

تشکیل پوشش نانوساختار بر روی سطح ورق آلومینیوم با استفاده از روش نوین SMC جهت بسته بندی هوشمند مواد غذایی

ایمان فرح بخش^{۱*}، افشین فرح بخش^۲، سینا زره پوش^۳

۱- استادیار، گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

۳- فارغ التحصیل کارشناسی، گروه مهندسی شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

(تاریخ دریافت: ۹۴/۶/۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۱۶)

چکیده

با توجه به اینکه پوشش دهی فلزات جهت استفاده در مصارف مختلف از جمله صنعت مواد غذایی از اهمیت ویژه ای برخوردار است، لذا در این مقاله روش نسبتاً جدیدی جهت پوشش دهی ورقهای آلومینیوم به منظور استفاده در صنعت بسته بندی مواد غذایی ارائه و مورد بررسی قرار گرفته است. پوشش دهی مکانیکی سطح (SMC) با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی روش ابداعی جهت پوشش سطوح فلزات مختلف می باشد که در دهه اخیر مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. نفوذ دو جانبه ی عناصر آلومینیوم و مس در طول آسیاکاری منجر به تشکیل محلول جامد Al-Cu و ایجاد پوشش یکنواخت با ساختار نانومتری بر سطح ورق می شود. مشخصات میکرو ساختاری سطح پوشش با استفاده از آنالیزهای متعدد از جمله: میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترون روبشی SEM و میکروآنالیز پروب الکترونی EPMA نشان داد که با استفاده از روش و شرایط عملیاتی مناسب، پوشش ضخیم و متراکم روی سطح ورق تشکیل می گردد. همچنین نتایج پراش اشعه XRD تشکیل نانو کریستال های محلول های جامد را اثبات نمود. عملیات حرارتی بر روی پوشش باعث بهبود یکنواختی ترکیب شیمیایی پوشش گردید.

کلید واژگان: پوشش دهی مکانیکی سطح (SMC)، پودر مس و آلومینیوم، مدت زمان آسیاکاری، بسته بندی مواد غذایی

۱- مقدمه

در سال های اخیر، فرآیند آلیاژسازی مکانیکی (MA) کاربردهای فراوانی در ساخت مواد جدید داشته است. انرژی بالای گلوله های آسیا منجر به ایجاد آلیاژهایی با ساختار همگن، متراکم و یکنواخت می شود [۱]. فرآیند آلیاژسازی مکانیکی شامل تکرار متوالی پدیده های جوش سرد، نفوذ مکانیکی و شکست مجدد ذرات پودر در یک آسیای گلوله ای می باشد [۲-۵]. در واقع ذرات در اثر برخورد گلوله ها شکسته شده و سطوح جدید ایجاد می گردد و ضربات بعدی باعث جوش خوردن سطوح جدید به یکدیگر می شود [۶، ۷]. بنابراین، MA به عنوان یک روش فرآوری، توانایی سنتز ترکیبات مختلف تعادلی و غیر تعادلی شامل، محلول های جامد فوق اشباع، کریستال های نیمه پایدار و ترکیبات شبه کریستالی، نانو ساختارها و آلیاژهای آمورف در حالت جامد و در دمای اتاق را دارد [۸-۱۲].

مس یکی از مواد پرکاربرد در صنایع مختلف به شمار می رود. هنگامی که مس با سایر عناصر تشکیل آلیاژ می دهد، ساختار تقویت شده ی همگن، با کاربرد گسترده، ایجاد می گردد [۱۳-۱۵]. در صنایع از آلیاژهای Al-Cu به دلیل رفتار مغناطیسی مناسب، مقاومت در برابر خوردگی و همچنین هدایت الکتریکی بالا، به عنوان پوشش قطعات الکترونی کوچک استفاده می شود [۱۶].

۲- روش آزمایش

۲-۱- آماده سازی نمونه

آلیاژسازی مکانیکی در آسیای گلوله ای ماهواره ای پر انرژی تک محفظه ای (مدل Fritsch P-6)، و در محفظه ای از جنس فولاد سخت کاری شده با ظرفیت ۱۲۵ mL انجام شد. پودر مس با خلوص بیش از ۹۹/۹۹٪ و اندازه ذرات حدود ۲۰۰ میکرومتر و پودر آلومینیوم با خلوص ۹۹٪ و اندازه ذرات حدود ۵۰ میکرومتر به عنوان مواد شارژ استفاده گردید. در این تحقیق، به منظور حفظ تعادل بین جوش سرد و شکست و همچنین جلوگیری از به هم چسبیدگی ذرات پودر، یک درصد وزنی اسید استریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند به پودرهای اولیه اضافه شد [۲۰]. جهت پیشگیری از اکسید شدن نمونه ها، محفظه در داخل دستگاه glove box و در حضور

اتمسفر آرگون شارژ شده و اتمسفر آن توسط اورینگ^۱ کاملاً محفوظ گردید [۲۱]. به منظور جلوگیری از بالا رفتن دمای داخلی محفظه، بعد از هر ۶۰ دقیقه آسیاکاری، ۱۰ دقیقه فاصله زمانی جهت خنک شدن محفظه در نظر گرفته شد [۲۲]. شرایط آسیاکاری در زمان های ۱، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ ساعت در حضور گلوله هایی فولادی با قطر ۹ و ۵ میلیمتر و پارامتر BPR=۳۰:۱ و سرعت آسیاکاری معادل ۲۰۰rpm در نظر گرفته شد. در انتها بعد از اتمام هر مرحله عملیات آسیاکاری درپوش محفظه در درون glove box در حضور گاز Ar باز شده و پودرهای باقی مانده جهت انجام آنالیزهای بعدی از آن خارج شدند.

۲-۲- تجهیزات آنالیز

نمونه های آسیا شده توسط دستگاه پراش اشعه ی ایکس (XRD) مدل JEOL (JDX8030) با استفاده از تشعشع $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15405 \text{ nm}$) با اسکن سریع (۸ درجه بر دقیقه) بین زوایای ۳۰-۱۰۰ آنالیز شدند. همچنین جهت بررسی و تعیین اندازه ی ذرات و مورفولوژی پودر از میکروسکوپ الکترون روبشی SEM مدل JEOL (JSM-5700) با ولتاژ ۱۵ الی ۲۰ kV استفاده شد و از میکرو آنالیزور پروب الکترونی (EPMA-1720 Shimadzu) جهت بررسی توزیع عناصر در محلول جامد استفاده گردید.

۲-۳- روش انجام محاسبات

عموماً از پیک های پراش اشعه ی ایکس (XRD) جهت بررسی و تحلیل ساختار مواد نانوکریستال خصوصاً تعیین متوسط اندازه ی دانه و کرنش شبکه استفاده می شود. به منظور بررسی این خواص روابط متعددی تاکنون ارائه شده است که رابطه ی ویلیامسون-هال از مهمترین آن ها می باشد.

(۱)

$$B \cos \theta = \frac{K\lambda}{d} + \epsilon \sin \theta$$

عبارت اول در سمت راست این رابطه مربوط به اندازه ی دانه است که مستقل از زاویه ی پراش می باشد و عبارت دوم آن میکروکرنش موجود در شبکه را نشان می دهد که به زاویه ی طول موج اشعه ی ایکس بکار رفته λ پراش وابسته است. ثابت شرر که به شکل کریستالیت و K (برحسب نانومتر)، اندیس صفحه ی پراش بستگی دارد که در بازه ی ۰/۸۷ تا ۱

1. o-ring

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس XRD

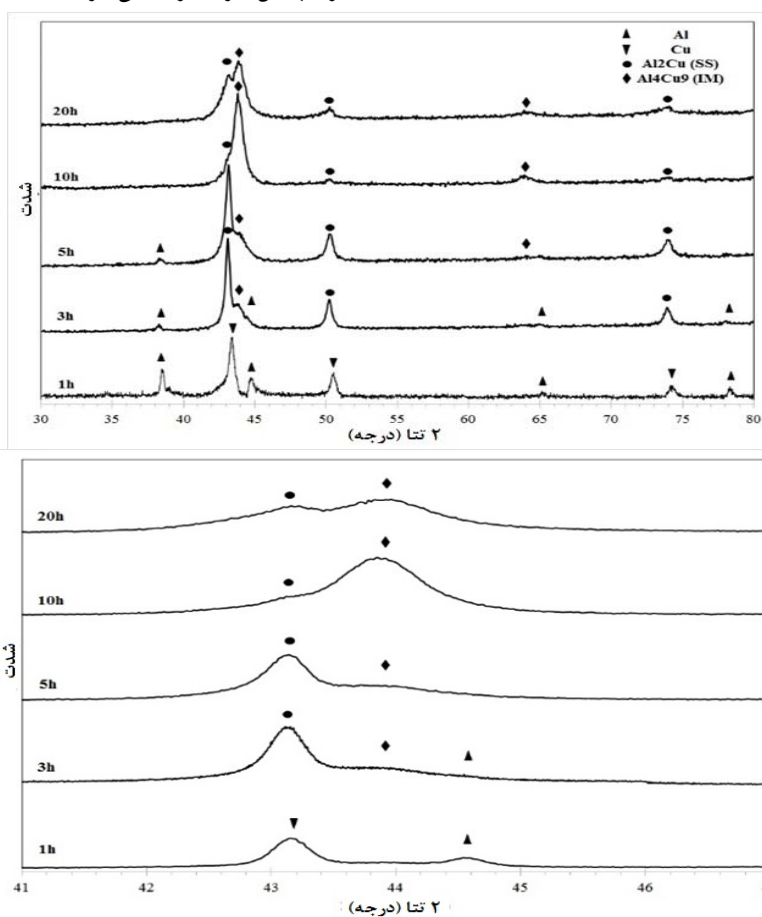
شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ی X (XRD) از سطح نمونه های پوشش داده شده برحسب مدت زمان آسیاکاری در دو رنج (۳۰-۱۰۰ درجه و ۴۱-۴۷ درجه) را نشان می دهد. با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس ملاحظه می گردد که در مدت زمان ۱ ساعت آسیاکاری، آلومینیوم و مس به شکل عنصری بوده و با افزایش زمان آسیاکاری تا ۳ ساعت، به سرعت محلول جامد Al-Cu و مقادیر کمی ترکیب بین فلزی Al_4Cu_9 تشکیل می گردد، با افزایش زمان به طور پیوسته از شدت پیک محلول جامد کاسته شده و به شدت پیک ترکیب بین فلزی افزوده می گردد.

یک A قرار می گیرد و معمولاً ۰/۹ در نظر گرفته می شود. ضریب ثابت است و به تابعی که برای تطابق با داده های اندازه ی تجربی پراش استفاده شده وابسته است. پارامتر زاویه ی براگ (بر حسب θ کریستالیت (بر حسب نانومتر) و بیشترین مقدار کرنش موجود در ϵ رادیان) می باشد. پهن شدگی ناشی از کرنش و اندازه ی β میکروساختار ماده و دانه (بر حسب رادیان) است که بر اساس تابع گوسی طبق معادله زیر محاسبه می شود:

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2$$

(۲)

که در آن β_{obs} پهنای پیک در نصف شدت بیشینه نمونه و β_{inst} پهن شدگی ناشی از خطای دستگاه است.



شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ی X در دو رنج (۳۰-۱۰۰ درجه و ۴۱-۴۷ درجه) برای نمونه های آسیا شده برحسب پارامتر زمان

هر نمونه میکروکرنش از روی شیب خط راست نمودار ویلیامسون-هال و اندازه ی دانه ی با استفاده از رابطه ی شرر و پارامتر شبکه با استفاده از رابطه کوهن محاسبه شده است.

با توجه به گرافهای پراش اشعه ایکس و روابط ذکر شده در بخش قبل، مقادیر میکروکرنش، اندازه ی دانه، فاصله ی بین صفحات کریستالی و پارامترهای شبکه برای تمامی نمونه ها محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. در این جدول، برای

جدول ۱ مشخصه های حاصله از آنالیز XRD برای نمونه ها

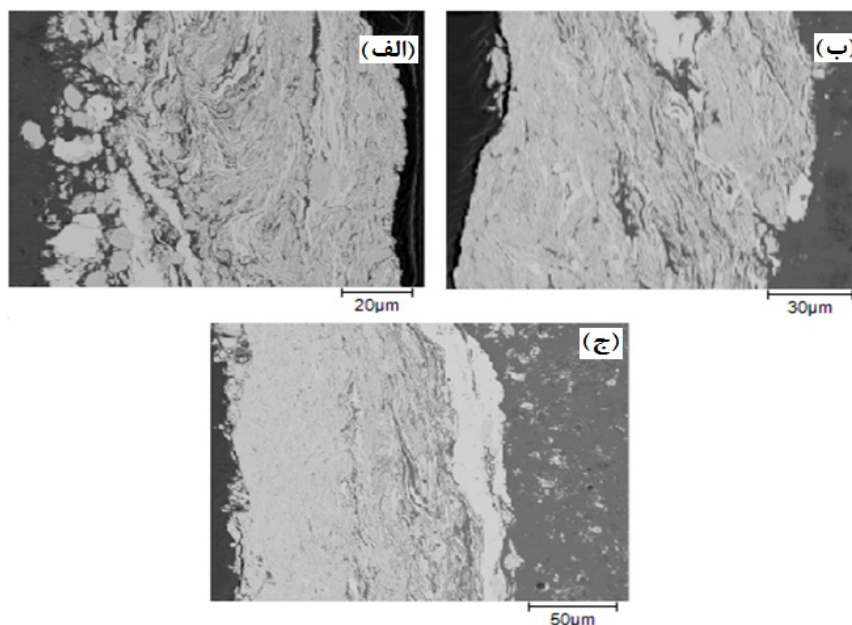
نمونه ها	2θ Cu(111)	اندازه دانه (nm)	$d_{111}(\text{\AA})$	کرنش	پارامتر شبکه
۱	۴۳/۳۰	۴۰	۲/۰۸۸	۰/۲۵	۳/۶۰۱
۲	۴۳/۳۲	۲۲	۲/۰۸۶	۰/۲۵	۳/۶۰۸
۳	۴۳/۳۸	۱۶	۲/۰۸۴	۰/۳۶	۳/۶۶۰
۴	۴۳/۹۰	۲۷	۲/۰۶۱	۰/۵۵	۳/۵۳۶
۵	۴۳/۵۸	۱۴	۲/۰۷۰	۰/۶۴	۳/۵۰۸

۳-۲- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

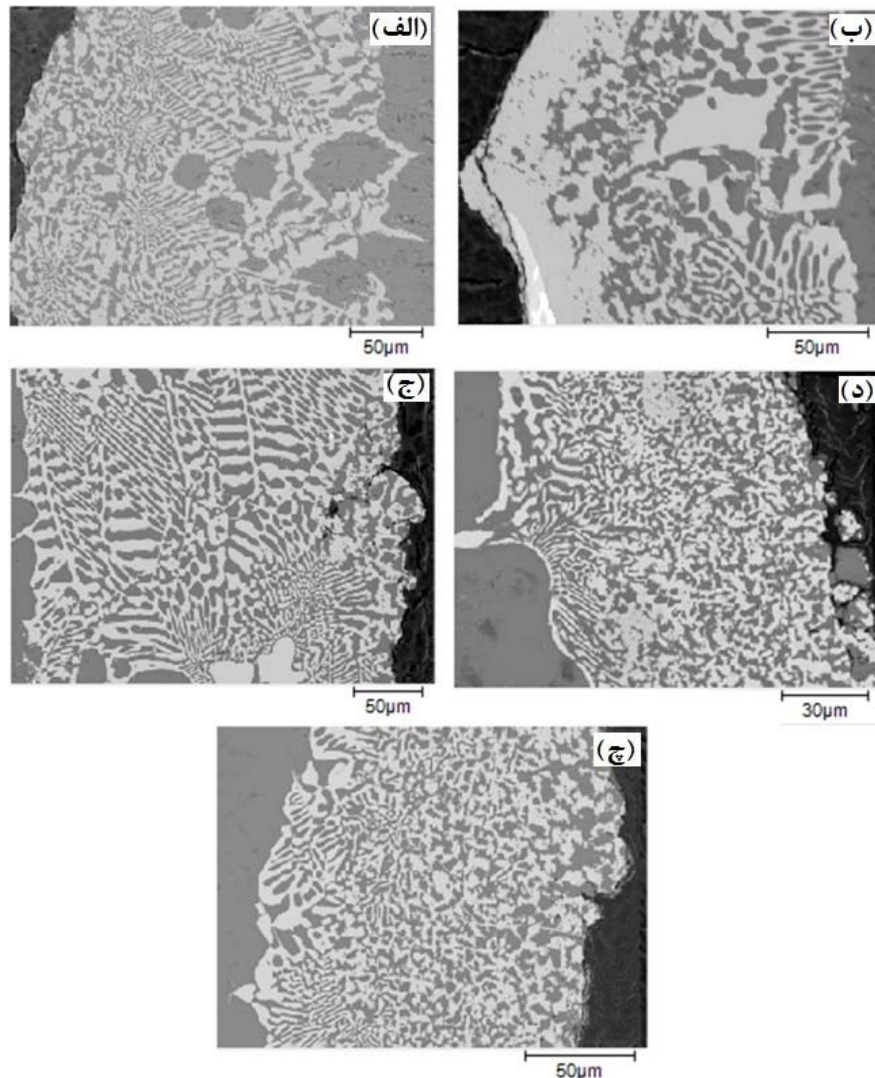
SEM

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع برش عرضی نمونه های پوشش دهی شده توسط عملیات آسیاکاری در زمان های مختلف آسیا را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد در ابتدای عملیات آسیاکاری به علت نرم بودن عنصر مس، مورفولوژی ساختار لایه ای پیدا

کرده است. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۵ ساعت، به علت پدیده ی شکست ساختار لایه ای شکسته و به ذرات کوچکتری تبدیل می شود و با ادامه ی عملیات آسیاکاری تا ۱۰ ساعت به دلیل پدیده ی کار سختی ضخامت لایه ها کاهش قابل توجهی می یابد. در واقع، مورفولوژی پوشش به مراحل میانی و پایانی عملیات آسیاکاری بستگی دارد [۹].



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع برش عرضی نمونه های پوشش دهی شده بر حسب زمان آسیاکاری الف) ۳ ساعت، ب) ۵ ساعت و ج) ۱۰ ساعت برای گروه الف



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع برش عرضی نمونه های پوشش دهی و عملیات حرارتی شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد بر حسب زمان آسیاکاری (الف) ۱ ساعت، (ب) ۳ ساعت، (ج) ۵ ساعت، (چ) ۱۰ ساعت و (ه) ۲۰ ساعت

۳-۳- نتایج میکروآنالیز پروب الکترونی EPMA

۳-۳-۱- بررسی توزیع عنصری در پودرها

در این مقاله، به منظور بررسی نحوه توزیع عناصر مس و نیکل در یکدیگر از دستگاه میکروآنالیز پروب الکترونی (EPMA) استفاده گردید. تصاویر ارائه شده در شکل ۴ توسط دستگاه EPMA تهیه شده و مربوط به توزیع دو عنصر آلومینیوم و مس برای مدت زمان های ۳، ۵ و ۱۰ ساعت آسیاکاری می باشند. لازم به ذکر است که در این تصاویر طیف رنگ بیانگر تغییر غلظت عنصر مربوطه می باشد، به این صورت که از رنگ

آبی به سمت رنگ قرمز غلظت عنصر مربوطه افزایش می یابد. با توجه به تصاویر شکل ۴ مطالب ذیل قابل استنباط می باشند:

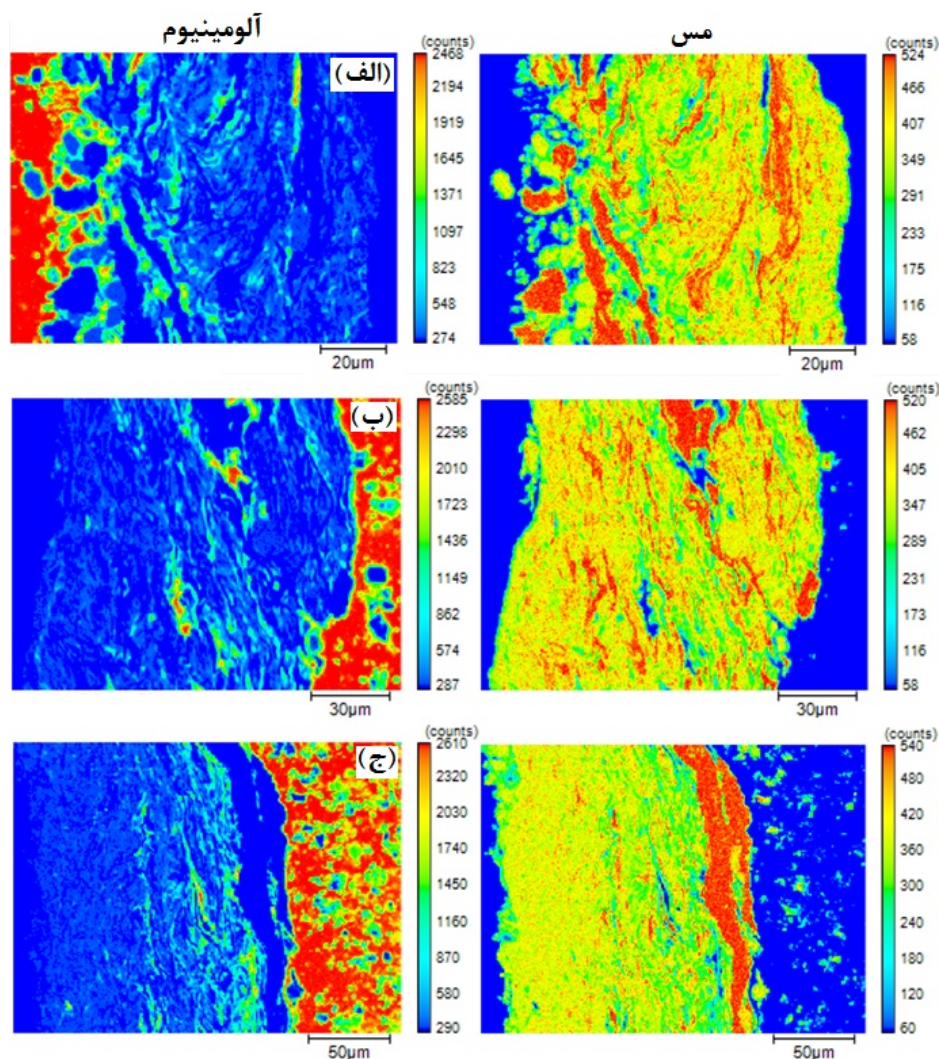
- ۱- با افزایش مدت زمان آسیاکاری، ضخامت لایه های آلومینیوم و مس در قسمت پوشش کاهش یافته است.
- ۲- توزیع عنصر آلومینیوم و مس در قسمت پوشش با افزایش مدت زمان آسیاکاری یکنواخت می گردد.
- ۳- تشکیل محلول جامد از زمان ۳ ساعت آسیاکاری قابل مشاهده است.

استدلالی که برای هر یک از موارد فوق می توان داشت عبارتند از:

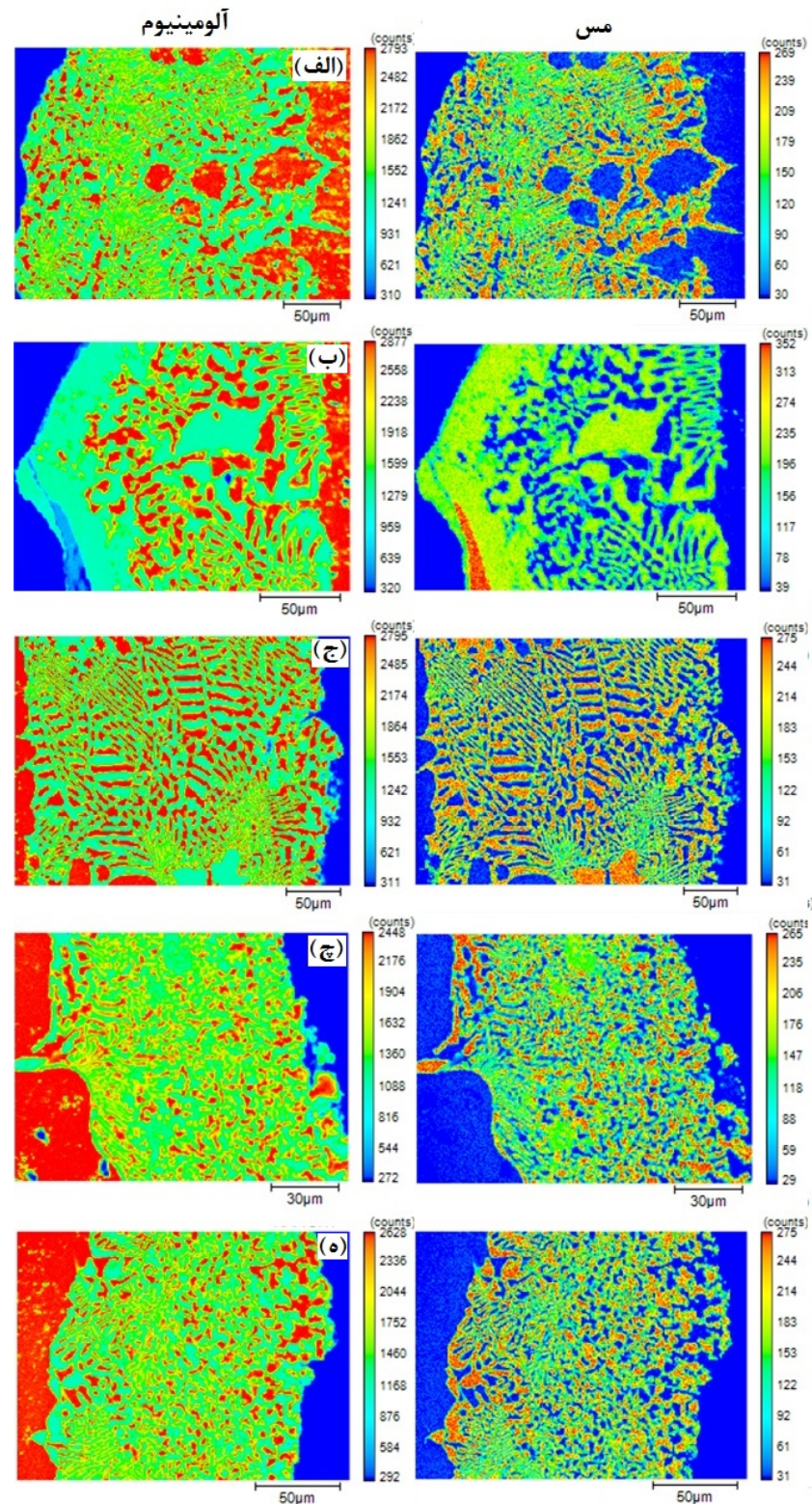
نهایتا با توجه به تصاویر شکل ۴ می توان مراحل ذیل را در مورد ساز و کار فرآیند استخراج نمود: ۱- قرار گرفتن لایه های آلومینیوم و مس بر روی یکدیگر و تشکیل لایه پوششی، ۳- ریز شدن لایه های آلومینیوم و مس و تبدیل آن به لایه های میکرونی، ۴- حل شدن آنها در ساختار کریستالی یکدیگر و ۵- نهایتا تکرار متوالی و همزمان این چرخه.

۱- با افزایش مدت زمان آسیاکاری، به علت افزایش تعداد ضربات برخوردی در سطح گلوله، انرژی بیشتری به پوشش و لایه های آن وارد گردیده و در نتیجه کاهش ضخامت لایه های مس و نیکل اتفاق می افتد.

۲- در اثر ادامه فرآیند آلیاژسازی مکانیکی شرایط جهت نفوذ اتمی فراهم گردیده و در نتیجه توزیع عنصری یکنواخت تر می گردد.



شکل ۴ تصاویر توزیع عناصر آلومینیوم و مس در سطح مقطع برش عرضی نمونه های پوشش داده شده (الف ۳ ساعت، ب ۵ ساعت، ج ۱۰ ساعت، (آنالیز دستگاه EPMA)



شکل ۵ تصاویر توزیع عناصر آلومینیوم و مس در سطح مقطع برش عرضی نمونه های پوشش داده شده و عملیات حرارتی شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد (الف) ۱ ساعت، (ب) ۳ ساعت، (ج) ۵ ساعت، (د) ۱۰ ساعت و (ه) ۲۰ ساعت (آنالیز دستگاه EPMA)

۴- نتایج

با توجه به نتایج آنالیزهای XRD، SEM و EPMA و تحلیل‌های ارائه شده در متن، می‌توان موارد ذیل را استنباط نمود:

۱- تشکیل محلول جامد Al-Cu از طریق آلیاژسازی مکانیکی امکان پذیر می‌باشد.

۲- تشکیل محلول جامد Al-Cu بعد از ۳ ساعت آسیاکاری آغاز می‌گردد.

۳- امکان تشکیل پوشش محلول جامد Al-Cu بر روی سطح ورق آلومینیوم به منظور بهبود خواص جهت مصارف صنایع غذایی با استفاده از روش پوشش دهی مکانیکی سطح SMC وجود دارد.

۴- انحلال آلومینیوم و مس در داخل شبکه کریستالی یکدیگر با افزایش مدت زمان آسیاکاری افزایش می‌یابد.

۵- مراحل ۵ گانه مکانیزم تشکیل محلول جامد در سیستم آلومینیوم و مس عبارتند از: ۱- قرار گرفتن لایه های آلومینیوم و مس بر روی یکدیگر و تشکیل لایه پوششی، ۳- ریز شدن لایه های آلومینیوم و مس و تبدیل آن به لایه های میکرونی، ۴- حل شدن آنها در ساختار کریستالی یکدیگر و ۵- نهایتا تکرار متوالی و همزمان این چرخه.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان، از دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان به خاطر حمایت مالی جهت انجام این تحقیق نهایت سپاسگزاری را دارند.

۶- منابع

- Treatment (BMAT)," in Materials Science Forum, 2011, pp. 279-284.
- [4] G. Schaffer and P. McCormick, "Combustion synthesis by mechanical alloying," Scripta metallurgica, vol. 23, pp. 835-838, 1989.
- [5] M. Abdelaoui and E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill," Acta Metall. Mater, vol. 43, pp. 1087-1098, 1995.
- [6] R. Hamzaoui, O. Elkedim, and E. Gaffet, "Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe-10% Ni and Fe-20% Ni alloys," Materials Science and Engineering: A, vol. 381, pp. 363-371, 2004.
- [7] C. Suryanarayana, Non-equilibrium processing of materials vol. 2: Pergamon, 1999.
- [8] D. Zhang, "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling," Progress in Materials Science, vol. 49, pp. 537-560, 2004.
- [9] M. S. El-Eskandarany, Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials: William Andrew, 2001.
- [10] J. S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying," Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 1, pp. 2943-2951, 1970.
- [11] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," Progress in Materials Science, vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [12] L. Lu and M. O. Lai, Mechanical alloying: Springer, 1998.
- [13] D. Morris and M. Morris, "Antiphase domain boundaries and their importance for dislocation behaviour in Ni₃Al based alloys," Philosophical Magazine A, vol. 61, pp. 469-491, 1990.
- [14] L. Fritzemeier, "High strength, high conductivity composites," Nanostructured Materials, vol. 1, pp. 257-262, 1992.
- [15] J. W. T. Heemskerk, Y. Noat, D. J. Bakker, J. M. Van Ruitenbeek, B. J. Thijsse, and P. Klaver, "Current-induced transition in atomic-sized contacts of metallic alloys," Physical Review B, vol. 67, p. 115416, 2003.
- [16] I. Baskaran, T. Sankara Narayanan, and A. Stephen, "Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties," Materials Letters, vol. 60, pp. 1990-1995, 2006.
- [1] P. Gilman and J. Benjamin, "Mechanical alloying," Annual review of materials science, vol. 13, pp. 279-300, 1983.
- [2] I. Farahbakhsh, A. Zakeri, P. Manikandan, and K. Hokamoto, "Evaluation of Nanostructured coating layers formed on Ni balls during mechanical alloying of Cu powder," Applied Surface Science, vol. 257, pp. 2830-2837, 2011.
- [3] I. Farahbakhsh, A. Zakeri, P. Manikandan, and K. Hokamoto, "Structural Evolution of the Cu-Ni Solid Solution Formed by Ball Mechanical Alloying

- [20] J. R. Weertman, Mechanical behavior of nanocrystalline metals: Noyes Publications: Norwich, NY, 2002.
- [21] K. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 5743-5774, 2003.
- [22] M. A. Meyers, A. Mishra, and D. J. Benson, "Mechanical properties of nanocrystalline materials," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 427-556, 2006.
- [17] C. Tharamani and S. Mayanna, "Low-cost black Cu-Ni alloy coatings for solar selective applications," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 91, pp. 664-669, 2007.
- [18] Z. Wang, N. Tao, W. Tong, J. Lu, and K. Lu, "Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 4319-4329, 2003.
- [19] I. Farahbakhsh, S. Tabaian, and J. Vahdati, "Production of nano leaded brass alloy by oxide materials," *Advanced Materials Research*, vol. 83, pp. 36-40, 2010.

Formation of Nanostructured Coat on Al Plate by Surface Mechanical Coating (SMC) for Intelligent Food Packaging

Farahbakhsh, I. ^{1*}, Farahbakhsh, A. ², Zerehpoush, S. ³

1. Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran
2. Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran
3. Graduated, Department of Mechanical Engineering, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran

(Received: 94/6/7 Accepted: 94/9/16)

Because of coating metals for use in various applications including the food industry is of particular importance, therefore, in this paper new method for coating aluminum sheet for use in food packaging industry are presented and examined. Reviewing formation of solid solution through providing powder from the surface of ball and also feasibility of surface mechanical coating (SMC) by using mechanical alloying method and effect of the two parameters, milling time duration and ball diameter on these two matters are items that are being reviewed in this article. In this respect, mechanical alloying process in the presence of copper powder and nickel ball has been used. Parameters which are being reviewed are: 1- milling time (5, 10, 20, 60 and 120 hours) and 2- ball diameter (5 and 9 mm). Various analyses including analysis of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and electron probe micro-analyzer (EPMA) have been used in order to obtain the desired results. The reviews indicate that providing powder from surface of ball increases with the increase of milling time and ball diameter. It was also specified that formation of coating on the surface of ball is possible at the time of mechanical alloying process.

Keywords: Mechanical Surface Coating (SMC), Milling time, Ball diameter, EPMA, Al Plate

* Corresponding Author E-Mail Address: ifarahbakhsh@gmail.com