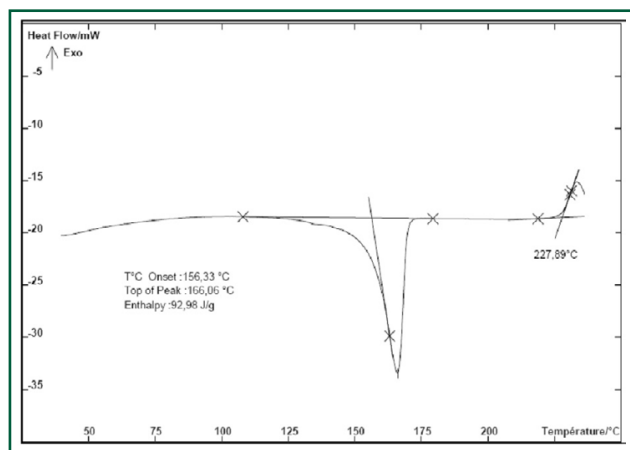
- ❖ گرمانرم‌ها^{۱۰}؛
- ❖ لاستیک‌های گرمانرم^{۱۱}؛
- ❖ لاستیک‌های قالب‌گیری تزریقی مایع^{۱۲}؛
- ❖ گرماسخت‌ها^{۱۳}.

هر یک از گروه‌های ذکر شده دارای فرآیندهای تولید و ارائه محصولات جدید منحصر به فرد هستند و آگاهی از ویژگی‌های حرارتی آن‌ها، از جمله دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای، از طریق آزمونی سریع مانند گرماسنجی روبشی تفاضلی اهمیت ویژه‌ای دارد [۴]. بسپارهای گرمانرم را می‌توان به‌طور تکرارپذیر در معرض فشار و حرارت قرار داد تا ذوب شوند و شکل‌پذیری پیدا کنند، سپس آن‌ها را قالب‌گیری یا شکل داد. در مرحله بعد، نمونه‌ها سرد شده و به شکل نهایی مورد نظر می‌رسند. رزین‌های لاستیکی گرمانرم موادی لاستیکی هستند که ویژگی‌های یک ماده گرمانرم و خواص کاری مشابه لاستیک‌های گرماسخت را با هم دارند. این مواد با استفاده از روش‌ها و تجهیزات ویژه فرآوری مواد گرمانرم، از جمله رانشگری، قالب‌گیری تزریقی و قالب‌گیری بادی، فرآوری می‌شوند. رزین‌های لاستیکی قالب‌گیری تزریقی مایع، خانواده‌ای منحصر به فرد از محصولات بسپاری به شمار می‌روند که ویژگی‌های ویژه‌ای در کاربردهای صنعتی دارند.

این ترکیبات، قطعات لاستیکی با قالب‌های دقیق تولید می‌کنند. بسپارهای گرماسخت با اعمال یا بدون اعمال فشار به شکل نهایی خود در می‌آیند و می‌توان آن‌ها را با استفاده از واکنش‌های شیمیایی یا گرما، بسپاری کرد. با این حال، این مواد امکان فرآوری دوباره یا بازیافت مجدد ندارند [۴]. در یک دیدگاه کلی و براساس تعاریف گروه‌های مختلف بسپاری، باید پلاستیک‌ها را شامل پلاستیک‌های با کاربرد عمومی و پلاستیک‌های مهندسی، چسب‌ها را شامل چسب‌های پلاستیکی گرمانرم و چسب‌های پلاستیکی و لاستیکی گرماسخت، رنگ‌ها و رزین‌های به کار رفته در آمیزه‌های رنگ و رنگدانه‌ها، کامپوزیت‌ها، فوم‌ها، لاستیک‌های با کاربرد عمومی و ویژه و همچنین الیاف، شامل الیاف نساجی مصنوعی، شناخته و ویژگی‌های آن‌ها را درک کرد [۵].

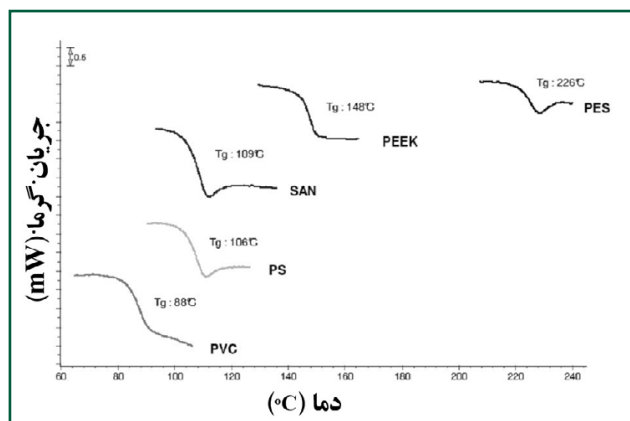
• پلاستیک‌ها

پلاستیک‌ها موادی با منشاء آلی و جرم مولکولی بسیار بالا هستند که از واحدهای ساختمانی یکسان تشکیل شده‌اند. مواد



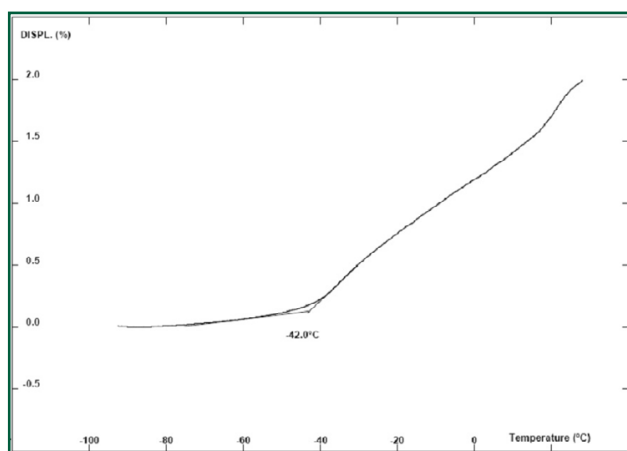
شکل (۱): منحنی ذوب پلی‌پروپیلن PP به همراه یک اکسایش جزئی در انتهای آن، (منحنی افقی دما بر حسب °C و منحنی عمودی جریان حرارتی بر حسب mW است) [۵].

پلاستیک‌های مهندسی، گروهی با ویژگی‌های برتر هستند و در سطح بالاتری قرار دارند؛ این پلاستیک‌ها قادرند تنش‌ها و دماهای بالاتری را تحمل کنند و از پایداری ابعادی بیشتری برخوردارند. برخی از ویژگی‌های مهم آن‌ها شامل مدول بالا، استحکام و مقاومت حرارتی زیاد و چقرمگی بالا است. مهم‌ترین پلاستیک‌های مهندسی عبارتند از: پلی‌آمیدها^{۱۸}، پلی‌اکسی‌متیلن^{۱۹}، پلی‌تترافلوئرواتیلن یا تفلن^{۲۰}، پلی‌اتیلن ترفتالات^{۲۱} و اکریلونیتریل بوتادین استایرن^{۲۲} [۵].



شکل (۲): دمای انتقال شیشه‌ای پنج بسپار متفاوت شامل پی‌وی‌سی، پلی‌استایرن^{۲۳}، استایرن اکریلونیتریل^{۲۴}، پلی‌اترکتون^{۲۵} و پلی‌استر^{۲۶} [۵].

ذوب آن‌ها، به‌طور معمول مشاهده نمی‌شوند. در برخی موارد، ترکیباتی مانند نمک‌های معدنی سرب ممکن است با تغییراتی در ساختار، در دماهای مورد بررسی مشاهده شوند [۵].



شکل (۴): منحنی دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌یورتان^{۳۳} [۵].

• کامپوزیت‌ها

یک قطعه کامپوزیتی از ترکیب و هم‌آمیختگی دو ماده یا بیشتر با ویژگی‌های مکانیکی متفاوت و درصد بالای مواد شرکت‌کننده ساخته می‌شود، به‌گونه‌ای که سطح تماس قابل توجهی بین آن‌ها وجود داشته باشد. هدف از این ترکیب، تولید محصولی با خواص یکپارچه و بهبود یافته نسبت به مواد اولیه است. هدف از ساخت یک کامپوزیت، تقویت فاز ضعیف بسپاری یا فاز پیوسته آن، مانند پلی‌استر و تبدیل آن به ماده‌ای مرکب و مستحکم مشابه الیاف شیشه است. این تقویت با استفاده از یک ماده تقویت‌کننده مکانیکی انجام می‌شود و کامپوزیت‌های حاصل در تولید قطعاتی مانند بدنه و سپر خودرو کاربرد دارند. در شناسایی کامپوزیت‌ها، حداقل دو سازنده اصلی، شامل فاز تقویت‌کننده و ماتریس (چسباننده)، باید شناسایی شوند؛ هر چند حضور مواد دیگر مانند پرکننده‌ها و افزودنی‌های جانبی نیز باید در نظر گرفته شود. کامپوزیت‌ها می‌توانند فاز پیوسته‌ای از جنس لاستیک نیز داشته باشند که نمونه آن تایر خودرو است، متشکل از ترکیبی از پلی‌استر یا پلی‌آمید همراه با فرمول اصلی [۵].

• فوم‌ها

فوم‌ها مواد جامدی هستند که با استفاده از یک گاز منبسط شده و دارای تعداد زیادی حفره با شکل و اندازه یکنواخت ساخته می‌شوند. فوم‌های بسپاری براساس دمای انتقال شیشه‌ای به دو گروه تقسیم می‌شوند: فوم‌های نرم و انعطاف‌پذیر و فوم‌های سخت. اگر دمای انتقال شیشه‌ای فوم کمتر از دمای محیط باشد، فوم نرم و انعطاف‌پذیر خواهد بود؛ به‌عنوان مثال: فوم پلی‌اتیلن، فوم پلی‌یورتان نرم حاصل از دی‌ایزوسیانات تولوئن^{۳۴} و لاتکس‌های لاستیکی. این فوم‌ها

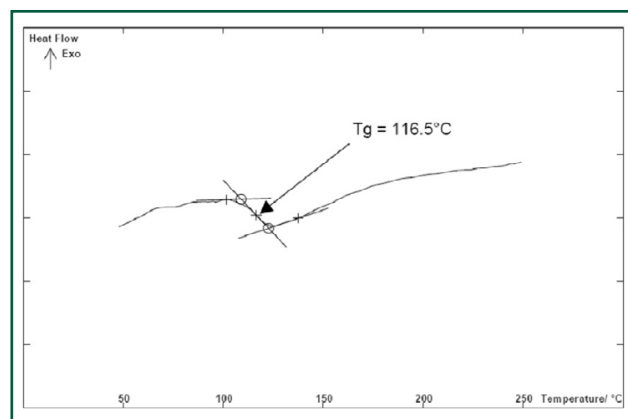
حساسیت بالایی پلاستیک‌ها، به‌ویژه انواع معمولی، موجب می‌شود که در مواجهه با حرارت و نیروهای وارده در بسیاری از کاربردها، عملکرد مطلوبی نداشته باشند. تعیین دماهای مناسب فرآوری با استفاده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی می‌تواند به فرآیند تولید کمک قابل توجهی کند. به‌عنوان مثال، زمانی که نیاز به افزودن یک ماده کمکی با پایه بسپاری همراه با بسپار اصلی در حین تولید یک محصول وجود دارد، آگاهی از نقاط ذوب این مواد به تنظیم دقیق دماهای فرآوری کمک شایانی می‌کند.

• چسب‌ها

چسب‌ها موادی با منشاء معدنی یا آلی، طبیعی یا مصنوعی بوده و قادر به اتصال مواد دیگر از طریق سطح آن‌ها هستند. این دسته شامل موارد زیر است:

(الف): چسب‌های پلاستیکی گرمانرم^{۳۷} مانند چسب‌های پلی‌اتیلن، پلی‌آمیدها و پلی‌وینیل استات^{۳۸}. در این دسته، چسب PVC نیز قرار می‌گیرد.

(ب): چسب‌های پلاستیکی و لاستیکی گرماسخت^{۳۹}، از جمله شناخته شده‌ترین انواع پلاستیکی گرماسخت، چسب‌های پایه اپوکسی^{۴۰} مانند چسب‌های دوقلو بوده که دارای قدرت چسبندگی بالایی هستند. از چسب‌های لاستیکی با ماهیت لاستیک سیلیکونی^{۴۱} می‌توان به چسب آکواریوم اشاره کرد [۵].



شکل (۳): دمای انتقال شیشه‌ای بسپار اپوکسی (اپوکسید) EP [۵].

• رنگ‌ها و رنگدانه‌ها

رنگ‌ها موادی پوشش‌دهنده هستند که دو وظیفه تزئین و حفاظت از سطح را بر عهده دارند. پایه اصلی پوشش‌های آلی را رزین‌ها تشکیل می‌دهند. بسپار به‌صورت مایع روی سطح پخش می‌شود و سپس با انجام یک یا چند واکنش، بسپارش^{۳۲} شده و به حالت جامد در می‌آید. مهم‌ترین رزین‌های به‌کار رفته در آمیزه‌های رنگ عبارتند از: رزین‌های پلی‌استر، رزین‌های پلی‌اتر، رزین‌های پلی‌یورتان، رزین‌های اکریلیک و رزین‌های پلی‌وینیل. رنگدانه‌های با پایه معدنی در آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی به دلیل استفاده از گستره دمایی کمتر از حدود

لاستیک‌های دارای مصارف عمومی^{۴۴} صرفاً رفتار لاستیکی بسپار را نشان می‌دهند و ویژگی خاص دیگری ندارند. از جمله این لاستیک‌ها می‌توان لاستیک طبیعی پلی ایزوپرن و لاستیک استایرن-بوتادین^{۴۵} را نام برد که به دلیل مقاومت سایشی عالی، در تولید کفپوش خودرو، ضربه‌گیرها، پاشنه کفش و شیلنگ‌ها کاربرد دارند [۶]. موارد مهم در شناسایی لاستیک‌ها با استفاده از گرماسنجی روتشی تفاضلی شامل تعیین پایه بسپاری و تشخیص جنس و نوع آن است. در صورت آلیاژی بودن لاستیک، شناسایی جنس هر یک از لاستیک‌ها نیز اهمیت دارد. علاوه بر این، نوع پرکننده‌ها نیز در تحلیل شناسایی لاستیک‌ها نقش مهمی ایفا می‌کند.

• الیاف

الیاف ماده اولیه صنعت نساجی هستند. ویژگی‌های مهم آن‌ها، به‌ویژه در انواع بسپاری، شامل نسبت طول به قطر^{۴۶} بسیار زیاد، استحکام، لطافت، قابلیت ارتجاعی، جذب رنگ و فرآیندپذیری برای ریسندگی است. الیاف مصنوعی مانند الیاف پلی‌استر^{۴۷} شامل تترون، داکرون، ترویرا، ترگال و تریلن، پلی‌آمید ۶ (پرلن)^{۴۸} و پلی‌آکریلونیتریل (ارلن)^{۴۹} در تهیه الیاف نساجی و همچنین در کاربردهای صنعتی به‌عنوان مثال، پارچه‌های تقویت‌کننده استحکام مکانیکی تایر خودروها به‌طور گسترده به‌کار می‌روند [۵].

شروع آزمون، بررسی خواص اولیه نمونه بسپاری

در آغاز آزمون، آزمونگر لازم است وضعیت ظاهری قطعه بسپاری را بررسی کند و با بهره‌گیری از ساده‌ترین حرکات و آزمون‌ها، مانند واکنش قطعه در برابر کشیدن، خم کردن، پیچاندن، فشار دادن بین دو ناخن، ارزیابی میزان برجهندگی و واکنش آن هنگام برخورد با زمین، بررسی شفافیت ظاهری و اعمال دیگر تنش‌های اولیه، بتواند در کوتاه‌ترین زمان تشخیص دهد بسپار مورد بررسی به کدام خانواده بسپاری تعلق دارد. سپس بر پایه این تشخیص اولیه، برنامه دمایی مناسب انتخاب شده و نمونه با استفاده از آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

تعاریف مرتبط با داده‌های منحنی‌های DSC

• ظرفیت حرارتی^{۵۰} (Cp)

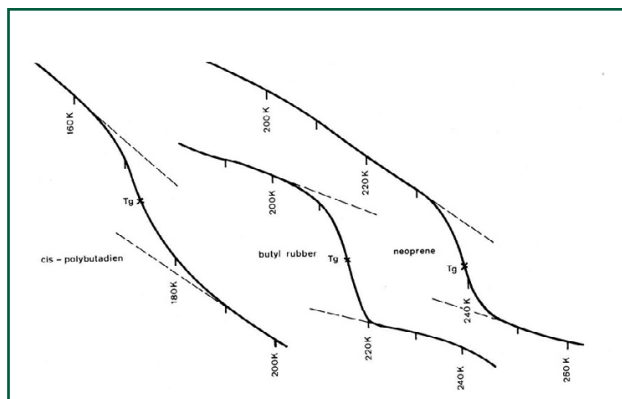
ظرفیت حرارتی مقدار انرژی است که یک واحد جرم از

در تولید قطعات خودرو، صندلی‌ها، تشک‌ها و بالشت‌ها کاربرد دارند. در صورتی که دمای انتقال شیشه‌ای پلاستیک سلولی بالاتر از دمای محیط باشد، فوم نهایی به‌صورت سخت تشکیل می‌شود؛ به‌عنوان مثال: فوم پلی‌استایرن، فوم پلی‌یورتان سخت حاصل از دی‌ایزوسیانات متیلن‌دی‌فنیل^{۳۵} و فوم‌های فنولیک و اپوکسی. این فوم‌ها در ساخت قایق‌ها، پانل‌ها، صنایع ساختمانی و بسته‌بندی کاربرد دارند. مهم‌ترین ویژگی‌های قطعات فومی شامل چگالی کم، ضریب هدایت حرارتی و الکتریکی پایین، قابلیت جذب عالی امواج صوتی و قیمت به نسبت مناسب آن‌ها است [۵].

• لاستیک‌ها

لاستیک‌ها بسپارهایی هستند که خاصیت کشسانی دارند و به این ویژگی از سایر بسپارها متمایز می‌شوند. پایه بسپار در کلیه محصولات لاستیکی یا به‌صورت لاستیک خالص است و یا آلیاژی از دو یا چند لاستیک محسوب می‌شود. خواص کشسانی لاستیک‌ها ناشی از ویژگی‌هایی مانند:

(۱) - دمای انتقال شیشه‌ای بسیار کمتر از دمای محیط، مانند لاستیک طبیعی^{۳۶} با Tg حدود 70°C - و لاستیک سیلیکونی^{۳۷} با Tg حدود 150°C - و (۲) - عدم قابلیت بلورینگی است [۵ و ۶]. لاستیک‌های دارای مصارف ویژه^{۳۸} گروهی هستند که قابلیت عملکرد مطلوب در شرایط عملیاتی خاص را دارند، مانند مقاومت در برابر عوامل اسیدی و پایداری در برابر اوزون. لاستیک اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان‌مونومر^{۳۹} مقاومت بالا در دماهای زیاد، پایداری در برابر عوامل جوی و مقاومت سایشی عالی ارائه می‌دهد و همچنین در برابر روغن‌ها، حلال‌های قطبی و الکل‌ها مقاوم است. از این رو، در قطعاتی مانند رادیاتور خودروها، پوشش سقف ساختمان‌ها، واشرهای آب‌بندی لوله‌های فاضلاب و روپوش کابل‌ها کاربرد گسترده دارد. لاستیک اکریلونیتریل بوتادین^{۴۰} نمونه دیگری است که در ساخت لوله‌های انتقال بنزین خودروها کاربرد دارد [۵ و ۶].



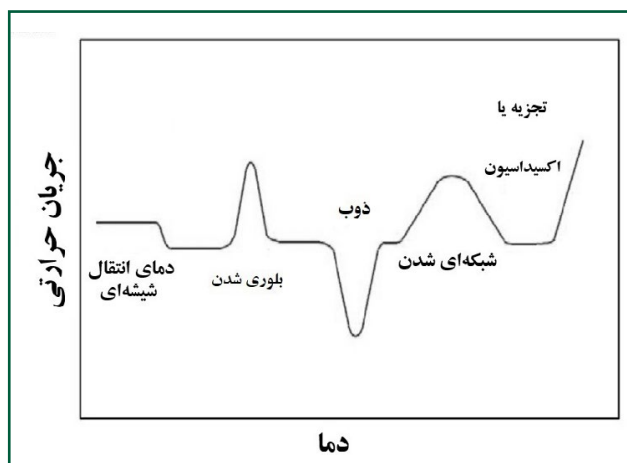
شکل (۵): دمای انتقال شیشه‌ای چند لاستیک سینتتیک شامل نیوپرن^{۴۱} با Tg حدود 37°C -، لاستیک بیوتیل^{۴۲} با Tg حدود 104°C - و پلی‌بوتادین^{۴۳} با Tg حدود 61°C - [۵].

● جریان حرارتی، رویداد گرمازا^{۵۴}

رویداد گرمازا به پدیده‌ای اطلاق می‌شود که طی آن، ماده، انرژی حرارتی را به محیط اطراف آزاد می‌کند. این رویدادها در منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی به‌صورت تغییر در جریان حرارتی مشاهده می‌شوند. فرآیند بلورینگی نمونه‌ای بارز از یک رویداد گرمازا است.

ساختار منحنی‌های DSC

در روش گرماسنجی روبشی تفاضلی، نمونه مجهول و نمونه شاهد به‌طور هم‌زمان در دمای یکسان نگه داشته می‌شوند و اختلاف انرژی لازم برای ثابت نگه داشتن دمای آن‌ها، به‌عنوان تابعی از دما ثبت و رسم می‌شود. به بیان دیگر، برای حفظ دمای برابر در نمونه و شاهد، مقادیر متفاوتی از انرژی به هر یک اعمال می‌شود که این اختلاف، مبنای تشکیل منحنی‌های DSC است [۸].



شکل (۶): نمونه‌ای از منحنی‌های خروجی DSC با گذارهای حرارتی نمایش داده شده در آن [۸].

گرماسنج روبشی تفاضلی اختلاف نرخ جریان حرارتی میان یک نمونه و مرجع خنثی را به‌عنوان تابعی از زمان و دما اندازه‌گیری می‌کند. در رویدادهای گرماگیر، جریان حرارتی به درون نمونه وارد می‌شود که این امر می‌تواند ناشی از ظرفیت حرارتی در فرآیندهایی مانند گرمایش و یا رویدادهای گرماگیر خاص نظیر ذوب، دمای انتقال شیشه‌ای و تبخیر باشد. در مقابل، در رویدادهای گرمازا، جریان حرارتی از نمونه خارج می‌شود که حاصل ظرفیت حرارتی در فرآیندهایی مانند سرمایش و یا واکنش‌های گرمازا از جمله بلوری شدن، شبکه‌ای شدن و اکسایش است [۸].

ماده قادر به ذخیره‌سازی آن است. همه مواد با افزایش دما، افزایش در ظرفیت حرارتی را نشان می‌دهند. با افزایش ظرفیت حرارتی همراه با دما، منحنی حاصل از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی باید شیبی خفیف و یکنواخت رو به بالا در جهت دماهای بالاتر نشان دهد [۷].

● نقطه ذوب (Tm)

نقطه ذوب دمایی است که در آن ماده ذوب می‌شود و در منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی به‌صورت قله دمایی یک رویداد گرماگیر اندازه‌گیری می‌شود. براساس استانداردهای کنفدراسیون بین‌المللی تجزیه حرارتی و گرماسنجی، برای فلزات، مواد آلی و مواد مشابه، دمای آغاز قله ذوب به‌عنوان نقطه ذوب در نظر گرفته می‌شود، در حالی که برای بسیاریاها دمای بیشینه قله معیار مناسب‌تری برای گزارش نقطه ذوب است. علاوه‌بر این، با استفاده از آنتالپی ذوب^{۵۱} می‌توان درجه بلورینگی و همچنین خلوص مواد را تخمین زد.

● دمای بلورینگی (Tc)

دمای بلورینگی به یک رویداد گرمازا مرتبط است که طی آن یک ماده مذاب به حالت جامد بلورین تبدیل می‌شود. این رویداد در منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی به‌صورت یک قله مشخص نمایان می‌شود. برای توصیف این رویداد، از دمای آغاز تعمیم‌یافته و دمای بیشینه قله استفاده می‌شود که هر دو اطلاعات ارزشمندی درباره رفتار بلورینگی ماده فراهم می‌کنند.

● دمای انتقال شیشه‌ای (Tg)

دمای انتقال شیشه‌ای به‌عنوان دمایی تعریف می‌شود که یک ماده اریخت از حالت شیشه‌ای سخت به حالت نرم و لاستیکی تغییر می‌کند و در عمل معادل نقطه ذوب برای مواد اریخت در نظر گرفته می‌شود. این تحول به‌طور معمول در منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی به‌صورت یک تغییر پله‌ای در خط مبنا نمایان می‌شود [۷].

● جریان حرارتی^{۵۲}، رویداد گرماگیر^{۵۳}

رویداد گرماگیر به پدیده‌ای گفته می‌شود که طی آن، ماده، انرژی حرارتی را جذب می‌کند. این رویدادها در منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی به‌صورت تغییر در جریان حرارتی ثبت می‌شوند. فرآیند ذوب نمونه‌ای شاخص از یک رویداد گرماگیر است.

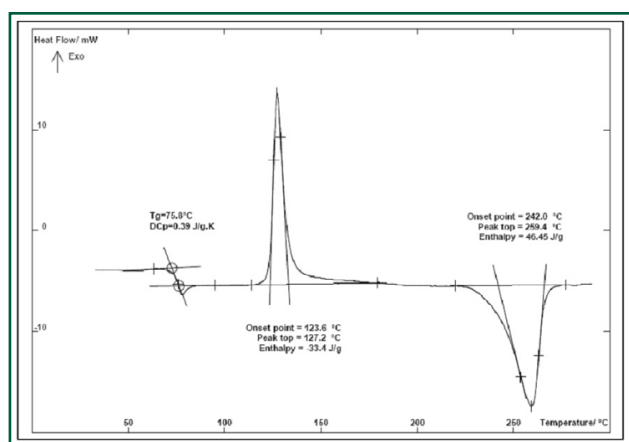
بسیاری مورد آزمون، در یک دمای ثابت قرار می‌گیرد و تنها در طول مدت زمان مشخصی در معرض حرارت قرار می‌گیرد. پدیده‌های آشکار شده در این مدت ثبت می‌شوند و نتایج حاصل قابلیت تحلیل و بررسی دارند [۵].

تفسیر منحنی DSC

در طیف‌سنجی روبشی تفاضلی می‌توان رفتار حرارتی نمونه بسیاری را از دو منظر بررسی نمود:

(۱) بررسی رفتار کلی و عمومی بسیار و (۲) تحلیل و تفسیر تحولات خاص در منحنی طیف‌سنجی.

برنامه کامپیوتری دستگاه باید براساس خصوصیات بسیار و ویژگی‌های مورد نظر تعریف و همچنین حساسیت دستگاه باید در سطح مناسب و متناسب با نمونه تنظیم شود. یکی از نمونه‌های مناسب برای بررسی، پلی‌اتیلن ترفتالات است، چرا که در طیف استاندارد DSC آن، سه قله مهم شامل دمای انتقال شیشه‌ای (Tg)، دمای بلورینگی (Tc) و دمای ذوب (Tm) به وضوح مشخص شده‌اند [۵].



شکل (۷): آنالیز DSC نمونه PET [۱۰].

برای منحنی شکل (۷)، دمای انتقال شیشه‌ای برابر با 75.8°C و تغییر ظرفیت حرارتی متناظر آن $\Delta C_p = 0.39 \text{ J/g.K}$ است. همچنین یک رویداد گرمای بلورینگی در ماده اریخت در دمای قله 127.2°C با انرژی $\Delta H = -33.4 \text{ J/g}$ مشاهده می‌شود و یک رویداد ذوب گرماگیر در دمای قله 269.4°C با انرژی $\Delta H = 46.45 \text{ J/g}$ ثبت شده است [۷]. اگر در منحنی شکل (۷) از سمت چپ به راست حرکت کنیم، اولین تغییر مسیر به سمت پایین نشان‌دهنده تغییر در گرمای ویژه بسیار است. پیش از این نقطه، از ابتدای نمودار تا قبل از وقوع این پدیده، تغییر قابل توجهی در گرمای ویژه نمونه مشاهده نمی‌شود. در این طیف، قله دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) در ابتدای نمودار مشاهده

جدول (۱): منابع فیزیکی ایجاد قله در DSC [۹].

گرمازا	گرماگیر	-
*	*	حالت گذار بلورین
-	*	ذوب
*	-	بلورینگی
-	*	تبخیر
-	*	تصعید
*	-	جذب سطحی
-	*	واتراوش
بدون قله	تغییر خط مبنا	انتقال شیشه‌ای
-	*	حالت گذار بلور مایع
-	*	افزایش عمر و پیرشدگی فیزیکی
*	-	جذب شیمیایی
-	*	آب‌زدایی
*	*	تجزیه
*	-	از هم پاشیدگی در اثر اکسایش
*	-	اکسایش در اتمسفر گازی
*	*	واکنش فاز جامد
*	-	احتراق
*	-	بسیاری شدن
*	-	شبکه‌ای شدن یا پخت

حالات انجام طیف‌سنجی روبشی تفاضلی DSC

طیف‌سنجی حرارتی DSC روی یک نمونه بسیاری در دو حالت متفاوت قابل انجام است؛ حالت با دمای متغیر یا دینامیک^{۵۵} و حالت با دمای ثابت یا هم‌دم^{۵۶}.

• حالت دینامیک (دمای متغیر)

در طیف‌سنجی روبشی تفاضلی به حالت دینامیک، دستگاه با سرعت مشخصی در یک گستره معین دمایی حرکت می‌کند و رفتار حرارتی نمونه در معرض آزمون را ثبت می‌کند. پدیده‌های آشکار شده، مانند تحولات گرماگیر و گرمازا، در طول افزایش دما ظاهر می‌شوند و قابل تحلیل و بررسی هستند [۵].

• حالت هم‌دم (دمای ثابت)

در طیف‌سنجی روبشی تفاضلی به حالت هم‌دم، نمونه

حرارتی کافی، نمونه توان عبور از سد انرژی را پیدا می کند و سازوکار تخریب از گرمازا به گرماگیر تغییر می یابد [۵].

هدف از طیف سنجی DSC

در انجام طیف سنجی گرماسنجی روشی تفاضلی لازم است ابتدا هدف مشخصی برای آزمون تعریف شود. در این راستا، عواملی مانند ساختار و جرم مولکولی تقریبی، گروه های جانبی، قطبیت عناصر موجود در واحد ساختمانی، درجه بلورینگی و سایر ویژگی های ساختاری باید مورد توجه قرار گیرند. همچنین، ضروری است بازه منطقی وقوع پدیده هایی نظیر دمای انتقال شیشه ای از طریق مطالعه منابع معتبر و جداول مرجع پیش بینی شده و پیش از انجام آزمون بررسی شود تا برنامه ریزی دمایی آزمون به درستی انجام پذیرد. در استاندارد ASTM D3418-02 [۱۱]، روش های معتبری برای اندازه گیری دمای انتقال شیشه ای، بررسی رفتار بلورینگی و تعیین آنتالپی ذوب به کمک گرماسنجی روشی تفاضلی ارائه شده است. این استاندارد همچنین راهنمایی های مفیدی در ارتباط با سایر پدیده های حرارتی که ممکن است در طیف DSC یک پلاستیک ظاهر شوند، در اختیار قرار می دهد. جدول (۳) گستره دمای ذوب تعدادی از بسپارهای مهم و پرمصرف را نشان می دهد.

جدول (۳): گستره ذوب تعدادی از بسپارها [۵].

بسیار	Tm (°C)
پلی اتیلن با چگالی کم ۶۰	(۱۱۳±۳)
پلی اتیلن با چگالی متوسط ۶۱	(۱۲۳±۳)
پلی اتیلن با چگالی کم خطی ۶۲	(۱۲۴±۳)
پلی اتیلن با چگالی زیاد	(۱۳۳±۳)
پلی پروپیلن	(۱۶۶±۵)
پلی اکسی متیلن	(۵±۱۷۵)
پلی آمید ۱۱ ۶۳	(۱۸۵±۵)
پلی آمید ۶۱۰ ۶۴	(۵±۲۱۵)
پلی آمید ۶	(۲۲۰±۵)
پلی آمید ۶۶ ۶۵	(۵±۲۶۰)
پلی کربنات ۶۶	(۲۲۵±۵)
پلی اکریلونیتریل ۶۷	(۵±۲۳۰)
پلی اتیلن ترفتالات	(۲۲۵±۵)
پلی تترافلورواتیلن	(۵±۳۳۰)

می شود، در حالی که در سایر بسپارها، بسته به ماهیت ساختار زنجیر اصلی، نیروهای بین زنجیری و گروه های جانبی این قله می تواند در دماهای زیر صفر ظاهر شود، مانند پلی یورتان^{۵۷} با $T_g = -۴۲/۰^{\circ}\text{C}$ یا در دماهای بسیار بالاتر از دمای محیط مانند پلی استایرن با $T_g = ۱۰۹/۳^{\circ}\text{C}$.

پس از عبور از این قله ضعیف و گرماگیر، دمای انتقال شیشه ای در محدوده $۷۷\pm ۲^{\circ}\text{C}$ ، قله متوسط و گرمازا مربوط به انهدام بلورها در محدوده $۱۳۵\pm ۳^{\circ}\text{C}$ و در ادامه، قله قوی و گرماگیر ذوب بسپار پایه در محدوده $۲۵۲\pm ۶^{\circ}\text{C}$ مشاهده می شود. طی این فرآیندها، با دریافت انرژی حرارتی لازم، لغزش و حرکت مولکول ها در ساختار بسپار امکان پذیر می شود [۶]. در جدول (۲) دمای انتقال شیشه ای تعدادی از بسپارهای مهم ارائه شده است.

جدول (۲): دمای انتقال شیشه ای تعدادی از بسپارهای مهم و پرمصرف [۵].

Tg (°C)	بسیار
-۱۲۳	لاستیک سیلیکون (SR)
-۸۵	پلی اتیلن (PE)
-۸۳	پلی اکسی متیلن (POM)
-۷۰	پلی ایزو بوتیلن ^{۵۸} (PIB)
-۱۰	پلی پروپیلن (PP)
۵۰	پلی آمید ۶ (PA۶)
۷۸	پلی اتیلن ترفتالات (PET)
۸۵	پلی وینیل کلراید (PVC)
۱۰۰	پلی استایرن (PS)
۱۰۱	پلی اکریلونیتریل (PAN)
۱۲۶	پلی تترافلورواتیلن (PTFE)

در محدوده قله بلورینگی که یک رویداد گرمازا است، با افزایش دمای محیط، ساختار بلوری نمونه از بین رفته و مولکول های بسپار دیگر در چارچوب بلوری قبلی خود قرار ندارند. با ادامه افزایش دما و رسیدن به محدوده قله ذوب، نمونه با ظهور قله گرماگیر متوسط وارد فاز مذاب می شود. در بسپارهای اریخت مانند پلی وینیل الکل^{۵۹} و پلی وینیل کلراید، این قله ذوب مشاهده نمی شود. هرچه درجه بلورینگی بسپار کمتر باشد، قله ذوب با شدت کمتر و مساحت زیر سطح کوچکتر در طیف DSC ظاهر می شود. در ادامه، وجود قله های گرمازا با سطح زیاد می تواند نشان دهنده آغاز تخریب و تجزیه حرارتی نمونه باشد. این فرآیند تخریب ممکن است برای برخی بسپارها به صورت دو مرحله ای رخ دهد؛ در این حالت، پس از شکست برخی باندها و تشکیل باندهای جدید، با جذب انرژی

در یک فرآیند هم‌دما به پایداری کامل برسند [۱۲].

• ظروف آزمون

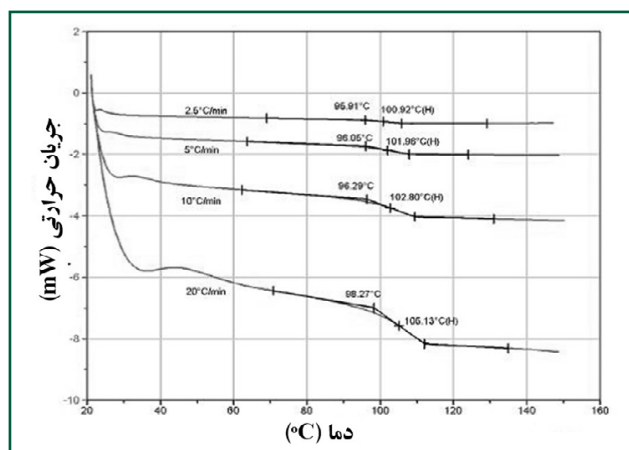
استفاده از ظروف آزمون آلومینیومی کوچک و با ارتفاع کمتر موجب کاهش زمان پاسخ و افزایش دقت نتایج می‌شود. علاوه بر این، کف ظرف آزمون باید کاملاً صاف و مسطح باشد تا دستگاه بتواند داده‌های دقیق و قابل اعتماد ارائه دهد [۱۳].

• استانداردها و مواد مرجع

برای تنظیم دستگاه DSC، لازم است از حداقل سه ماده مرجع استاندارد استفاده شود. برای افزایش دقت تنظیم، هر یک از مواد مرجع باید چندین بار آزمون شوند و نرخ حرارت‌دهی و محدوده دمایی مطابق نیاز تغییر داده شود [۱۴].

• نرخ حرارت‌دهی

افزایش نرخ حرارت‌دهی یا سرعت اسکن دما می‌تواند ظاهر منحنی DSC را تغییر دهد و باعث افزایش دمای ذوب یا دمای انتقال شیشه‌ای شود که به کاهش دقت اندازه‌گیری منجر می‌شود. از سوی دیگر، اگر نرخ گرمایش بسیار پایین باشد، نمونه ممکن است دچار بازپخت^{۶۹} شود. تأثیر تغییر نرخ حرارت‌دهی در تصویر (۸) نشان داده شده است.



شکل (۸): تأثیر نرخ حرارت‌دهی بر تغییر دمای انتقال شیشه‌ای PMMA [۹].

اگر هدف از انجام طیف‌سنجی روبشی تفاضلی تنها تعیین یک ویژگی خاص باشد، نیازی به ثبت و محاسبه سایر پدیده‌های حرارتی نیست و بهتر است از ثبت آن‌ها خودداری شود. این رویکرد موجب کاهش هزینه‌های آزمون، انجام سریع‌تر آزمایش و افزایش دقت در تعیین پدیده مورد نظر می‌شود. علاوه بر این، از آنجا که محاسبه هر پدیده حرارتی ممکن است با سرعت‌های متفاوتی انجام شود، نتایج دقیق‌تری نسبت به برنامه حرارتی عمومی که تنها رفتار کلی پسمارها را با یک سرعت بررسی می‌کند، به دست می‌آید [۵].

تأثیر عوامل آزمون بر نتایج آن

• گازهای مصرفی

در انجام آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی می‌توان از گازهای مختلف برای تأمین محیط مناسب نمونه استفاده کرد که از میان آن‌ها، نیتروژن رایج‌ترین گزینه است. لازم است در انتخاب و کاربرد گاز، ملاحظات مربوط به خنثی بودن، هدایت حرارتی و جریان مناسب گاز مدنظر قرار گیرد تا دقت و صحت نتایج آزمون تضمین شود.

• وزن نمونه

وزن نمونه مورد آزمون یکی از عوامل مهم در طیف‌سنجی روبشی تفاضلی است. استفاده از نمونه‌های سنگین‌تر ممکن است منجر به تضعیف اثر حرارتی مشاهده شده شود. همچنین، با افزایش نرخ حرارت‌دهی^{۶۸}، محدوده دمایی که ذوب یا سایر رویدادها در آن سنجیده می‌شوند، گسترش می‌یابد و می‌تواند بر دقت تعیین دماهای ذوب و بلورینگی تأثیرگذار باشد.

• دمای آزمون و برنامه دمایی

دمای ابتدایی آزمون باید کمی پایین‌تر از دمای محیط تنظیم شود تا سیگنال دستگاه به ثبات برسد. این وضعیت باید به مدت حداقل ۳۰۰ ثانیه حفظ شود تا نمونه و دستگاه

نتیجه‌گیری

گرماسنجی روبشی تفاضلی روشی مفید و مؤثر برای شناسایی و تعیین نوع پسمارهای پایه در قطعات پسماری است و جایگاه ویژه‌ای در میان روش‌های تحلیل و تجزیه حرارتی دارد. اصولاً طیف‌سنجی حرارتی یک بررسی هدفمند، آگاهانه و به نسبت پرهزینه محسوب می‌شود، بنابراین آزمونگر نباید بدون اطلاعات کافی و شناخت اولیه از نمونه مجهول اقدام به آزمایش کند تا بتوان از نتایج به دست آمده در شناسایی کیفی پسمار بهره‌برداری نمود. درک دقیق عوامل مؤثر بر نتایج آزمون امکان می‌دهد شرایط اندازه‌گیری بهینه شود، دقت روش به‌طور چشمگیر افزایش یابد و اندازه‌گیری‌ها از نظر قابلیت و قدرت تحلیل بهبود یابند. علاوه بر این، تفسیر صحیح منحنی‌های تولید شده توسط دستگاه میسر می‌شود و ارزش علمی و کاربردی نتایج حاصل را افزایش می‌دهد.

پی‌نوشت

1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)
2. Thermal Transitions
3. Melting Temperature (T_m)
4. Glass Transition Temperature (T_g)
5. Crystallization Temperature (T_c)
6. International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)
7. Amorphous
8. Crystalline
9. Semi-crystalline
10. Thermoplastics (TPs)
11. Thermoplastic Elastomers (TPEs)
12. Liquid Injection Molding (LIMs)
13. Thermosets (TS)
14. High-Density Polyethylene (HDPE)
15. Polyethylene (PE)
16. Polypropylene (PP)
17. Polyvinyl Chloride (PVC)
18. Polyamides (PA)
19. Polyoxymethylene (POM)
20. Polytetrafluoroethylene (PTFE)
21. Polyethylene Terephthalate (PET)
22. Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)
23. Polystyrene (PS)
24. Styrene Acrylonitrile (SAN)
25. Polyether Ether Ketone (PEEK)
26. Polyester (PES)
27. Thermoplastic Adhesives
28. Polyvinyl Acetate (PVA)
29. Thermosetting Plastic and Rubber Adhesives
30. Epoxy (EP)
31. Silicone Rubber (SR)
32. Curing
33. Polyurethane (PUR)
34. Toluene Diisocyanate (TDI)
35. Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI)
36. Natural Rubber (NR)
37. Silicone Rubber (SR)
38. Specialty Rubbers (S)
39. Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM)
40. Nitrile Butadiene Rubber (NBR)
41. Neoprene (CR/NR)
42. Butyl Rubber (BR)
43. Polybutadiene Rubber (PBR)
44. Rubbers (R)
45. Styrene-Butadiene Rubber (SBR)
46. Length-to-Diameter Ratio (L/D)
47. Polyester (PES)
48. Polyamide 6 (PA6)
49. Polyacrylonitrile (PAN)
50. Heat Capacity (C_p)
51. Enthalpy of Melting
52. Heat Flow
53. Endothermic Event
54. Exothermic Event
55. Dynamic
56. Isothermal
57. Polyurethane (PU)
58. Polyisobutylene (PIB)
59. Polyvinyl Alcohol (PVAL)
60. Low Density Polyethylene (LDPE)
61. Medium Density Polyethylene (MDPE)
62. Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)
63. Polyamide 11 (PA11)
64. Polyamide 610 (PA610)
65. Polyamide 66 (PA66)
66. Polycarbonate (PC)
67. Polyacrylonitrile (PAN)
68. Heating Rate
69. Annealing

مراجع

- [1] <http://www.ictac.org/index.html/avalibale> in 31, January 2018.
- [2] Nemati, S., Rapid Methods for Identifying Widely used Industrial Plastics, Pooya Baspar Amirkabir Co, 1-43, 2014.
- [3] Nemati, S., Description and Review of Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Engineering and Super-Engineering Thermoplastic, Dadkhah Publications, 1st ed, 1-219, 2015.
- [4] Campo, E. A., Industrial Polymers, Hanser Gardner Pubns, 2nd ed, 1-180, 2007.
- [5] Nemati, S., Qualitative and Quantitative Analysis and Identification of Polymers, Experimental and Practical, Jahad Daneshgahi Publications, Amirkabir Industrial Branch, 2nd ed, 1-284, 2016.
- [6] Hoffman, W., Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, 1st ed, 1-611, 1989.
- [7] Frequently Asked Questions, Differential Scanning Calorimetry (DSC), A Beginner's Guide, PerkinElmer, Inc., 2014.
- [8] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., Differential Scanning Calorimetry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2nd revised and enlarged ed., 1-300, 2003.
- [9] Dean D., Differential Scanning Calorimetry, University of Alabama at Birmingham, TA Instruments, USA, May 2014.
- [10] DSC131, Application Note, M141-v1, SETARAM, 7, rue de l'Oratoire F-69300 CALUIRE, France.
- [11] Standard Test Method Transition Temperatures of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, ASTM Standard, D 3418-02, 2002.
- [12] DSC131, Commissioning Utilizations, A/DSC131-1A, SETARAM, 7, rue de l'Oratoire F-69300 CALUIRE, France, 2006.
- [13] DSC 131 EVO, Putting into Service, Applications, F/DSC131EVO-1A, SETARAM, 7, rue de l'Oratoire F-69300 CALUIRE, France, 2015.
- [14] Standard Terminology Relating to Performance Validation in Thermal Analysis, ASTM Standard, E 2161, 2008.
- [15] [15] SETSOFT 2000, User's Manual, SETARAM, Ver1.3, 2004.

نویسندگان

سارا عبائیان^{۱*}، محمد جواهریان^۲

۱. کارشناس آزمایشگاه شرکت دانش آزمون

پرهام جنوب، اهواز، ایران

۲. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم،

دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

*Daplab1394@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۱۱

واژه‌های کلیدی

شیمی مکانیکی، آسیاکاری، شیمی سبز،
آسیاب کردن، آسیاب گلوله‌ای.شیمی مکانیکی؛
تاریخچه و پیشرفت‌ها

چکیده

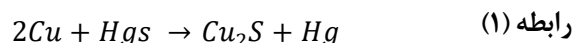
این مطالعه به بررسی روشی می‌پردازد که به‌عنوان جایگزینی برای استفاده از حلال‌های شیمیایی مطرح شده‌است. در این مقاله، تعریف شیمی مکانیکی^۱، تاریخچه آن و مروری بر پژوهش‌های انجام شده در واکنش‌های گوناگون این حوزه ارائه می‌شود. نخستین پژوهش‌های مدون و هدفمند در زمینه شیمی مکانیکی در اواخر قرن نوزدهم میلادی توسط متیو کری لی^۲ انجام شد. شیمی مکانیکی به‌عنوان نوعی سنتز شیمیایی تعریف می‌شود که در اثر فعال‌سازی انرژی مکانیکی خارجی، مانند آسیاب کردن دو ماده جامد، انجام می‌گیرد. آسیاب کردن مواد جامد در صنعت شیمی از طریق آسیاب گلوله‌ای^۳ انجام می‌شود و ابزارها و سامانه‌های گوناگونی برای این منظور توسعه یافته‌اند. شیمی مکانیکی از سوی اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (آیوپاک)^۴ در شمار یکی از ده فناوری برتر جهان قرار گرفته و به‌عنوان روشی کارآمد در شیمی سبز^۵ شناخته می‌شود.

مقدمه

شیمی مکانیکی به‌عنوان شاخه‌ای از علم شیمی با پشتوانه نظری قوی و قابلیت کاربرد در حوزه‌های گوناگون این دانش شناخته می‌شود. در این شاخه، فعال‌سازی شیمیایی مواد جامد در کانون توجه قرار دارد [۱ و ۲]. علاقه به شیمی مکانیکی مبتنی بر آسیاب مکانیکی یا آسیاکاری در سال‌های اخیر رو به افزایش است. شیمی مکانیکی از سوی اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (آیوپاک) در شمار یکی از ده فناوری برتر جهان قرار گرفته و به‌عنوان جایگزینی مناسب برای حلال‌های شیمیایی مطرح شده‌است. این رویکرد نه تنها امکان حذف یا کاهش چشمگیر مصرف حلال‌ها را فراهم می‌کند و تولید پسماند را کاهش می‌دهد، بلکه محیط واکنشی متفاوتی ایجاد می‌کند. در چنین محیطی، راهبردهای سنتزی تازه‌ای شکل می‌گیرد و انجام واکنش‌ها و سنتز مولکول‌هایی که پیش‌تر در محیط‌های محلولی قابل دستیابی نبودند، امکان‌پذیر می‌شود [۳]. تفاوت در اختلاط یا انتقال جرم می‌تواند نتیجه هر واکنش را تحت تأثیر قرار دهد. در محیط‌های محلولی، این موضوع به سادگی از طریق هم‌زدن کنترل می‌شود. با این حال، در واکنش‌های مبتنی بر آسیاب، کنترل این عامل دشوارتر است و ممکن است تأثیر چشمگیری بر بازده و مسیر واکنش داشته باشد. برای بهبود همگنی و اختلاط، می‌توان از مواد کمک‌آسیاب^۶ استفاده کرد. به‌کارگیری این مواد به تسریع و هدایت فرآیندهای شیمی مکانیکی کمک می‌کند [۴].

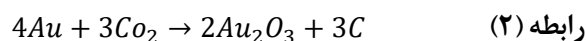
تاریخچه شیمی مکانیکی

اگر نخستین نمونه‌های فعال‌سازی مکانیکی توسط انسان‌های اولیه، مانند استفاده از سایش برای روشن کردن آتش، نادیده گرفته شود، یکی از قدیمی‌ترین شواهد مکتوب شیمی مکانیکی به سال ۳۱۵ پیش از میلاد باز می‌گردد. در این گزارش اشاره شده‌است که می‌توان سولفید جیوه^۷ را از طریق آسیاکاری در هاون مسی به جیوه تجزیه کرد. این واکنش در واقع نخستین نمونه ثبت شده از کاربرد شیمی مکانیکی به شمار می‌آید که به‌صورت رابطه (۱) بیان شده‌است [۱ و ۵]:



در اواخر قرن نوزدهم میلادی، متیو کری لی شیمی‌دان آمریکایی، نخستین پژوهش‌های مدون و هدفمند در زمینه شیمی مکانیکی را انجام داد. وی پس از بررسی هالیدهای طلا، نقره، پلاتین و جیوه مشاهده کرد که در نتیجه آسیاکاری شدید این ترکیبات در یک محفظه بسته، تجزیه آن‌ها به فلز و هالوژن‌ها رخ می‌دهد. این گزارش برای نخستین بار نشان داد که افزون بر گرما، نور و الکتریسیته، انرژی مکانیکی نیز می‌تواند آغازگر واکنش‌های شیمیایی باشد [۱، ۶ و ۷].

شاید هاینریش اوتو ویلند^۸ نخستین پژوهشگری بود که واکنش‌های شیمی مکانیکی را از دیدگاه ترمودینامیک بررسی کرد. وی بیان کرد که بسیاری از واکنش‌ها، با وجود آنکه از نظر ترمودینامیکی شرایط لازم برای انجام را ندارند، می‌توانند در اثر اعمال انرژی مکانیکی رخ دهند. این دیدگاه نشان داد که انرژی مکانیکی قادر است مسیر انجام واکنش‌هایی را فراهم کند که در شرایط معمول امکان‌پذیر نیستند. به‌عنوان نمونه، رابطه (واکنش) (۲) در این چارچوب مطرح شده‌است:



این واکنش به اکسایش طلا با دی‌اکسید کربن مربوط است که از نظر ترمودینامیکی ناپایدار به شمار می‌آید. انرژی آزاد گیبس^۹ این فرآیند برابر با ۳۱۲+ کیلوژول بر مول است؛ از این رو، انجام آن در شرایط معمول ترمودینامیکی امکان‌پذیر نیست. با این حال، در یک پژوهش تجربی نشان داده شد که این واکنش در اثر اعمال عملیات مکانیکی قابل انجام است. همچنین واژه شیمی مکانیکی نخستین بار در سال ۱۹۱۹

توسط ویلهلم آستوالد^{۱۰}، از پیشگامان شیمی فیزیک، مطرح شد. وی در زمان معرفی این اصطلاح، به رده‌بندی شاخه‌های شیمی از دیدگاه انرژی می‌پرداخت و نقش انرژی‌های گوناگون، از جمله انرژی مکانیکی را در پیشبرد واکنش‌های شیمیایی برجسته کرد. وی در سال ۱۹۰۹ به‌دلیل پژوهش‌های خود درباره کاتالیز، تعادل‌های شیمیایی و سرعت واکنش‌ها موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی شد [۱]. پس از آن، مرزهای شیمی مکانیکی به‌تدریج توسط پژوهشگران مختلف تبیین شد و این حوزه به‌عنوان روشی پایدار و قابل اتکا برای تبدیل واکنش‌دهنده‌های جامد مورد توجه و بررسی قرار گرفت [۸].

تعریف شیمی مکانیکی

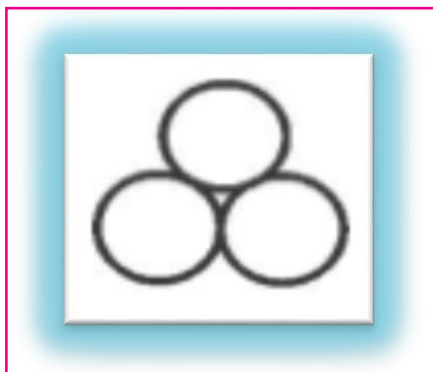
شیمی مکانیکی به‌عنوان نوعی سنتز شیمیایی تعریف می‌شود که در نتیجه فعال‌سازی انرژی مکانیکی خارجی، مانند آسیاب‌کردن دو ماده جامد، رخ می‌دهد [۹]. در این رویکرد، واکنش شیمیایی از طریق جذب مستقیم انرژی مکانیکی شکل می‌گیرد. این انرژی می‌تواند به‌صورت‌های مختلف عملکرد مکانیکی، از جمله ضربه، فشردن‌سازی و برش، به سامانه وارد شود. اعمال انرژی مکانیکی افزون بر کاهش اندازه ذرات، موجب ایجاد ناحیه‌های فعال واکنشی شده و در نتیجه، انجام واکنش‌های شیمیایی را تسهیل می‌کند [۱۰]. از این رو، شیمی مکانیکی به‌عنوان مکملی برای روش‌های رایج فعال‌سازی، مانند گرمایش، تابش و الکتروشیمی^{۱۱}، مطرح است [۴].

شیمی سبز

در سال‌های اخیر، توجه به توسعه فرآیندهای پایدارتر در شیمی آلی از طریق فعال‌سازی شیمی مکانیکی افزایش یافته است. با پیشرفت مداوم تمدن‌های مدرن، آلودگی‌های محیط‌زیستی به شکل گسترده‌ای افزایش یافته‌اند. شیمی سبز تنها یک رشته علمی نیست، بلکه مجموعه‌ای از علوم و فناوری‌های مرتبط با شیمی است که هدف آن کاهش یا حذف استفاده و تولید مواد خطرناک در طراحی، تولید و کاربرد محصولات شیمیایی است و از موادی بهره می‌گیرد که تأثیرات منفی بر محیط‌زیست ندارند. آناستاز^{۱۲} و وارنر^{۱۳} مفهوم شیمی سبز را در دهه ۱۹۹۰ معرفی کردند؛ این مفهوم براساس ۱۲ اصل کلی است [۱۱ و ۱۲].

اصول شیمی سبز

اصول شیمی سبز شامل موارد زیر است:
■ پیشگیری از تولید محصولات غیرضروری؛



شکل (۱): نماد شیمی مکانیکی [۳].

■ ■ فرآیند آسیاب کردن^{۱۸}

در فرآیند آسیاب کردن، در مراحل اولیه آسیابکاری، پودرها نرم‌تر شده و تمایل به چسبیدن به یکدیگر پیدا می‌کنند، به طوری که قطر برخی ذرات به‌طور تقریبی دو تا سه برابر قطر ذرات اولیه پودر می‌شود. با ادامه فرآیند آسیاب کردن، ذرات پودر سخت‌تر شده و قابلیت تغییر شکل آن‌ها بدون شکست کاهش می‌یابد. احتمال ایجاد ترک و شکست در ذرات بزرگ‌تر که بین گلوله‌ها گیر می‌افتند بیشتر است و این امر با ادامه آسیاب کردن موجب کاهش میانگین اندازه ذرات می‌شود. درنهایت، تمایل به جوش خوردن و شکست ذرات به یک حالت پایدار می‌رسد و اندازه ذرات پودر ثابت می‌شود و در محدوده‌ای با دامنه تغییرات کم قرار می‌گیرد [۱۶].

■ ■ آسیاب گلوله‌ای^{۱۹}

به‌طور معمول، در صنعت شیمیایی برای آسیاب کردن مواد جامد از ابزاری به نام آسیاب گلوله‌ای استفاده می‌شود. سه عامل اصلی بر عملکرد واکنش‌های شیمی مکانیکی در آسیاب‌های گلوله‌ای تأثیر می‌گذارند:

۱. انرژی جنبشی گلوله‌ها قبل از برخورد؛
۲. چگونگی انتقال آن انرژی به معرف‌ها؛
۳. فرکانس برخورد.

■ ■ فرکانس آسیاب

فرکانس آسیاب یکی از ساده‌ترین و قابل کنترل‌ترین عوامل در فرآیند آسیاب کردن است و می‌توان آن را به آسانی با تنظیمات دستگاه تغییر داد. با افزایش فرکانس آسیاب، سرعت گلوله‌ها افزایش یافته و انرژی جنبشی آن‌ها بیشتر می‌شود. این روش، راهی ساده برای تغییر میزان انرژی ورودی به واکنش است. مقدار انرژی جنبشی که گلوله‌ها قبل از

- سنتز ترکیبات شیمیایی کم خطر؛
- بهره‌وری اتمی^{۱۴}؛
- طراحی مواد شیمیایی ایمن‌تر؛
- استفاده از حلال‌ها و کمک حلال‌های ایمن‌تر؛
- طراحی برای صرفه‌جویی در انرژی؛
- استفاده از مواد اولیه تجدیدپذیر؛
- کاهش مشتقات؛
- تجزیه پذیری؛
- طراحی برای تخریب؛
- جلوگیری از آلودگی در زمان واقعی؛
- شیمی ایمن‌تر برای پیشگیری از حوادث.

در حوزه فعال‌سازی شیمی مکانیکی، اصول اول و دوم یعنی پیشگیری از تولید محصولات غیرضروری و سنتز ترکیبات کم‌خطر بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد. شیمی مکانیکی به‌عنوان یک روش مؤثر در شیمی سبز شناخته می‌شود، زیرا امکان کاهش یا حتی حذف کامل استفاده از حلال‌ها را فراهم می‌کند [۱۳].

■ ■ سنتز شیمی مکانیکی

بیشتر واکنش‌های سنتز مکانیکی که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، از نوع واکنش‌های جانشینی هستند (رابطه (۳)):



که در آن اکسید فلزی توسط فلز فعال‌تر به فلز خالص احیا می‌شود. سنتز شیمی مکانیکی عبارت کلی برای فرآیند آسیابکاری پودر فلزات همراه با وقوع واکنش شیمیایی در حین آسیابکاری است. در این واکنش‌ها، مخلوط پودری به‌صورت مکانیکی فعال می‌شود و واکنش شیمیایی در دمای محیط یا در دمایی بسیار پایین‌تر از شرایط ترمودینامیکی مورد نیاز برای تولید فلزات خالص، نانوکامپوزیت‌ها و مجموعه گسترده‌ای از مواد کاربردی رخ می‌دهد. این روش همچنین امکان اجتناب از استفاده از حلال‌های آلی مضر و کاهش زمان واکنش را فراهم می‌کند. مطالعات متعددی در این زمینه توسط تاکاش^{۱۵} و مک کرمیک^{۱۶} انجام شده‌است [۱۴ و ۱۵]. نماد نشان داده شده در شکل (۱)، برای نشان دادن شیمی مکانیکی در معادلات شیمیایی، توسط هانوسا^{۱۷}، شیمیدان آمریکایی، پیشنهاد شد. هانوسا از شیمی مکانیکی برای سنتز کمپلکس‌های آلی استفاده کرد که پیش‌تر بدون حضور حلال قابل دسترسی نبودند [۳].

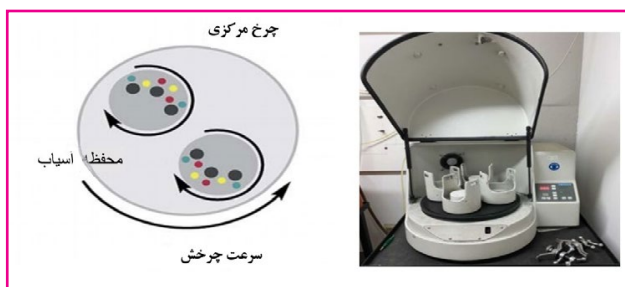


شکل (۳): هاون و دسته هاون [۴].



شکل (۴): آسیاب گلوله‌ای ارتعاشی [۴].

یکی دیگر از پرکاربردترین دستگاه‌های آسیاب، آسیاب گلوله‌ای چرخشی است. حرکت این آسیاب به گونه‌ای است که ظروف آسیاب روی یک دیسک قرار دارند و در یک جهت می‌چرخند، در حالی که شیشه‌ها در محورهای خود به سمت مخالف می‌چرخند. این حرکت متضاد باعث ایجاد مخلوط‌سازی بسیار کارآمد در داخل شیشه‌ها می‌شود (شکل (۵)) (۱۸، ۲۲ و ۲۳).



شکل (۵): آسیاب گلوله‌ای چرخشی [۱۸ و ۲۲].

شباهت آسیاب‌های گلوله‌ای ارتعاشی و چرخشی

شباهت اصلی این دو دستگاه در این است که هر دو از حرکت گلوله‌ها برای اعمال نیروی مکانیکی به واکنش‌دهنده‌ها استفاده می‌کنند. با این حال، تفاوت‌های آن‌ها عبارتند از:

- از نظر چگونگی حرکت، متفاوت عمل می‌کنند.
- آسیاب‌های لرزان به‌طور معمول در حین کار از یک گلوله استفاده می‌کنند، در حالی که آسیاب‌های چرخشی ممکن است حاوی صدها گلوله باشند.

برخورد دارند، حداکثر انرژی قابل انتقال به معرف‌ها در هر برخورد است و بر وقوع و چگونگی واکنش تأثیر می‌گذارد [۴].

محیط آسیاب

محیط آسیاب، مانند گلوله‌ها و شیشه‌ها، می‌تواند از مواد مختلفی از جمله فولاد، تنگستن، تفلون و سایر مواد ساخته شود. کنترل انرژی ورودی و واکنش‌پذیری هر یک از این محیط‌ها می‌تواند متفاوت باشد؛ بنابراین، انتخاب ماده مناسب برای آسیاب باید با دقت انجام شود. به‌عنوان مثال، گلوله‌های آسیاب ساخته شده از تنگستن در طول فرآیند آسیاب انرژی جنبشی بیشتری نسبت به گلوله‌های تفلون دارند. در فرآیند آسیاب به‌طور معمول از شیشه‌های پلی‌متیل متاکریلات^{۲۰} استفاده می‌شود. شکل خارجی این شیشه‌ها استوانه‌ای است و حفره داخلی باید گرد باشد تا حرکت گلوله‌ها آسان و از تجمع مواد در گوشه‌ها جلوگیری شود (شکل (۲)) [۱۰، ۱۷ و ۱۸].



شکل (۲): محیط آسیاب گلوله‌ای [۱۰].

ابزار آسیاب گلوله‌ای

در روزهای ابتدایی توسعه شیمی مکانیکی، فرآیندها تنها با استفاده از روش‌های سنتی، یعنی هاون و دسته هاون، انجام می‌شد و کیفیت آن به توان اپراتور بستگی داشت (شکل (۳)) [۴]. اما امروزه محققان و دانشمندان از انواع آسیاب‌های گلوله‌ای برای انجام واکنش‌های شیمی مکانیکی با کنترل دقیق انرژی مکانیکی ورودی استفاده می‌کنند. یکی از این آسیاب‌ها، آسیاب مخلوط‌کن یا ارتعاشی است که به آسیاب لرزان^{۲۱} نیز معروف است. در این آسیاب، حرکات افقی شیشه‌های آسیاب باعث برخورد گلوله‌ها به دیواره‌ها می‌شود و در نتیجه، واکنش‌دهنده‌ها به یکدیگر نزدیک شده و واکنش شیمیایی انجام می‌شود (شکل (۴)) [۴ و ۱۸ تا ۲۱].

مانند آسیاب کردن به کمک مایع، به دلایل متعددی ضروری است. نخست، هنگامی که با آسیاب کردن ساده هیچ نشانه‌ای از تشکیل فاز جدید مشاهده نمی‌شود، از آسیاب به کمک مایع استفاده می‌شود. همچنین، زمانی که سایر عوامل مانند زمان و فرکانس آسیاب قبلاً بررسی شده و تأثیری بر نتیجه محصول نداشته‌اند، افزودن مایع می‌تواند شرایط مطلوب برای انجام واکنش شیمی مکانیکی را فراهم کند [۲۱]. مقدار مایع اضافه شده با عامل (η) مشخص می‌شود که نسبت حجم مایع اضافه شده (μL) به کل جرم واکنش‌دهنده‌ها را نشان می‌دهد. این عامل توسط فریشتچیک^{۲۵} معرفی شد؛ تحقیقات او بر توسعه شیمی مکانیکی بدون حلال برای سنتز مولکول‌ها و پلیمرها متمرکز بوده است [۴ و ۲۱]. علاوه بر پایداری حاصل از آسیاب، باید به نوع حلال اضافه شده نیز توجه کرد. به عنوان مثال، حلال‌های بسیار فرار به‌طور معمول در هنگام تهیه نمونه مشکل ایجاد می‌کنند یا در طی فرآیند آسیاب شدن تبخیر می‌شوند. نیترومتان، استونیتریل، تولوئن و متانول رایج‌ترین مایعات مورد استفاده در آسیاب‌های آزمایشگاهی هستند [۱۸]. مقدار معمول عامل (η) در واکنش‌های آسیاب کردن به کمک مایع، بین ۰/۱ تا ۰/۵ میکرو لیتر بر میلی گرم است. اگر (η) برابر صفر باشد، به معنای آسیاب کردن ساده است و اگر $\eta > 10$ باشد، شرایط به سمت محلول نزدیک می‌شود [۲۵]. یک زیرگروه خاص از این روش، آسیاب کردن به کمک مایع یونی است که علاوه بر مایع، از مقدار کمی افزودنی نمک ساده برای تسهیل واکنش استفاده می‌شود. زمانی که واکنش با آسیاب کردن به کمک مایع انجام نمی‌شود [۲۱]، از پلیمرها برای تقویت تشکیل مواد جامد بلوری استفاده می‌کنند. مزایای استفاده از پلیمرها علاوه بر افزایش تنوع محصول، شامل کنترل بهتر و اندازه ذرات پودر نیز می‌شود [۲۶].

کاربردهای شیمی مکانیکی

دو روش مهم در این حوزه عبارتند از: روش گلاوباکس^{۲۶} و روش اشلنک لاین^{۲۷}. زمانی که قصد انجام یک واکنش آلی را داریم که شامل واکنش‌دهنده‌ها یا واسطه‌هایی حساس به رطوبت و اکسیژن است، به‌طور معمول واکنش در جو بی‌اثر^{۲۸} انجام می‌شود. برای این منظور از روش‌هایی مانند گلاوباکس و اشلنک لاین استفاده می‌شود. با این حال، چنین شرایطی ممکن است سودمندی مولکول‌های آلی هدف را تا حد زیادی کاهش دهد. علاوه بر این، تجهیزات گلاوباکس و اشلنک لاین گران‌قیمت هستند و کاربران برای استفاده از آن‌ها نیاز به آموزش ویژه دارند. با این حال، سنتز شیمی مکانیکی با استفاده از آسیاب گلوله‌ای به‌صورت معمول نیازی به چنین شرایط و تجهیزات پیچیده ندارد و می‌توان طیف

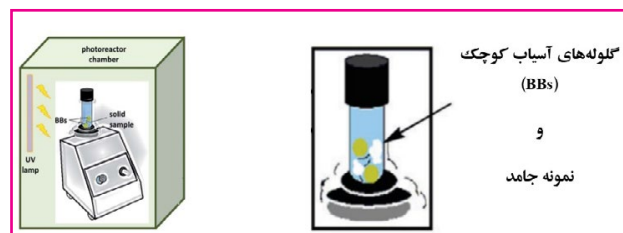
■ آسیاب‌های لرزان بسته به نوع طراحی، به‌صورت معمول دمایی بین ۳۰ تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد دارند، در حالی که آسیاب‌های چرخشی می‌توانند به دماهای چند صد درجه نیز برسند.

■ آسیاب‌های چرخشی ممکن است فواصل استراحت داشته باشند تا راکتور پس از یک دوره کوتاه واکنش (کمتر از یک دقیقه) خنک شود.

■ برای انجام واکنش در مقیاس بزرگ‌تر، استفاده از آسیاب چرخشی ضروری است.

■ مقیاس آسیاب لرزان یا مخلوط‌کن به‌طور معمول بیش از ۱۰ گرم نیست، در حالی که با آسیاب چرخشی می‌توان تا ۱۰۰ گرم ماده برای سنتز استفاده کرد [۱۰ و ۲۰].

استفاده از آسیاب پیچشی^{۲۲} امکان خرد کردن خودکار و هم‌زمان اختلاط یک نمونه جامد را فراهم می‌کند. این دستگاه به‌طور معمول برای مخلوط کردن مایعات در شیشه‌های کوچک و در علوم زیستی به کار می‌رود. هنگامی که موتور دستگاه فعال می‌شود، نگهدارنده با حرکت دورانی خود با سرعتی تا چند هزار دور در دقیقه نوسان می‌کند. حرکت دستگاه به شیشه و مایع درون آن منتقل می‌شود و گرداب یا جریان پیچشی ایجاد می‌کند. این آسیاب در بسیاری از آزمایشگاه‌ها متداول است. روش کار به‌صورت معمول شامل افزودن اجزای خشک نمونه به یک شیشه کوچک بوده که حاوی دو گلوله فلزی ساخته شده از فولاد و روی است. محتویات با استفاده از آسیاب پیچشی به مدت ۳۰ تا ۶۰ ثانیه مخلوط می‌شوند و سپس پرتو ماوراءبنفش به مخلوط جامد منتقل می‌شود. این روش می‌تواند به‌طور مؤثر مانند یک آسیاب گلوله‌ای عمل کند و برای سنتزهای قابل مشاهده با نور UV مناسب است (شکل (۶)) [۹ و ۲۴].



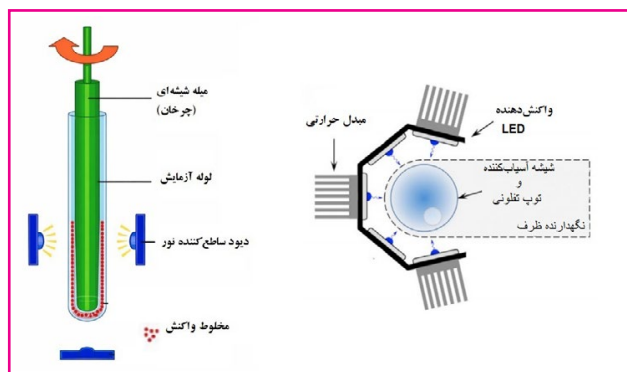
شکل (۶): آسیاب گلوله‌ای پیچشی [۲۴].

انواع آسیاب و کمک آسیاب‌ها

آسیاب کردن دو یا چند جزء سازنده یا واکنش‌دهنده^{۲۳}، ساده‌ترین حالت یک واکنش شیمی مکانیکی است، زیرا در آن هیچ ماده اضافی به واکنش‌دهنده‌ها اضافه نمی‌شود. از سوی دیگر، واکنش آسیاب کردن به کمک مایع^{۲۴}، به دلیل حضور یک کاتالیزور، از نظر شیمی مکانیکی پیچیده‌تر از آسیاب کردن ساده محسوب می‌شود. استفاده از مواد کمک‌آسیاب،

و مقداری از نور پس از برخورد به سطح ماده بازتاب داده شده که این امر، مانع نفوذ نور به درون ماده می‌شود. در نتیجه، تنها الکترون‌های لایه‌های بیرونی می‌توانند خاصیت فوتوکاتالیستی از خود نشان دهند.

بر این اساس، یک آسیاب میله‌ای ساخته شد که شامل یک لوله آزمایش حاوی مخلوط واکنش، یک میله شیشه‌ای متصل به هم‌زن ثابت و یک قاب نگهدارنده است. همان‌طور که دیده می‌شود، راکتور نوری شامل دیوهای ساطع‌کننده نور^{۳۳} است که به‌صورت ۴ سری به هم متصل شده‌اند. با استفاده از این دستگاه می‌توان شدت نور را تغییر داد که این عامل، یکی از متغیرهای مهم در واکنش‌های فوتوشیمیایی محسوب می‌شود. در واقع، همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شده‌است، مخلوط واکنش جامد بین ضلع داخلی لوله آزمایش و سطح خارجی میله شیشه‌ای آسیاب شده و در نتیجه، یک لایه نازک از مخلوط واکنش تشکیل می‌شود. پس از پر شدن لوله آزمایش با مخلوط واکنش جامد، میله شیشه‌ای چرخان به لوله فشار وارد می‌کند و یک فیلم نازک بین دیواره داخلی لوله آزمایش و میله شیشه‌ای تشکیل می‌شود. در نتیجه، واکنش با چرخش میله شیشه‌ای و تابش دیوهای ساطع‌کننده نور برای اکسیداسیون الکل‌های بنزیلیک^{۳۴} با ریپولایزین تتراستات به مدت ۲۴ ساعت انجام می‌شود و محصولات با بازده متوسط تا خوب حاصل می‌شوند. این یک نمونه از واکنش آسیاب کردن ساده است [۸ و ۱۷].



شکل (۷): آسیاب گلوله‌ای میله‌ای [۸ و ۱۷].

واکنش میزوروکی - هک

واکنش میزوروکی - هک یکی از واکنش‌های جفت‌شده کاتالیز شده با پالادیوم برای تشکیل پیوندهای کربن-کربن (C-C) است و شامل آریل یا وینیل هالیدها می‌شود. کابوتا و همکاران در سال ۲۰۲۰ پژوهشی درباره افزودن پلیمرها به‌عنوان کمک آسیاب^{۳۵} برای تسریع واکنش انجام دادند؛ در این مطالعه، از پلی‌اتیلن گلیکول^{۳۶} به‌عنوان پلیمر استفاده شد. در طول واکنش، به دلیل گرمای جزئی ناشی از اصطکاک در فرآیند آسیاب گلوله‌ای، پلی‌اتیلن گلیکول ذوب می‌شود. در واقع، اتم‌های اکسیژن موجود

گسترده‌ای از مولکول‌های آلی ارزشمند را در هوا تولید کرد، حتی اگر واکنش‌دهنده‌ها یا واسطه‌ها حساس باشند. بسیاری از واکنش‌دهنده‌ها و کاتالیزورهای مفید که در تهیه ترکیبات آلی و کمپلکس‌های فلزی به کار می‌روند، بسیار واکنش‌پذیر هستند و با قرار گرفتن در جو محیط سازگار نیستند و به‌طور معمول نیاز به استفاده از روش‌های گلاوباکس و اشلنک لاین دارند. به‌عنوان مثال، کمپلکس‌های پالادیوم به‌طور گسترده‌ای در مطالعات شیمی مکانیکی به‌عنوان پیش‌سازهای کاتالیزور استفاده می‌شوند و می‌توانند طیف وسیعی از کمپلکس‌های افزودنی مبتنی بر پالادیوم را در هوا سنتز کنند.

کابوتا و همکاران در سال ۲۰۱۹ واکنش بین بروموپایرین^{۲۹} را در حضور ترکیب ۲-سیکلو هگزیل فسفینو دی‌ایزو پروپوکسی بای‌فنیل انجام دادند. نتایج نشان داد که اگر هیچ کاتالیزور یا مایع به واکنش اضافه نشود و واکنش‌دهنده‌ها تنها به روش شیمی مکانیکی ترکیب شوند، افزایش زمان واکنش از ۳۰ به ۶۰ دقیقه باعث بهبود عملکرد واکنش نمی‌شود. افزودن تتراهیدروفران^{۳۰} موجب افزایش قابل توجه عملکرد محصول می‌شود. همچنین، استفاده از حلال‌های قطبی مانند دی‌متیل سولفو کسید^{۳۱} واکنش را تسریع می‌کند، در حالی که حلال‌های پروتیک مانند متانول تأثیری در افزایش واکنش ندارند. افزایش تعداد گلوله‌ها از ۲ به ۳، موجب بهبود عملکرد واکنش نمی‌شود و حتی برای تتراهیدروفران می‌توان زمان واکنش را بدون تأثیر بر عملکرد تا ۱۰ دقیقه کاهش داد. بنابراین، با این روش می‌توان بازده بالاتری (۹۲ درصد) نسبت به شرایط انجام واکنش در هوا و بدون شیمی مکانیکی به‌دست آورد. این نتایج نشان می‌دهد که اکسیژن از طریق مخلوط‌های واکنش جامد به‌طور کارآمد پراکنده نمی‌شود و ماهیت گازی آن تأثیر قابل توجهی بر واکنش‌های آلی حساس به رطوبت در شرایط شیمی مکانیکی ندارد [۱۰ و ۱۷].

فوتوکاتالیز نور مرئی

فوتوکاتالیز نور مرئی با استفاده از یک کاتالیزور آلی امکان تبدیل واکنش‌دهنده‌ها را فراهم می‌کند. ترکیب فوتوکاتالیز با شیمی مکانیکی باعث می‌شود لایه‌های جامد در معرض تابش نور مرئی خرد شوند. این روش از مصرف معرف‌های گران‌قیمت و انجام واکنش‌های شدید جلوگیری می‌کند. ابست و همکاران در سال ۲۰۱۶ پژوهشی را با استفاده از آسیاب گلوله‌ای بین واکنش‌دهنده‌ها و ریپولایزین تتراستات^{۳۲} انجام دادند. نتایج نشان داد که استفاده از آسیاب گلوله‌ای در این مورد مناسب نیست، زیرا مخلوط جامد واکنش، مانع از رسیدن نور به فوتوکاتالیست می‌شود. در واقع، به دلیل کاهش نفوذ نور به لایه‌های داخلی ماده، خاصیت فوتوکاتالیستی آن محدود می‌شود. لایه‌های خارجی ماده نور را جذب می‌کنند

در پلی اتیلن گلیکول می‌توانند با کاتالیزور پالادیوم هماهنگ شوند و سرعت واکنش را افزایش دهند [۲۲].

■ سنتز استرکر

سنتز استرکر یا سنتز اسید آمینه استرکر روشی برای تولید اسیدهای آمینه است که در آن یک آلدهید با آمونیوم کلرید در حضور پتاسیم سیانید واکنش می‌دهد. نسخه‌ای مکانیکی شیمیایی از واکنش استرکر برای سنتز آمینونیتیل‌ها ارائه شده‌است؛ در مقاله‌ای از هرناندز و همکاران در سال ۲۰۱۶، بنزالدهید، آمونیوم کلرید و پتاسیم سیانید در یک آسیاب گلوله‌ای چرخشی واکنش داده شدند که در آن به جای گلوله از سنگ به‌عنوان محیط آسیاب استفاده شد. این روش توانست آمینونیتیل‌های مربوطه را با بازده مناسبی تولید کند. واکنش استرکر، اولین مستند و شاید نمادین‌ترین مثال واکنش چندجزیی^{۳۷} در سنتز آلی است و برای نخستین بار توسط آلدولف استرکر^{۳۸} در اوایل سال ۱۸۵۰ گزارش شد. ترکیب واکنش‌های چندجزیی با روش‌های شیمی مکانیکی مزایای شناخته شده هر دو رویکرد را در تلاش برای توسعه راهبردهای سنتزی سازگار با محیط‌زیست تقویت می‌کند و همچنین نیاز به حلال‌های شیمیایی را کاهش می‌دهد [۲۸].

■ کاندیدا آنتارک تیکا لیپاز B

تحولات شیمی مکانیکی آنزیمی تاکنون به سختی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این مطالعه از کاندیدا آنتارک تیکا لیپاز B^{۳۹} در آسیاب گلوله‌ای استفاده شد. پس از ۳ ساعت آسیاکاری در حضور ایزوپروپنیل استات به‌عنوان اهدا کننده آسیل، به‌طور تقریبی ۵۰ درصد تبدیل حاصل شد و انانتیومری تا ۹۲ درصد افزایش یافت. این واکنش نشان می‌دهد که آنزیم‌ها مانند لیپاز حتی با استفاده از آسیاب گلوله‌ای و تنش مکانیکی ناشی از نیروهای مانند ضربه و فشار، پایداری بالایی دارند. پایداری قابل توجه آنزیم‌ها در این شرایط امکان بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست‌های زیستی را فراهم می‌کند. کاهش فعالیت کاتالیزوری کاندیدا آنتارک تیکا لیپاز B هنگام بازیافت می‌تواند ناشی از ایجاد محصول در طول آسیاب کاری باشد. در مجموع، انتظار می‌رود که این یافته‌ها زمینه را برای توسعه واکنش‌های پیچیده‌تر شیمی مکانیکی و باز کردن مسیرهای تحقیق و کاربرد کاملاً جدید برای آنزیم‌ها فراهم کند [۲۸ و ۲۹].

■ شیمی مکانیکی پزشکی

واکنش‌های شیمی مکانیکی برای ساخت مواد فعال دارویی^{۴۰} زمینه را برای توسعه حوزه شیمی مکانیکی پزشکی فراهم می‌کنند.

این رویکرد، راهکاری کارآمد برای پاسخ به نیازهای صنعت داروسازی به روش‌های سنتزی نوین ارائه می‌دهد. یکی از مثال‌های این روش، سنتز ساده و سریع داروهای ضد دیابت سولفونیل‌اوره بدون استفاده از حلال است. در مقایسه با نمونه‌های صنعتی که به‌صورت معمول نیازمند فرآیندی دو مرحله‌ای هستند، در روش شیمی مکانیکی، واکنش‌دهنده سولفونامید بدون از دست دادن پروتون در حضور بازهایی مانند پتاسیم کربنات یا سدیم هیدروکسید به ایزوسیانات واکنش می‌دهد و نمک حاصل تشکیل می‌شود. در این مطالعه، جفت شدن تولوئن سولفونامید با ایزوسیانات‌های مختلف در حضور کاتالیزور مس انجام می‌شود و واکنش‌ها در آسیاب گلوله‌ای چرخشی صورت می‌گیرند. این واکنش‌ها به‌طور معمول با مقدار کمی فاز مایع انجام می‌شوند که می‌تواند استون، استونیتیل یا سایر حلال‌ها باشد. با این حال، نیترومتان به دلیل پایداری در هوا، نقطه جوش به نسبت بالا و تمایل کم به جذب رطوبت هنگام قرار گرفتن در معرض هوا انتخاب شده‌است؛ این ویژگی‌ها کار ایمن و قابل تکرار در آزمایشگاه را تسهیل می‌کنند و استفاده از آن را نسبت به سایر مایعات ایمن‌تر می‌سازد. پس از آن، کاتالیزور مبتنی بر مس به یک محلول آبی Na₂H₂EDTA وارد می‌شود. محصول حاصل سپس با آب شسته شده و سولفونیل‌اوره خالص به‌صورت پودرهای سفید تولید می‌شود و منجر به بازده بالای سولفونیل‌اوره می‌شود. ظهور شیمی مکانیکی دارویی احتمالاً تأثیر زیادی بر آینده شیمی دارویی خواهد داشت، زیرا نه تنها دسترسی به مواد واکنش‌پذیر که گاهی دشوار یا حتی غیرممکن است را فراهم می‌کند، بلکه می‌تواند پاسخ جامعی به نیازهای صنعت داروسازی برای سنتزهای بهینه و کارآمد ارائه دهد [۳۰ و ۳۱].

نتیجه‌گیری

در این مطالعه نشان داده شد که در آزمایشگاه و صنعت، به دلیل صرفه‌جویی اقتصادی، کاهش تولید آلودگی و بهینه‌سازی واکنش‌ها، از روش شیمی مکانیکی استفاده می‌شود. شیمی مکانیکی روشی است که با استفاده از انرژی مکانیکی توانسته نیاز به حلال‌ها برای حل مواد واکنش‌دهنده و کاتالیزور را حذف یا به حداقل برساند و از این نظر کمک قابل توجهی به محیط‌زیست و اصول شیمی سبز کرده است. این روش از ابزارهای متنوعی بهره می‌گیرد که با توجه به اینکه واکنش فوتوکاتالیز باشد یا نسبت به رطوبت و اکسیژن حساسیت داشته باشد، متفاوت است. با این حال، در برخی صنایع مانند داروسازی، شیمی مکانیکی هنوز به‌طور کامل پاسخگو نیست؛ اما امید است که در آینده این روش بتواند نیازهای این صنعت را نیز پوشش دهد.

پی‌نوشت

1. Mechanochemistry
2. Mathew Carey Lea
3. Ball Mill (BM)
4. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
5. Green Chemistry
6. Grinding Aids
7. Mercury(II) Sulfide (HgS)
8. Heinrich Otto Wieland
9. Gibbs Free Energy (ΔG)
10. Wilhelm Ostwald
11. Electrochemistry
12. Paul T. Anastas
13. John Charles Warner
14. Atom Economy
15. Laszlo Takacs
16. Michael McCormick
17. Timothy P. Hanusa
18. Milling Process
19. Ball Mill
20. Polymethyl Methacrylate (PMMA)
21. Shaker Mill
22. Vortex Mixer
23. Neat Grinding (NG)
24. Liquid Assisted Grinding (LAG)
25. Friscis
26. Glove Box
27. Schlenk Line
28. Inert Atmosphere
29. Bromopyrine
30. Tetrahydrofuran (THF)
31. Dimethyl Sulfoxide (DMSO)
32. Riboflavin Tetraacetate
33. Light Emitting Diodes (LED)
34. Benzyl Alcohols
35. Polymer Assisted Grinding (POLAG)
36. Polyethylene Glycol (PEG)
37. Multi Component Reaction (MCR)
38. Adolph Strecker
39. CALB (Candida Antarctica Lipase B)
40. Active Pharmaceutical Ingredients (APIs)

مراجع

- [1] Baláz, P. (2000), "Extractive metallurgy of activated minerals Book", Elsevier.
- [2] Frišić, T. Halasz, I. Štrukil, V. Eckert-Maksić, M. Dinnebier. M.E, (2012), "Clean and efficient synthesis using mechanochemistry: coordination polymers, metal-organic frameworks and metallodrugs". Croatica chemica acta, 85 (3), pp 367-378.
- [3] Frišić, T. Mottillo, C. Titi, H.M. (2020), "Mechanochemistry for synthesis. Angewandte Chemie", 132 (3), pp 1030-1041.
- [4] Howard, J.L., Cao, Q. Browne, D.L. (2018), "Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer?", Chemical science, 9 (12), pp 3080-3094.
- [5] Takacs, L. (2002), "Self-sustaining reactions induced by ball milling. Progress in materials", science, 47 (4), pp 355-414.
- [6] Lea, M.C., (1892), "Disruption of the silver haloid molecule by mechanical force", The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 34 (206), pp 46-50.
- [7] Fernandez-Bertran, J.F. (1999), "Mechanochemistry: an overview". Pure and applied chemistry, 71(4), pp 581-586.
- [8] Obst, M. König, B. (2016), "Solvent-free, visible-light photocatalytic alcohol oxidations applying an organic photocatalyst", Beilstein journal of organic chemistry, 12 (1), pp 2358-2363.
- [9] Stojaković, J., Farris, B.S. MacGillivray, L.R. (2014), "Liquid-assisted vortex grinding supports the single-step solid-state construction of a [2.2] paracyclophane", Faraday discussions, 170, pp 35-40.
- [10] Tan, D. García, F. (2019), "Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols", Chemical Society

Reviews, 48 (8), pp 2274-2292.

- [11] Polindara-García, L.A. Juaristi, E. (2016), "Synthesis of Ugi 4-CR and Passerini 3-CR Adducts under Mechanochemical Activation", *European Journal of Organic Chemistry*, (6), pp 1095-1102.
- [12] Cannon, A.S., Finster, D. Raynie, D. Warner, J.C. (2017), "Models for integrating toxicology concepts into chemistry courses and programs". *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10(4), pp 436-443.
- [13] Rashmi Pradhan, S. Colmenares-Quintero, R.F. Colmenares Quintero, J.C. (2019), "Designing microflowreactors for photocatalysis using sonochemistry: a systematic review article". *Molecules*, 24 (18), pp 3315.
- [14] Moore, J.J. Feng, H. (1995), "Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelling". *Progress in Materials Science*, 39 (4-5), pp 275-316.
- [15] Suryanarayana, C. (2001), "Mechanical alloying and milling", *Progress in materials science*, 46 (1-2), pp 1-184.
- [16] Lohse, B.H., (2005), "The controlled ball milling of titanium and carbon to form TiC".
- [17] Štrukil, V. Sajko, I. (2017), "Mechanochemically-assisted solid-state photocatalysis (MASSPC)". *Chemical Communications*, 53 (65), pp 9101-9104.
- [18] Hernandez, J.G. Bolm, C. (2017), "Altering product selectivity by mechanochemistry". *The Journal of organic chemistry*, 82 (8), pp 4007-4019.
- [19] Gečiąskaitė, A.A. García, F. (2017), "Main group mechanochemistry". *Beilstein journal of organic chemistry*, 13 (1), pp 2068-2077.
- [20] Andersen, J. Mack, J. (2018), "Mechanochemistry and organic synthesis: from mystical to practical". *Green chemistry*, 20 (7), pp 1435-1443.
- [21] Hasa, D. Jones, W. (2017), "Screening for new pharmaceutical solid forms using mechanochemistry: A practical guide". *Advanced drug delivery reviews*, 117, pp 147-161.
- [22] Kubota, K. Ito, H. (2020), "Mechanochemical cross-coupling reactions". *Trends in Chemistry*,.
- [23] Porcheddu, A., Colacino, E. Luca, L.D. Delogu, F. (2020), "Metal-mediated and metal-catalyzed reactions under mechanochemical conditions". *ACS Catalysis*, 10 (15), pp 8344-8394.
- [24] Stojaković, J. Farris, B.S. MacGillivray, L.R. (2012), "Vortex grinding for mechanochemistry: application for automated supramolecular catalysis and preparation of a metal-organic framework", *Chemical Communications*, 48 (64), pp 7958-7960.
- [25] Hernández, J.G. Friščić, T. (2015), "Metal-catalyzed organic reactions using mechanochemistry". *Tetrahedron Letters*, 56 (29), 4253-4265 .
- [26] Hasa, D. Rauber, G.S. Voinovich, D. Jones, W. (2015), "Cocrystal Formation through Mechanochemistry: from Neat and Liquid-Assisted Grinding to Polymer-Assisted Grinding". *Angewandte Chemie*. 127 (25), pp 7479-7483.
- [27] Kubota, K. Takahashi, R. and Ito, H. (2019), "Mechanochemistry allows carrying out sensitive organometallic reactions in air: glove-box-and-Schlenk-line-free synthesis of oxidative addition complexes from aryl halides and palladium (0)". *Chemical science*, 10 (22), pp 5837-5842.
- [28] Hernández, J.G., Turberg, M. Schiffrers, I. Bolm, C. (2016), "Mechanochemical Strecker Reaction: Access to α -Aminonitriles and Tetrahydroisoquinolines under Ball-Milling Conditions". *Chemistry-A European Journal*, 22 (41), pp 14513-14517.
- [29] Bolm, C. Hernández, J.G. (2018). "From Synthesis of Amino Acids and Peptides to Enzymatic Catalysis: A Bottom-Up Approach in Mechanochemistry". *ChemSusChem*, 11 (9), pp 1410-1420.
- [30] Colacino, E., Dayaker, G. Morère, A. Friščić, T. (2019), "Introducing students to mechanochemistry via environmentally friendly organic synthesis using a solvent-free mechanochemical preparation of the antidiabetic drug tolbutamide". *Journal of Chemical Education*, 96 (4), pp 766-771.
- [31] Tan, D. Loots, L. Friščić, T. (2016), "Towards medicinal mechanochemistry: evolution of milling from pharmaceutical solid form screening to the synthesis of active pharmaceutical ingredients (APIs)". *Chemical Communications*, 52(50), pp 7760-7781.

Authors

Sara Abaeian^{1*}
Mohammad Javaherian²

*Daplab1394@gmail.com

1. Laboratory Expert, Danesh Azmoun Parham South Company, Ahvaz, Iran.

2. Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

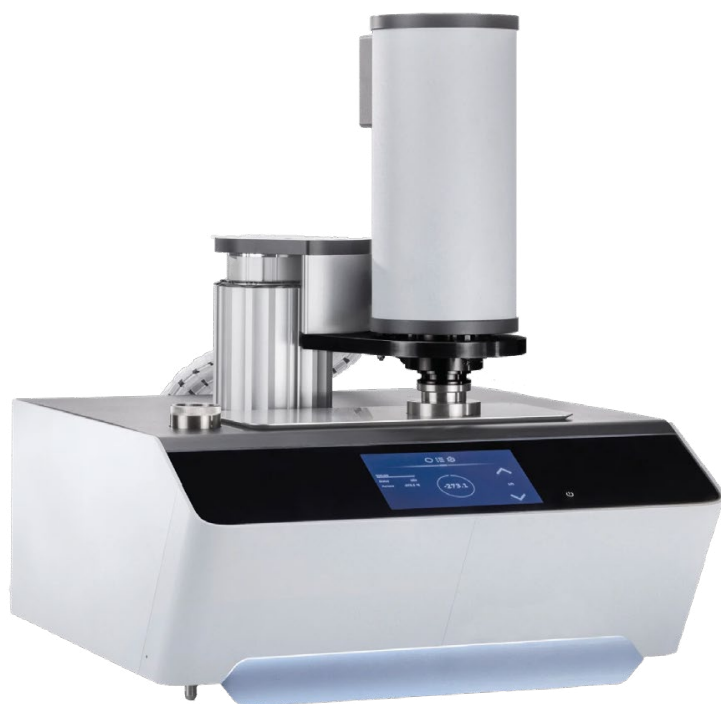
Mechanistic chemistry: history and developments

Abstract

This study examines a method that has been proposed as an alternative to the use of chemical solvents. This article provides a definition of mechanochemistry, its history, and a review of research conducted on various reactions in this field. The first systematic and targeted research in the field of mechanochemistry was conducted in the late 19th century by Matthew Carey Lee. Mechanochemistry is defined as a type of chemical synthesis that is carried out by activating external mechanical energy, such as grinding two solid materials. Grinding solid materials in the chemical industry is carried out through ball mills, and various tools and systems have been developed for this purpose. Mechanochemistry is ranked as one of the top ten technologies in the world by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) and is recognized as an efficient method in green chemistry.

Keywords

Mechanical chemistry, milling, green chemistry, grinding, ball milling.



Author

Pedram Malaekheh¹✉ pedrammalaekheh@yahoo.com

1. Azma Polymer Pars Technical and Engineering Co. Mashhad, Iran
2. Member of the Thermal Analysis Working Group

Identification of Polymers by Differential Scanning Calorimetry

Abstract

Differential Scanning Calorimetry is an analytical method that can be used to study changes and transformations caused by heat transfer in polymers. This method is used to study phenomena known as thermal transitions. Thermal transitions are changes that occur in the structure of a polymer when it is heated or cooled. These transitions include the melting of crystalline polymers, known as the melting temperature, the glass transition temperature, and the crystallization temperature. The study of these transitions provides valuable information about the thermal behavior and structural properties of polymers. By analyzing these thermal transitions, which have specific and distinct values for each polymer, polymers can be identified. In this article, first, different groups of polymers and their characteristics are introduced, then by defining the test factors, differential scanning calorimetry curves are described and various methods of performing the test are examined. Interpretation of these curves is carried out to identify polymers by measuring changes such as melting temperature, glass transition temperature and crystallization temperature, and the effect of changing the test factors on the results obtained is stated. In addition, the curves obtained from performing the test for several widely used polymers, along with their related data, are presented in different parts of the text.

Keywords

Differential Scanning Calorimetry (DSC), Polymers, Thermal Transitions, Glass Transition Temperature, Melting Temperature, Crystallization Temperature and Polymer Identification.

Authors

Amir Mohammad Hassanvand^{1*}**Maziyar Naderasli²****Khadijeh Kalvandi³**^{*} a.hasanvand@ma.iut.ac.ir1. R&D Specialist at Azmuneh Foolad Co.
Iran, Isfahan2. Technical Inspection Manager at
Azmuneh Foolad Co. Iran, Isfahan3. R&D Specialist at Azmuneh Foolad Co.
Iran, Isfahan

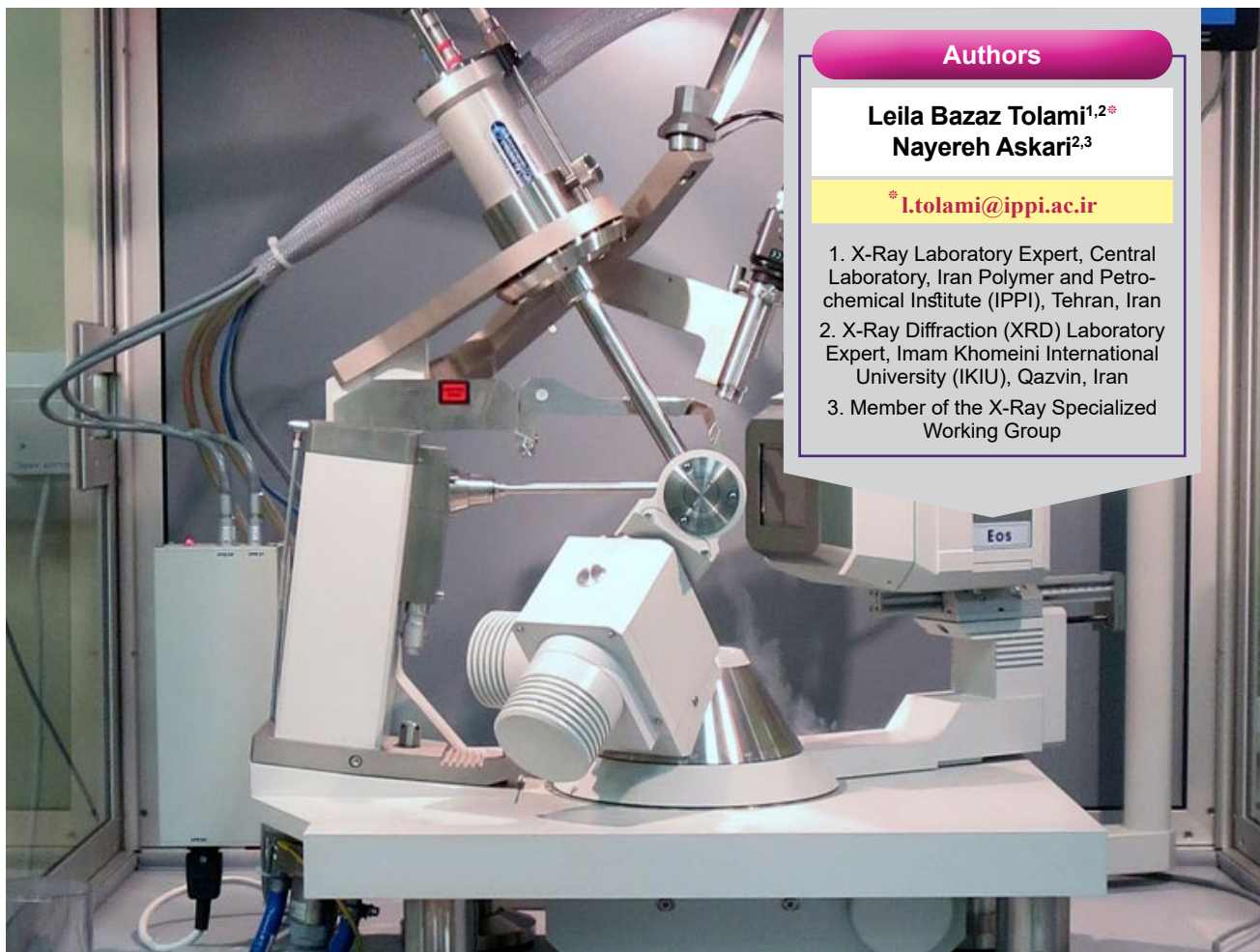
Enhancing Non-Destructive Evaluation of Steel Welds using Ultrasonic Imaging

Abstract

To maintain the structural integrity of welds and characterize their distinct zones—especially under service conditions where microstructural evolutions directly impact mechanical properties and joint durability the application of advanced non-destructive evaluation (NDE) techniques is essential. In this study, high-resolution ultrasonic imaging was employed to differentiate the three primary weld zones: the Base Metal (BM), the Heat-Affected Zone (HAZ), and the Weld Metal (WM). Specimens fabricated via two distinct welding processes were tested using a through-transmission immersion configuration to investigate shear wave behavior and the influence of microstructure on wave amplitude and scattering. A comparison of C-Scan imaging with metallography, hardness mapping, and microstructural data revealed that variations in wave amplitude are a direct reflection of differences in grain size, phase morphology, and the intensity of thermal transformation across the various zones. Furthermore, this method can non-destructively delineate the boundaries between the BM, HAZ, and WM. The findings demonstrate that this micron-scale ultrasonic imaging technique is a powerful tool for identifying regions susceptible to performance degradation or damage, offering significant potential for integration into advanced Non-Destructive Evaluation (NDE) systems for the precise monitoring of steel welds.

Keywords

Grade 91 steel, Welding, Microstructure, Heat-Affected Zone (HAZ), Ultrasonic imaging, Non-destructive evaluation (NDE), Wave amplitude, High resolution.



Authors

Leila Bazaz Tolami^{1,2*}
Nayerreh Askari^{2,3}

* l.tolami@ippi.ac.ir

1. X-Ray Laboratory Expert, Central Laboratory, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), Tehran, Iran
2. X-Ray Diffraction (XRD) Laboratory Expert, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran
3. Member of the X-Ray Specialized Working Group

A Review of Methods for Crystallite Size Determination Using X-Ray Diffraction (XRD)

Abstract

The coherently diffracting domain size is one of the key parameters in the characterization of nanostructured materials, directly influencing their physical and chemical properties. X-ray diffraction (XRD), as a non-destructive and widely used technique, is extensively applied to determine the coherently diffracting domain size in crystalline materials. Various approaches have been proposed for estimating the coherently diffracting domain size, the earliest and most common of which is based on the analysis of diffraction peak broadening in XRD patterns. In this paper, the theoretical foundations of different methods for measuring the coherently diffracting domain size using XRD are reviewed, including the Scherrer equation, Williamson–Hall analysis, and peak profile modeling methods such as the Rietveld method.

Keywords

Coherently Diffracting Domain Size, Scherrer Equation, Williamson–Hall Analysis, Fourier Analysis, Rietveld Method

Author

Zeinab Abbas Asl Heizani^{*}^{*} Z1993abbasi@yahoo.com

1. Arvand Research and Development Company, Khorramshahr County, Iran.



Analysis and investigation of accidents using the TRIPOD-BETA method in a petrochemical industry

Abstract

Accidents were analyzed and investigated in Abadan Petrochemical Company using the TRIPOD-BETA (root cause analysis) method. To implement this method, interviews were conducted with the company's employees and questionnaires were distributed. Based on the employees' statements and questionnaire responses, the accidents were analyzed using the Investigator (3) software. The results showed that human error and unsafe behaviors are the main causes of accidents. Also, the management's perspective and commitment to safety are considered one of the most important factors in accident prevention, which unfortunately has a very limited role in this company.

Keywords

safety, accident, tripod-beta, accident analysis, human error.

Author

Keyvan Ebneali Heydari^{*}^{*}k1.ebh95@gmail.com

1. In-Situ Testing and Geotechnical Engineering Specialist, Azmounesh Foulad Consulting Engineers, Isfahan, Iran



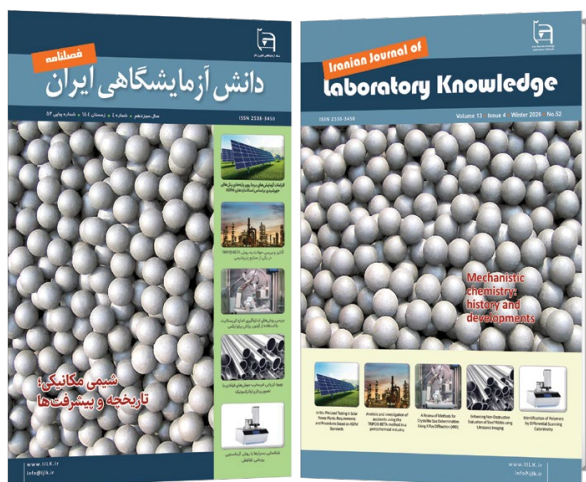
In-Situ Pile Load Testing in Solar Power Plants: Requirements and Procedures Based on ASTM Standards

Abstract

With the increasing expansion of solar power plants, the stability of pile foundations against environmental loads, such as wind, has become one of the most critical engineering challenges in constructing these facilities. Due to the large wind-exposed surface area of the panels, these structures are continuously subjected to axial uplift (tension) and lateral loads. Consequently, conducting accurate load tests in accordance with international standards is essential to ensure safety and optimize design. This article aims to elucidate the precise laboratory requirements and technical procedures stipulated in ASTM D3689 and ASTM D3966 standards for solar projects. The paper examines specialized aspects of working with testing equipment, including the accuracy of load cells, the calibration of hydraulic jacks, and the sensitivity of displacement measurement gauges. According to ASTM D3689, load cell accuracy must be within 1% of the applied load, and periodic equipment calibration (maximum interval of 6 months) is mandatory for result validity. Furthermore, the "Quick Test" method is introduced as an optimal solution for projects involving a large number of piles. Regarding lateral loads, the requirements of ASTM D3966 concerning the configuration of reaction systems and the necessity of maintaining clear spacing (minimum 5 times the pile diameter) to prevent stress interference are analyzed. By providing a detailed explanation of test setup technical details and proper instrumentation, this article offers comprehensive guidance for specialized laboratories and consulting engineers to enhance the quality of field monitoring in the renewable energy industry.

Keywords

Solar Power Plant, Pile Foundation, In-situ Load Test, Tensile Load, Lateral Load, Quality Control.



Iranian Journal of Laboratory Knowledge

Volume 13 ■ Issue 4 ■ Winter 2026 ■ No.52

ISSN 2538-3450

Concessionaire:

Iran Nanotechnology Innovation Council

Managing Editor: Alireza Badiee

Editor in Chief: Mojtaba Nasab

Executive Management: Iran Nanotechnology
Laboratory Network (INLN)

Article Editor: Davoud Gharailou

Authors:

Sara Abaeian, Mohammad Javaherian,
Amir Mohammad Hassanvand
Pedram Malaekheh, Mazyar Naderasl
Khadijeh Kalvandi, Zeinab AbbasAsl Heizani
Leila Bazaz Tolami, Nayereh Askari
Keyvan Ebneali Heydari

Designer : Simin Rafipour Langroudi

Editor: Zeinab Zarincheh

Iran, Tehran, Po.Box: 14565-344

www.IJLK.ir

Email : info@ijlk.ir



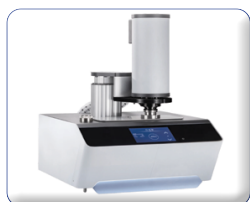
Iran Nanotechnology
Laboratory Network

Contents



Mechanistic chemistry:
history and developments

>57



Identification of Polymers by Differ-
ential Scanning Calorimetry

>58



Enhancing Non-Destructive Evaluation of
Steel Welds using Ultrasonic Imaging

>59



A Review of Methods for Crystallite
Size Determination Using X-Ray
Diffraction (XRD)

>60



Analysis and investigation of ac-
cidents using the TRIPOD-BETA
method in a petrochemical industry

>61



In-Situ Pile Load Testing in Solar
Power Plants: Requirements and Pro-
cedures Based on ASTM Standards

>62



Mechanistic chemistry: history and developments



In-Situ Pile Load Testing in Solar Power Plants: Requirements and Procedures Based on ASTM Standards



Analysis and investigation of accidents using the TRIPOD-BETA method in a petrochemical industry



A Review of Methods for Crystallite Size Determination Using X-Ray Diffraction (XRD)



Enhancing Non-Destructive Evaluation of Steel Welds using Ultrasonic Imaging



Identification of Polymers by Differential Scanning Calorimetry