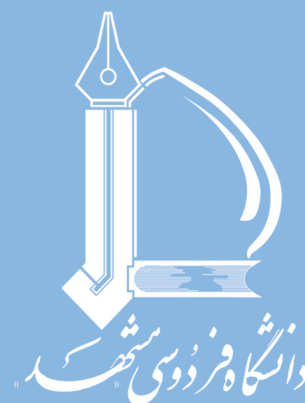




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

(علمی - پژوهشی)

- ۱ اکسایش الکترولیتی پلاسمایی آلیاژ آلومینیم T₃-۲۰۲۴ و بررسی مقاومت به خوردگی و خصوصیات سطحی آن
حسین فدائی - مهدی جاویدی
- ۱۳ بررسی ترمودینامیکی فرایند آلومینیم دهی تیتانیم خالص با استفاده از مخلوط پودری حمیدرضا کریمی زارچی - منصور سلطانیه - محمدرضا ابوطالبی - شپینگ گوا
- ۲۷ بررسی تأثیر ترکیبی عملیات کیفی مذاب و روش سطح شیب دار بر مرفولوژی سیلیسیم در آلیاژ ۱۷٪ Si-Al
بهمن کروجی - کاوه قربانی
- ۴۱ بازدهی جریان پالسی در فرایند پوشش دهی نانوذرات طلا از محلول دی سیانورات پتاسیم پریسا وحدت خواه - سید خطیب الاسلام صدرنژاد
- ۵۴ تأثیر میزان کربنات سدیم و فعال سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت کاظم شیبانی تدرجی - محمد حسن عباسی - مرتضی شمعیان
- ۶۹ ساخت نانوبیوماده‌ی مرکب سه جزئی هیدروکسی آپاتیت، آلومینا و تیتانیا به روش تف جوشی و بررسی زیست فعالی و سمیت سلولی آن برای کاربردهای ارتوپدی محبوبه محمودی - پیمان محمودی هاشمی - رعنا ایمانی
- ۸۵ تهیه ی پوشش مناسب برای مقاومت سیم پیچی شده ی نیکل-کروم و بررسی گرانروی و کشش سطحی آن
مهدی محسنی - علیرضا میرحبیبی - حسین قصاعی
- ۹۷ اتصال اسفنج آلومینیمی به ورق آلومینیمی در سازه های ساندویچی آروین تقی زاده تبریزی - مازیار آزادبه
- ۱۰۵ ریزساختار و خواص مکانیکی یک فولاد پر کربن و کم آلیاژ فراوری شده با فرایند سرمایش سریع و بخش بندی
عبدالله شیرعلی - عباس هنربخش رئوف - سهیلا بزاز بتابی

سال ۲۶، شماره ۱

پاییز و زمستان، ۱۳۹۳



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

علمی-پژوهشی

سرمدیبر: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسوول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: ۱۴۸۴۲۳

هیأت تحریریه:

دکتر رسول آذری خسروشاهی	دانشیار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دکتر رضا باقری	استاد	دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر جعفر جوادپور	استاد	دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علی حائریان اردکانی	استاد	مشهد، مؤسسه آموزش عالی سجاد
دکتر محسن حداد سبزواری	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرجد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طوقی نژاد	دانشیار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر مهرداد کاشفی تربتی	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر علیرضا کیانی رشید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر محمد مزینانی	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جلیل وحدتی خاکی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

ویراستار متن: دکتر محمد مزینانی

مسوول دفتر نشریه: تکتیم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقه‌ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می‌شود. <http://www.srlst.com>

نشانی: مشهد - دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده مهندسی - دفتر نشریه - صندوق پستی: ۹۱۷۷۵-۱۱۱۱

تلفن: ۸۸۰۶۰۲۴ فاکس: ۸۷۶۳۳۰۱-۵۱۱ پست الکترونیکی: ejour@um.ac.ir وب سایت: <http://jm.um.ac.ir>

چاپ: مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مطالب

1	حسین فدائی - مهدی جاویدی	اکسایش الکترولیتی پلاسمایی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 و بررسی مقاومت به خوردگی و خصوصیات سطحی آن
13	حمیدرضا کریمی زارچی - منصور سلطانیه محمد رضا ابوطالبی - شپینگ گوا	بررسی ترمودینامیکی فرایند آلومینیم دهی تیتانیم خالص با استفاده از مخلوط پودری
27	بهمن کروجی - کاوه قربانی	بررسی تأثیر ترکیبی عملیات کیفی مذاب و روش سطح شیب دار بر مرفولوژی سیلیسیم در آلیاژ Al-17% Si
41	پریسا وحدت خواه - سید خطیب الاسلام صدرنژاد	بازدهی جریان پالسی در فرایند پوشش دهی نانو ذرات طلا از محلول دی سیانورات پتاسیم
53	کاظم شیبانی تدرجی - محمد حسن عباسی مرتضی شمعیان	تأثیر میزان کربنات سدیم و فعال سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت
69	محبوبه محمودی - پیمان محمودی هاشمی رعنا ایمانی	ساخت نانو بیومادهی مرکب سه جزئی هیدروکسی آپاتایت، آلومینا و تیتانیا به روش تفجوشی و بررسی زیست فعالی و سمیت سلولی آن برای کاربردهای ارتوپدی
85	مهدی محسنی - علیرضا میرحبیبی حسین قصاعی	تهیه پوشش مناسب برای مقاومت سیم پیچی شده نیکل-کروم و بررسی گرانروی و کشش سطحی آن
97	آروین تقی زاده تبریزی - مازیار آزادبه	اتصال اسفنج آلومینیمی به ورق آلومینیمی در سازه های ساندویچی
105	عبدال... شیرعلی - عباس هنربخش رئوف سهیلا بزاز بنایی	ریز ساختار و خواص مکانیکی یک فولاد پرکربن و کم آلیاژ فراوری شده با فرایند سرمایش سریع و بخش بندی

اکسایش الکترولیتی پلاسمایی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 و بررسی مقاومت به خوردگی و خصوصیات سطحی آن*

حسین فدائی^(۱)مهدی جاویدی^(۲)

چکیده

در این تحقیق، پوشش‌دهی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 به کمک روش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی بررسی شده است. الکترولیت مورد استفاده، محلولی قلیایی از افزودنی‌های سیلیکات، فسفات، هیدرواکسید پتاسیوم و گلیسرین بود و از منبع جریان DC با ولتاژ اعمالی پایین استفاده شد. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به کمک آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی آمپدانس الکتروشیمیایی، و مقاومت به سایش آن‌ها، به روش پین بر روی دیسک بررسی شد. افزون بر این، مورفولوژی سطح و مقطع عرضی لایه‌ی اکسیدی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شد. نتایج نشان دادند که پس از فرایند اکسایش الکترولیتی پلاسمایی، مقاومت به خوردگی و سایش آلیاژ بهبود می‌یابد.

واژه‌های کلیدی اکسایش الکترولیتی پلاسمایی، آلیاژ آلومینیم، محلول قلیایی، خوردگی.

Plasma Electrolytic Oxidation of 2024-T3 Aluminum Alloy and the Study of its Corrosion Resistance and Tribological Behavior

H. Fadaee

M. Javidi

Abstract

In this study, plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy was investigated. The electrolyte used in this investigation was an alkaline solution containing additives of silicate, phosphate, potassium hydroxide and glycerin. A conventional DC power source with a low applied voltage was employed. Corrosion resistance of the oxide layer was investigated by means of Tafel plots and electrochemical impedance spectrometry. Furthermore, the wear resistance was investigated by pin on disc method. The surface and cross-sectional morphology of the oxide layer was also investigated by scanning electron microscopy. The composition of the oxide layer was studied by XRD. The results showed that after plasma electrolytic oxidation, the corrosion and wear resistance of the alloy are improved.

Key Word Plasma electrolytic oxidation, Aluminum alloy, Alkaline solution, Corrosion.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۹/۲۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۴/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول: دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(۲) استادیار بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

مقدمه

اکسایش الکترولیتی پلاسمای (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) روشی نسبتاً جدید برای اصلاح سطحی می‌باشد (این روش، اکسایش ریزقوس، MAO، Micro-arc Oxidation نیز نامیده می‌شود). در این روش، توجه زیادی به ساخت پوشش‌های اکسیدی سرامیکی بر روی آلیاژهای سبک آلومینیم، تیتانیم و منیزیم شده است [1-6]. فرایند PEO، مقاومت به خوردگی و سایش آلیاژها را می‌تواند افزایش دهد [6,7]. افزون بر این، خواص متنوع دیگری از جمله مقاومت در برابر لغزش، حفاظت حرارتی، نوری و دی‌الکتریک را می‌تواند به دنبال داشته باشد [8,9].

صرف نظر از این که چه نوعی از الکترولیت و یا چه شیوه‌های کنترل متغیرهای الکتریکی (جریان ثابت یا ولتاژ ثابت) اعمال شوند، سازوکار اساسی تشکیل پوشش‌های PEO مشابه است. ابتدا، یک پوسته‌ی غیرفعال، طبیعی و نازک بر روی سطوح فلزی زیرلایه به وجود می‌آید که می‌تواند اثر حفاظتی خیلی محدودی را فراهم نماید. با افزایش ولتاژ اعمالی، مقدار زیادی حباب گاز در اطراف الکتروود تولید می‌شود که آندایزینگ و تشکیل یک پوسته‌ی عایق متخلخل با ساختار ستونی عمود بر زیرلایه را به دنبال دارد. وقتی که ولتاژ از حد معینی (ولتاژ شکست) بیش تر می‌شود، شکست دی‌الکتریک در برخی از نواحی پراکنده در طول پوسته‌ی عایق اتفاق می‌افتد و این، با پدیده‌ی تخلیه‌ی جرقه‌ای همراه است. در این حالت، تعداد زیادی از جرقه‌های سفید، یکنواخت و ریز در سطح نمونه تولید می‌شود که در نهایت، منجر به تشکیل تعداد زیادی از ریزحفرات یکنواخت می‌شود [10-14]. آلیاژهای آلومینیم، به دلیل داشتن خواص عالی مانند استحکام بالا، چگالی پایین، خواص غیرمغناطیسی و شکل‌پذیری مناسب، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع

هوایی، دریایی و غیره دارند. آلیاژهای سری ۲۰۰۰، به دلیل برخورداری از استحکام ویژه‌ی (نسبت استحکام به وزن) بالا، در صنایع هوایی و دریایی به میزان زیادی استفاده می‌شوند. متأسفانه، برخی از آلیاژهای آلومینیم، به خصوص انواع متداول 2024-T3 و 2024-T6، اغلب مستعد به خوردگی می‌باشند. این آلیاژها، در گروه آلیاژهای کار شده‌ی آلومینیم عملیات حرارتی پذیر قرار دارند که استحکام ویژه‌ی بالایی دارند. آلیاژهای کار شده‌ی آلومینیم عملیات حرارتی پذیر، مقاومت به خوردگی پایین‌تری نسبت به آلیاژهای کار شده‌ی آلومینیم که عملیات حرارتی ناپذیر هستند، دارند. مقاومت به خوردگی کم این آلیاژها، به حضور مقادیر نسبتاً زیادی از ترکیبات بین فلزی مربوط می‌شود که به صورت ذرات رسوب توزیع شده‌اند و ریزساختار غیریکنواختی تشکیل داده و به این ترتیب، مقاومت کلی آلیاژ را در برابر محیط‌های خورنده کاهش داده‌اند. ریزساختار غیریکنواخت می‌تواند منجر به ایجاد اثرات گالوانیک بین زمینه و رسوب‌ها شود. افزون بر این، ممکن است بین زمینه و ذرات بین فلزی اختلاف پتانسیل وجود داشته باشد که سبب تشکل جفت گالوانیک می‌شود. این سبب شود تا آلیاژها به خوردگی‌های موضعی مانند خوردگی حفره‌ای یا بین‌دانه‌ای حساسیت بیش‌تری پیدا کنند، به خصوص وقتی که هنگام گار در معرض محیط خورنده هم قرار داشته باشند [9].

آلیاژهای آلومینیم ممکن است خواص سطحی ضعیف دیگری به خصوص در شرایط لغزشی، داشته باشند. ظرفیت کم تحمل بار و مقاومت کم به خراش به دلیل سختی کم و تمایل به چسبندگی زیاد به دلیل انعطاف‌پذیری و واکنش‌پذیری نسبتاً زیاد، از جمله‌ی این خواص هستند. روش‌های پیشرفته‌ی مهندسی سطح برای بهبود خواص سطحی این آلیاژها ارائه شده‌اند [9].

عمل آماده‌سازی به‌صورت مکانیکی با استفاده از کاغذهای ساینده‌ی شماره‌ی ۸۰۰، ۴۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ انجام شد. پس از پولیش‌کاری شیمیایی، نمونه‌ها با آب مقطر و الکل شسته شدند و سپس، با دمنده‌ی هوا خشک شدند. از محلول آبی شامل $\text{Na}_2\text{SiO}_3: 30 \text{ g/l}$ ، $\text{KOH}: 15 \text{ g/l}$ ، $\text{Na}_3\text{PO}_4: 25 \text{ g/l}$ ، $\text{Glycerin}: 10 \text{ g/l}$ برای عملیات PEO استفاده شد. فرایند PEO، درون یک بشیر ۲ لیتری حاوی یک لیتر محلول برای مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. از یک ورق فولاد زنگ‌نزن به ابعاد $20 \times 30 \times 2 \text{ cm}$ به‌عنوان الکترود کاتد در اطراف الکترود آند استفاده شد. نمونه‌هایی از آلیاژ آلومینیم 2024-T3 به‌عنوان آند برای عملیات PEO، در محلول غوطه‌ور شدند. ولتاژ ۳۰۰ ولت به‌کمک منبع تغذیه‌ی DC اعمال شد. به‌ازای این ولتاژ ثابت، چگالی جریان از $13/25 \text{ A/dm}^2$ تا $3/75 \text{ A/dm}^2$ تغییر کرد. نمونه‌ها بعد از فرایند PEO، درون آب مقطر شسته و با هوای فشرده خشک شدند.

در این پژوهش، پوشش PEO بر روی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 درون الکترولیت بهینه ایجاد شد. الکترولیت مورد استفاده، از اجزای خیلی ارزان و فراوان تشکیل شده بود. از یک منبع تغذیه‌ی DC برای اعمال پوشش استفاده شد. ابتدا، بهینه‌سازی الکترولیت انجام شد و سپس، مقاومت به خوردگی و سایش پوشش بررسی شد. نوآوری این تحقیق، معرفی ترکیب جدیدی از الکترولیت (افزودن گلیسرین به‌عنوان ماده‌ی جدید در فرایند PEO)، پایین آوردن ولتاژ اعمالی و بهبود مقاومت به خوردگی و سایش بوده است. در این جهت، مقایسه‌ای از متغیرهای فرایند در آلیاژ ۲۰۲۴ بین نتایج این تحقیق و نتایج تحقیقات دیگر انجام شد و نتیجه در جدول (۱) گزارش شده است.

مواد و روش‌های انجام آزمون

الکترود مورد استفاده در این تحقیق، آلیاژ آلومینیم 2024-T3 با ترکیب ارائه شده در جدول (۲)، می‌باشد. نمونه‌هایی با ابعاد $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ تهیه شد و

جدول ۱ مقایسه‌ی متغیرهای فرایند در این تحقیق و برخی از تحقیقات دیگر

مرجع	نام	ترکیب الکترولیت	ولتاژ (V)	چگالی جریان (A/dm^2)	زمان (دقیقه)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
[15]	دو و همکاران	$\text{NaOH}, \text{Na}_2\text{SiO}_3$ and an organic agent	Pulsed, with CPV and TSFC modes	–	۴۰	< 25
[4]	ون و همکاران	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 9\text{H}_2\text{O}, (\text{NaPO}_3)_6, \text{Na}_2\text{WO}_4$	Pulsed, ۴۵۰	–	–	–
[3]	ون و همکاران	$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{NaOH}, (\text{NaPO}_3)_6, \text{Na}_2\text{WO}_4$	Pulsed, ۶۰۰	–	۱۰	–
[7]	گادجا و همکاران	Electrolyte 1(E1): water glass, NaOH	E1: AC	E1: ۲۰	$E_1: 30$	< 20
		Electrolyte 2(E2): water glass, $(\text{NaPO}_3)_{12-13}$, NaOH	E2: DC	$E_2: 8$	$E_2: 30$	$20 <$
[5]	وؤ و همکاران	sodium aluminate, Graphite	Pulsed	۱۰	۱۰	۳۰
تحقیق حاضر	فدائی و همکاران	$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Na}_3\text{PO}_4, \text{KOH}, \text{glycerin}$	DC, ۲۹۰	$3/75 - 13/25$	۱۰	۳۰

بحث و نتایج

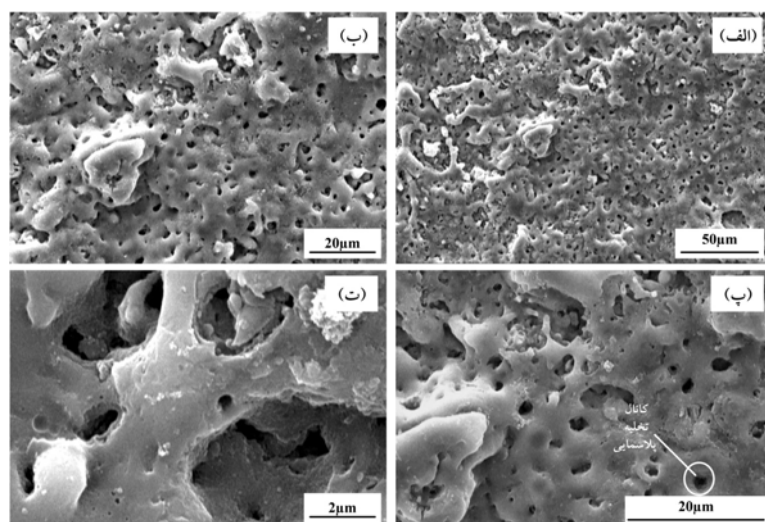
ریزساختار و مرفولوژی پوشش

شکل‌های (۱) و (۲)، به ترتیب تصویرهای SEM از سطح و مقطع عرضی پوشش PEO بر روی آلیاژ آلومینیوم 2024 را در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهند. این تصویرها، وجود کانال‌های تخلیه که به صورت لکه‌های دایره‌ای تاریک در تمام سطح توزیع شده‌اند را به وضوح نشان می‌دهند [16,17]. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در فرایند PEO تعداد زیادی از کانال‌های تخلیه‌ی پراکنده در نتیجه‌ی عدم پایداری ریزنواحی هنگام دسترسی به ولتاژ شکست، تولید می‌شوند. اثر فروپاشی الکترون تحریک شده باعث می‌شود. تا مواد پاشش در اطراف مرکز تخلیه به دلیل دمای زیاد و فشار بالا، در مدت زمان کمتر از 10^{-6} s به سرعت به درون کانال‌های تخلیه کشیده شوند و سبب ایجاد پوشش شوند. اجزای آنیونی مانند PO_4^{3-} و SiO_3^{2-} ، تحت یک نیروی میدان الکتریکی قوی از طریق الکتروفورسیس وارد کانال‌ها می‌شوند. در همان زمان، گذرگاه‌های تحت تأثیر دما و فشار زیاد به عناصر آلیاژی زیرلایه اجازه‌ی ذوب یا نفوذ به درون کانال‌ها را می‌دهند [9]. محصولات اکسیدی تحت خنک شدن سریع الکترولیت مجاور منجمد می‌شوند و ضخامت پوشش در ناحیه‌ی موضعی نزدیک به کانال‌های تخلیه افزایش می‌یابد. وقتی که کانال‌های تخلیه خنک می‌شدند، محصولات واکنش در دیواره‌های کانال نزدیک به کانال‌های تخلیه رسوب می‌کنند. در نهایت، گازهای تولید شده تحریک می‌شوند تا پس از آن به سمت بیرون از کانال‌های تخلیه فرار کنند و به این ترتیب، حفره‌های بسته شبیه به کوه آتش‌فشان تولید می‌شوند [16,17]. افزون بر این، تصویر مقطع عرضی در شکل (۲) ضخامت لایه‌ی اکسیدی را در حدود $10 \mu m$ نشان می‌دهد.

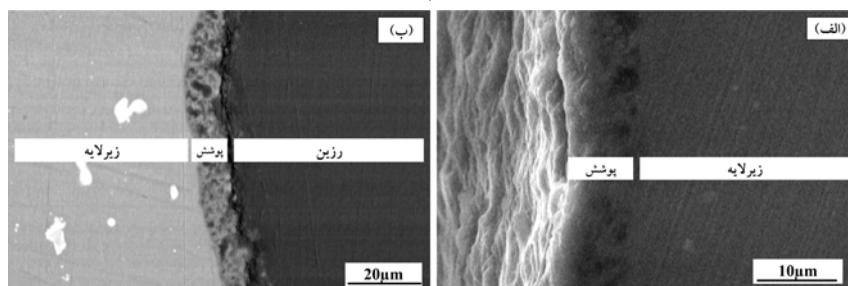
جدول ۲ ترکیب شیمیایی آلیاژ T3-2024 (درصد وزنی)

Al	زمینه
Cu	۴/۴۵
Mg	۱/۵۷
Si	۰/۰۶
Fe	۰/۱۷
Zn	۰/۱۶
Mn	۰/۵۶
بقیه	۰/۰۴

فازهای مربوط به لایه‌های اکسیدی به وسیله‌ی پراش سنج پرتوی X مدل Bruker Advance D8 به کمک الکتروود هدف از نوع مس بررسی شدند. ریزساختار و مرفولوژی سطحی نمونه‌های فرایند PEO، به کمک میکروسکپ الکترونی روبشی (Cambridge Stereoscan S360) بررسی شدند. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها در محلول 3.5 wt.% NaCl به کمک دستگاه پتانسیواستات (Metrohm μ AutoLab III) در دمای اتاق بررسی شد. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها به مدت ۳۶ ساعت در محلول غوطه‌ور شدند. از الکتروود نقره-کلرید نقره به عنوان الکتروود مرجع و از میله‌ی پلاتینی به عنوان الکتروود محاسبه‌گر استفاده شد. در آزمون برون‌یابی تافل که در محدوده‌ی $\pm 200 \text{ mV}$ نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد، پتانسیل شروع، پایانی و نرخ روبش برای نمونه‌ی پوشش داده شده، به ترتیب -0.382 V ، -0.782 V و 0.005 V/s و برای نمونه‌ی بدون پوشش، به ترتیب -0.902 V ، -0.502 V و 0.005 V/s انتخاب شد. افزون بر این، اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی به کمک آمپدانس الکتروشیمیایی در گستره‌ی فرکانس 0.01 Hz تا 100 kHz و دامنه‌ی موج ولتاژ سینوسی 10 mV انجام شد. آزمون سایش به وسیله‌ی دستگاه پین بر روی دیسک با پین‌های استاندارد به قطر 5 mm و به طول 50 mm از جنس فولاد SAE52100 انجام شد. بار عمودی 2 N ، سرعت خطی پین 0.04 m/s و فاصله‌ی لغزش برابر با 100 m انتخاب شد.



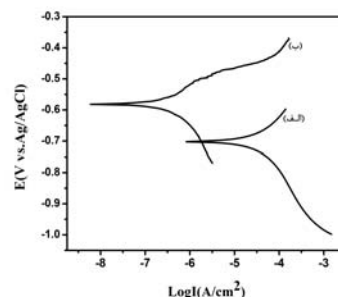
شکل ۱ تصویرهای SEM از سطح پوشش PEO بر روی زیرلایه آلومینیم 2024-T3 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف؛
الف) ۵۰۰X، ب) ۱۰۰۰X، پ) ۲۰۰۰X و ت) ۱۰۰۰۰X



شکل ۲ تصویر SEM از مقطع عرضی پوشش PEO بر روی زیرلایه آلومینیم 2024-T3

رفتار خوردگی پوشش PEO

به منظور ارزیابی مقاومت به خوردگی نمونه‌های اکسید شده به روش PEO، از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) درون محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم استفاده شد. نتایج به دست آمده در ادامه ارائه شده‌اند.



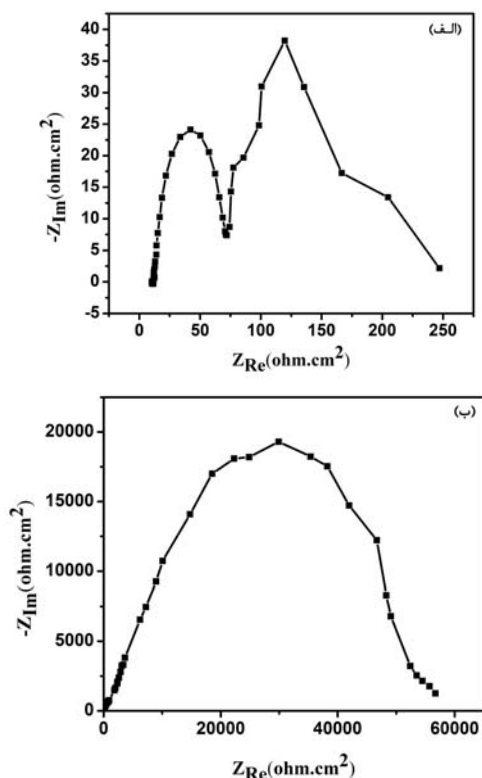
شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب).

پلاریزاسیون تافل. شکل (۳)، نمودارهای پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌ی اکسید شده به روش PEO را نشان می‌دهد. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (I_{corr})، نرخ خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، با استفاده از نمودارها و به کمک نرم‌افزار مربوطه (General Purpose Electrochemical System) تعیین شدند (جدول ۳). لازم به ذکر است که مقاومت پلاریزاسیون (R_p) بر اساس رفتار پلاریزه‌ی خطی در نزدیکی پتانسیل مدار باز (OCP) و با استفاده از رابطه‌ی استرن-گری [8]، به شکل زیر محاسبه شد. نتایج در جدول (۳) گزارش شده‌اند.

$$R_p = \beta_a \beta_c / 2.3(\beta_a + \beta_c) I_{corr} \quad (1)$$

می‌باشد که بیان‌گر آن است که با اعمال پوشش PEO، چگالی جریان خوردگی زیرلایه‌ی بدون پوشش حدود ۱۶۰ برابر کم‌تر شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده در آزمون پلاریزاسیون و ذکر این نکته که نمونه‌ها به‌مدت زمان ۳۶ ساعت قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون در محلول کلرید سدیم غوطه‌ور شده‌اند، می‌توان نتیجه گرفت که پوشش ایجاد شده به‌کمک فرایند PEO در این تحقیق با توجه به‌مدت زمان غوطه‌وری، مقاومت بهتری در برابر محیط خورنده داشته است.

بررسی آمپدانس الکتروشیمیایی. شکل‌های (۴) و (۵) به‌ترتیب نمودارهای نای‌کوئیس و بویید برای نمونه‌های با و بدون پوشش PEO را در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بعد از غوطه‌وری به‌مدت زمان ۳۶ ساعت نشان می‌دهند.



شکل ۴ نمودارهای نای‌کوئیس برای نمونه‌ی بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)

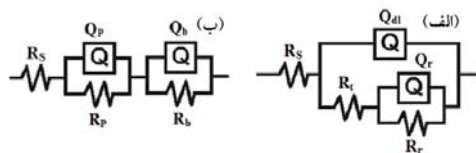
در رابطه‌ی β_a ، β_c به‌ترتیب شیب خطوط آندی و کاتدی در نمودار تافل می‌باشند.

جدول ۳ متغیرهای تافل محاسبه شده برای نمونه‌های با پوشش و بدون پوشش PEO

بدون پوشش PEO	با پوشش PEO	
-۰/۷۰۲	-۰/۵۸۲	E_{corr} (V vs. Ag-AgCl)
۳/۲۶۸E-۵	۲/۰۸۸E-۷	I_{corr} (A/cm ²)
۴/۰۳۸E+۲	۱/۷۴۲E+۴	R_p (Ω.cm ²)
۳/۸۲۵E-۱	۲/۲۶۷E-۳	Corrosion Rate(mm/year)

این داده‌ها نشان می‌دهند که با اعمال پوشش PEO بر روی آلیاژ آلومینیوم 2024-T3، مقاومت به خوردگی در محلول آبی ۳/۵ درصد کلرید سدیم در حدود چهل برابر افزایش می‌یابد. در مقایسه با آلیاژ آلومینیوم بدون پوشش، نمونه‌های با پوشش PEO پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و چگالی جریان خوردگی پایین‌تر و مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان داده است. ونگ و همکاران [4]، خوردگی پوشش‌های PEO اعمال شده بر روی آلیاژ آلومینیوم 2024 را بررسی کرده‌اند. نتایج پلاریزاسیون تافل حاصل از تحقیق آن‌ها نشان می‌دهند که چگالی جریان خوردگی آلیاژ پوشش‌دار، ۱۰۰ برابر کم‌تر از آلیاژ بدون پوشش بوده است [4]. راج و همکارش [8]، تشکیل پوشش‌های نانوماده‌ی مرکب سرامیکی از نوع آلومینا بر روی آلومینیوم به‌منظور افزایش مقاومت به خوردگی بدون غوطه‌وری را بررسی کرده‌اند. نتایج تحقیق آن‌ها نیز نشان می‌دهند که با اعمال پوشش، پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد. مقدار I_{corr} در تحقیق آن‌ها، در محدوده‌ی $۵/۲۶۹ \times 10^{-8}$ A/cm² تا $۱/۹۷۰ \times 10^{-6}$ A/cm² برای نمونه‌ی پوشش‌دار و $۶/۳۵۳ \times 10^{-6}$ A/cm² برای حالت بدون پوشش بوده است [8]. در تحقیق حاضر، میزان I_{corr} برای نمونه‌ی با پوشش PEO و بدون آن، به‌ترتیب برابر با $۲/۰۸۸ \times 10^{-۷}$ A/cm² و $۳/۲۶۸ \times 10^{-۵}$ A/cm²

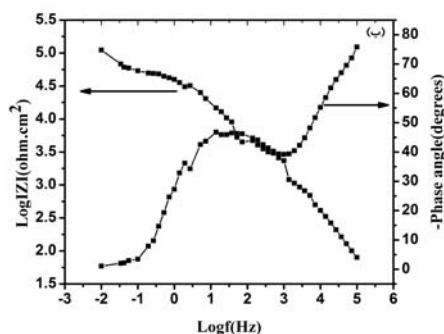
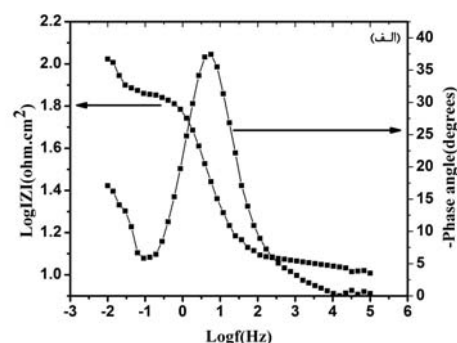
سطح مربوط می‌شود و برای در نظر گرفتن رفتار غیرایده‌آل خازن ایده‌آل به کار می‌رود.



شکل ۶ مدار معادل EIS برای نمونه‌ی بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)

در این مدار معادل، R_s مقاومت محلول، Q_{dl} ظرفیت لایه‌ی دوگانه و R_t مقاومت انتقال بار لایه‌ی دوگانه بین آلیاژ و محلول، R_p مقاومت پوشش متخلخل خارجی، Q_p ظرفیت خازنی پوشش متخلخل خارجی، Q_b ظرفیت خازنی پوشش متراکم داخلی، R_b مقاومت پوشش متراکم داخلی و Q_r و R_r (در شکل الف)، به ترتیب ظرفیت خازنی و مقاومت خوردگی بین آلیاژ و محیط خورنده می‌باشد.

دو ثابت زمانی در نمودار بوید برای نمونه‌ی با پوشش PEO در شکل (۵-ب) وجود دارد. ثابت اول، ثابت زمانی است که در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود و به ظرفیت Q_p و مقاومت R_p (پوشش متخلخل خارجی) مربوط است، در حالی که ثابت زمانی دوم که در فرکانس‌های متوسط ظاهر می‌شود، با ظرفیت Q_b و مقاومت انتقال بار R_b مربوط به پوشش متراکم داخلی ارتباط دارد. با توجه به این که در این شکل دو ثابت زمانی مشاهده می‌شود و ثابت زمانی سوم مربوط به غوطه‌وری به مدت ۳۶ ساعت، محیط خورنده به فصل مشترک زیرلایه با پوشش متراکم داخلی نفوذ نکرده است. این امر بیان‌گر مقاومت مطلوب پوشش متراکم داخلی در برابر نفوذ محیط خورنده است. بنابراین، می‌توان گفت که با اعمال پوشش اکسیدی، مقاومت به خوردگی آلیاژ به نحو چشم‌گیری بهبود یافته است. به‌طور مشابه، نمودارهای نایکوئیست و بوید برای نمونه‌ی بدون پوشش، به ترتیب در شکل‌های (۴-الف) و (۵-الف) نشان داده شده‌اند. دو ثابت زمانی در



شکل ۵ نمودارهای بوید برای نمونه‌ی

بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)

با در نظر گرفتن نمودارهای EIS و مرفولوژی خاص نمونه‌ی با پوشش PEO (شکل ۱) و نمونه‌ی بدون پوشش، مدار معادل EIS برای نمونه‌ی با پوشش PEO و نمونه‌ی بدون پوشش، در شکل (۶) نشان داده شده است. به دلیل ناهمگونی‌های لایه‌های متخلخل و متراکم برای نمونه‌ی پوشش‌دار و ناهمگونی‌های سطح نمونه‌ی بدون پوشش، واکنش‌های الکتروشیمیایی این لایه‌ها با تعریف عنصر فاز ثابت (CPE) که در این جا به اختصار با Q نشان داده شده است، بهتر شبیه‌سازی می‌شود. رابطه‌ی آمپدانس مربوط به Q به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Y_0(j\omega)^n)} \quad (2)$$

عامل Y_0 ، مقدار عددی آدمیتانس است که مقدار آن برابر با عکس مقدار آمپدانس می‌باشد. n عامل پراکندگی فرکانس می‌باشد که از ۰ تا ۱ تغییر می‌کند. این کمیت به عوامل زیادی از جمله میزان خشونت

جدول ۴ داده‌های الکتروشیمیایی به دست آمده از آزمون EIS برای نمونه‌ی پوشش دار و بدون پوشش

پوشش دار		بدون پوشش	
۱۹	R_s ($\Omega.cm^2$)	۱۱/۴۷	R_s ($\Omega.cm^2$)
۵۳۸۰۰	R_b ($\Omega.cm^2$)	۷۲/۸	R_{dl} ($\Omega.cm^2$)
۴/۵۴۷E-۷	Q_b ($F.cm^2$)	۰/۰۰۱۳	Q_{dl} ($F.cm^2$)
۳۸۹۰	R_p ($\Omega.cm^2$)	۶۴/۷	R_r ($\Omega.cm^2$)
۱/۱۱۶E-۶	Q_p ($F.cm^2$)	۰/۲۸۶۷	Q_r ($F.cm^2$)

آزمون XRD

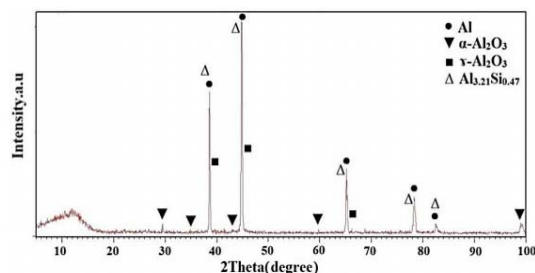
شکل (۷)، الگوی پراش پرتوی X برای نمونه‌ی پوشش داده شده را نشان می‌دهد. به دلیل این که پوشش متخلخل است و به اندازه‌ی کافی ضخیم نیست، پرتوهای X به آسانی در آن نفوذ کرده است [18,19]، و به این ترتیب، پیک‌های پراش مربوط به زیرلایه‌ی آلیاژ آلومینیوم به روشنی در الگوی XRD نمایان شده‌اند. طیف‌های XRD نشان می‌دهند که پوشش اساساً از فازهای Al_2O_3 (α و γ)، SiO_2 و فاز بی‌شکل تشکیل شده است.

آزمون سایش

نتایج مربوط به آزمون سایش برای نمونه‌های با و بدون پوشش PEO به صورت نمودارهای ضریب سایش بر حسب فاصله‌ی لغزش، در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. نتایج بیانگر آن هستند که مقدار متوسط ضریب سایش برای نمونه‌ی پوشش دار برابر با ۰/۱ و برای نمونه‌ی بدون پوشش برابر با ۰/۵ می‌باشد. این نشان می‌دهد که نمونه‌ی پوشش دار مقاومت به سایش بالاتری دارد. ونگ و همکاران [20]، تأثیرات فلورید بر ساختار و خواص پوشش اکسایش ریزقوس بر روی آلیاژ آلومینیوم را بررسی کرده‌اند. نتایج حاصل از آزمون سایش در تحقیق آن‌ها، مقدار متوسطی برابر با ۰/۱۹ را

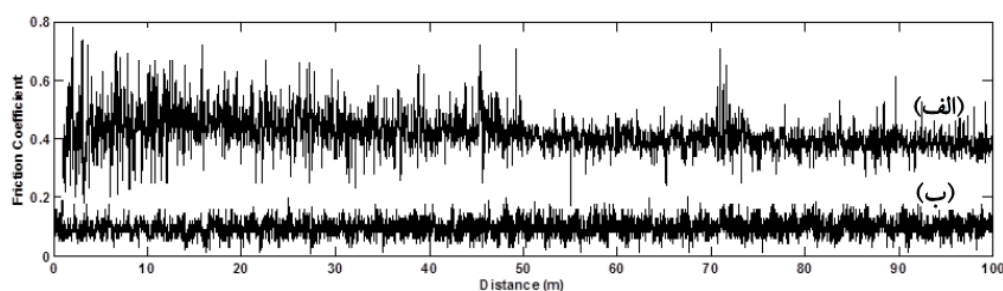
نمودار بوید در شکل (۵-الف) مشاهده می‌شود. دو کمان ظرفیت در نمودار نای کوئیسست متناظر در شکل (۵-الف) دیده می‌شود. کمان اول که در فرکانس‌های متوسط ظاهر می‌شود، به ظرفیت لایه‌ی دوگانه (Q_{dl}) و مقاومت انتقال بار (R_t) لایه‌ی دوگانه بین آلیاژ و محلول مربوط می‌شود، در حالی که کمان دوم که در فرکانس‌های پایین ظاهر می‌شود، به واکنش خوردگی بین آلیاژ و محیط خورنده مربوط می‌شود که ظرفیت (Q_r) و مقاومت (R_r) را نتیجه می‌دهد. داده‌های حاصل از نتایج EIS برای نمونه‌های با و بدون پوشش PEO در جدول (۴) نشان داده شده‌اند. با توجه به جدول، پوشش‌های مترام داخلی و متخلخل خارجی نسبت به زیرلایه بدون پوشش مقدار مقاومت (R) بالاتری را نشان می‌دهند. به طوری که این امر بیانگر مقاومت بالاتر نمونه پوشش دار نسبت به زیرلایه بدون پوشش در برابر خوردگی می‌باشد. بعلاوه هر دوی پوشش مترام داخلی و متخلخل خارجی ظرفیت خازنی (Q) به مراتب پایین تری دارند که این امر نیز بیانگر مقاومت بالاتر نمونه پوشش دار در برابر خوردگی می‌باشد. برای توجیه مقدار پایین ظرفیت خازنی در افزایش مقاومت به خوردگی می‌توان گفت که هرچه مقدار ظرفیت خازن کمتر باشد، با مصرف جریان کمتر شارژ شده و از مدار خارج می‌شود. با خارج شدن خازن از مدار دیگر جریان برقرار نیست. زیرا با شارژ شدن خازن، جریان از آن عبور نمی‌کند و مدار قطع می‌شود. لایه اکسیدی مترام بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خازن پس از شارژ شدن کامل، با خارج شدن از مدار، مدار الکتریکی را قطع کرده و در نتیجه، نرخ خوردگی آلیاژ را کاهش می‌دهد. با مشاهده‌ی نمودارهای EIS و داده‌های به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت به خوردگی نمونه‌ی با پوشش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی بهتر از نمونه‌ی بدون پوشش می‌باشد. این نتایج تأیید کننده نتایج آزمون پلاریزاسیون می‌باشند.

و تنها در نواحی اندکی از سطح دیده می‌شوند. خطوط موازی مربوط به سازوکار چسبنده مشاهده نمی‌شوند که این، بیان‌گر سایش نرم و حاکم بودن سایش خراشان به‌عنوان سازوکار اصلی سایش می‌باشد [9].

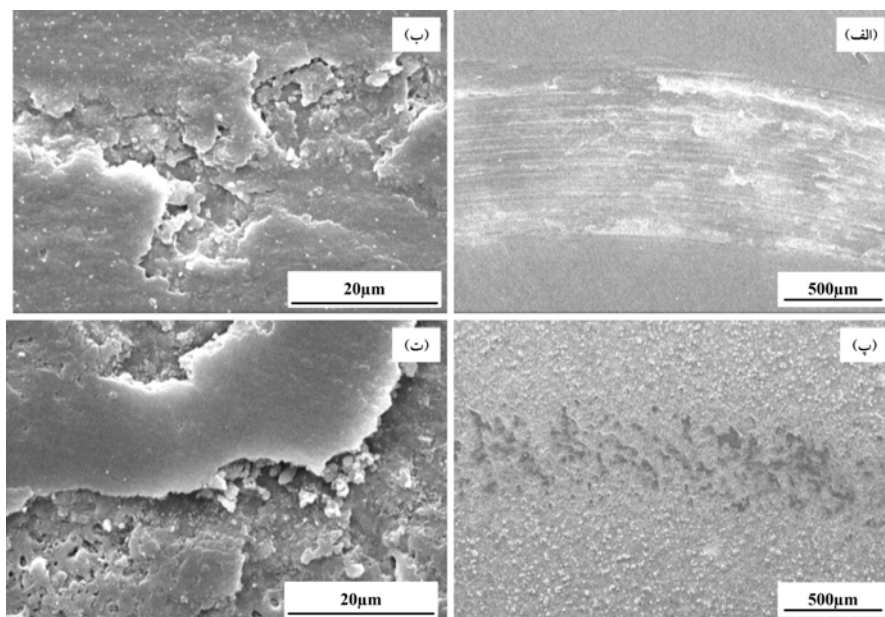


شکل ۷ الگوی پراش پرتوی X مربوط به آلیاژ آلومینیم 2024-T3 با پوشش PEO

نشان می‌دهد. این مقدار از مقدار به‌دست آمده در این تحقیق بزرگ‌تر است. شکل (۹)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از سطوح سایش برای نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش در بزرگ‌نمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان آسیب ایجاد شده در نمونه‌ی بدون پوشش بیش از نمونه‌ی پوشش‌دار است. در تصویر با بزرگ‌نمایی پایین مربوط به سطح ساییده شده‌ی نمونه‌ی بدون پوشش، چند خط موازی در جهت لغزش مشاهده می‌شود. در بزرگ‌نمایی بالا، کندگی‌های متعدد مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی عمل‌کرد هر دو سازوکار چسبنده (adhesive) و خراشان (abrasive) برای نمونه‌ی بدون پوشش است. از طرف دیگر، برای نمونه‌ی پوشش‌دار، میزان سایش سطح پوشش ناچیز است، اثرات سایش پیوسته نیستند



شکل ۸ نمودارهای ضریب سایش بر حسب فاصله‌ی لغزش برای نمونه‌های بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)



شکل ۹ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از سطح سایش در: الف و ب) نمونه بدون پوشش، پ و ت) نمونه پوشش‌دار

نتیجه گیری

در این تحقیق، پوشش PEO با ضخامت حدود ۱۰ میکرومتر در یک الکترولیت با مواد خیلی ارزان بر روی سطح آلایژ آلومینیوم 2024-T3 ایجاد شد. پوشش که اکثراً از $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و میزان اندکی از فاز بی شکل تشکیل شده بود، متراکم، یکنواخت و بدون ترک بود و ریزحفره های زیادی در سطح آن مشاهده شد.

۱- نتایج به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی آمپدانس الکتروشیمیایی، بیان گر

افزایش مقاومت به خوردگی نمونه ی پوشش دار

در مقایسه با نمونه ی بدون پوشش بود.

۲- با مقایسه ی مقادیر ضریب سایش و سطوح سایش

برای نمونه های پوشش دار و بدون پوشش، می

توان پی برد که نمونه ی با پوشش PEO در

مقایسه با نمونه ی بدون پوشش، مقاومت به

سایش بهتری دارد.

مراجع

1. Wei, C.B., Tian, X.B., Yang, S.Q., Wang, X.B., Ricky, K.Y. F. and Paul, K.C., "Anode current effects in plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 5021–5024, (2007).
2. Yerokhina, A.L., Nieb, X., Leylandb, A., Matthews, A. and Dowey, S.J., "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, pp. 73–93, (1999).
3. Wen, L., Wang, Y.M., Liu, Y., Zhou, Y. Guo, L.X. Ouyang, J.H. and Jia, D.C., "EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 618-623, (2011).
4. Wen, L., Wang, Y., Zhou, Y., Ouyang, J.H., Guo, L. and Dechangia, J., "Corrosion evaluation of microarc oxidation coatings formed on 2024 Aluminium alloy", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 2687–2696, (2010).
5. Wu, X., Qin, W., Guo, Y. and Xie, Z., "Self-lubricative coating grown by micro-plasma oxidation on aluminum alloys in the solution of aluminate–graphite", *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 6395–6399, (2008).
6. Wang, K., Byeon, S.S. and Koo, B.H., "Nitrogen inducing effect on preparation of AlON–Al₂O₃ coatings on Al6061 alloy by electrolytic plasma processing", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp.S11–S14, (2010).
7. Godja, N., Kiss, N., Locker, Ch., Schindel, A., Gavrilovic, A., Wosik, J., Mann, R., Wendrinsky, J., Merstallinger, A. and Nauer, G.E., "Preparation and characterization of spark-anodized Al-alloys: Physical, chemical and tribological properties", *Tribology International*, Vol. 43, pp.1253–1261, (2010).

-
8. Raj, V. and Mubarak Ali, M., "Formation of ceramic alumina nanocomposite coatings on aluminium for enhanced corrosion resistance", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp. 5341–5352, (2009).
 9. Dong, H., "Surface Engineering of Light Alloys: Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys", Woodhead Publishing in materials. illustrated ed., Taylor & Francis, (2010).
 10. Gu, W.Ch. Lv, G.H., Chen, H., Chen, G.L., Feng, W.R. and Yang, S.Z., "Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy", *Materials Science and Engineering*, Vol. A 447, pp. 158–162, (2007).
 11. Lv, G., Gu, W., Chen, H., Feng, W., Khosa, M.L., Li, L., Niu, E., Zhang, G. and Yang, S.Z., "Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte", *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 2947–2952, (2006) .
 12. Dunleavy, C.S., Golosnoy, I.O., Curran, J.A. and Clyne, T.W. "Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203, pp. 3410–3419, (2009).
 13. Sundararajan, G. and Krishna, L.R. "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, pp. 269–277, (2003).
 14. Stojadinovic, S., Vasilic, R., Belca, I., Petkovic, M., Kasalica, B., edic, Z. and Zekovic, L., "Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3258–3265, (2010).
 15. Du, K., Gou, X., Gou, Q., Wang, F. and Tian, Y., "A monolayer PEO coating on 2024Al alloy by transient self-feedback control mode", *Materials Letters*, Vol. 91, pp. 45–49, (2013).
 16. Duan, H., Yan, Ch. and Wang, F., "effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 3785–3793, (2007).
 17. Curran, J.A. and Clyne, T.W., "Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 199, pp. 168–176, (2005).
 18. Wang, K., Koo, B.H., Lee, C.G., Kim, Y.J., Lee, S.H. and Byon, E., "Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation", *Trans Nonferrous Met . Soc. China*, Vol. 19, pp. 866-870, (2009).
 19. Oh, Y.J., Mun, J. and H.Kim, J., "Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al₂O₃ coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 141–148, (2009) .
-

20. Wang, Z., Wu, L., Caib, W., Shan, A. and Jiang, Z., "Effects of fluoride on the structure and properties of microarc oxidation coating on aluminium alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, pp. 188–193, (2010).
-

بررسی ترمودینامیکی فرایند آلومینیم‌دهی تیتانیم خالص با استفاده از مخلوط پودری*

حمیدرضا کریمی زارچی^(۱) منصور سلطانیه^(۲) محمدرضا ابوطالبی^(۳) شیپینگ گوا^(۴)

چکیده

در این تحقیق، از مخلوط پودری آلومینیم‌دهی حاوی یکی از دو ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NaF و NH_4Cl برای آلومینیم‌دهی نمونه‌های تیتانیمی خالص استفاده شد. نتایج نشان دادند که به‌ترتیب لایه‌هایی از جنس TiAl_3 ، TiAl_2 ، $\gamma\text{-TiAl}$ و $\alpha\text{-Ti}_3\text{Al}$ و محلول جامد آلفا بر روی این نمونه‌ها در هر دو حالت تشکیل می‌شود، اما میزان افزایش وزن نمونه‌ها و ضخامت لایه‌ی TiAl_3 به‌هنگام استفاده از ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NH_4Cl بیش‌تر از حالتی بود که از NaF استفاده شد. استفاده از یک مدل ترمودینامیکی نشان داد که فشارهای جزئی گازهای حاوی آلومینیم در حالتی که از NH_4Cl استفاده شد، بیش‌تر بود. بنابراین، نتایج مشاهدات فوق‌الذکر توجیه شد.

واژه‌های کلیدی آلومیناید تیتانیم، آلومینیم‌دهی پودری، مدل ترمودینامیکی، واکنش‌های آلومینیم‌دهی،

Thermodynamic Investigation of Pack Aluminizing Process of Pure Titanium

H. R. Karimi Zarchi M. Soltanieh M. R. Aboutalebi Xiping Guo

Abstract

In this research, aluminizing packs containing NaF and NH_4Cl activators were used for aluminizing of pure titanium samples at 1100°C . The results showed that the layers of TiAl_3 , TiAl_2 , $\gamma\text{-TiAl}$, $\alpha\text{-Ti}_3\text{Al}$, and $\alpha\text{-solid solution}$ are formed on titanium samples in both cases. However, the weight gain and the thickness of TiAl_3 layer in treated samples with NH_4Cl activator are greater than those when NaF activator is used. Using a thermodynamic model showed that the partial pressures of aluminum-containing gases when NH_4Cl is used are much greater and accordingly, the experimental results were justified.

Key Word Titanium Aluminide, Pack aluminizing, Thermodynamic model, Aluminizing reactions.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۴/۱۰ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۳/۱۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۴) استاد، آزمایشگاه فرایندهای انجماد، دانشگاه پلی‌تکنیک شمال غرب چین، شیآن، چین

مقدمه

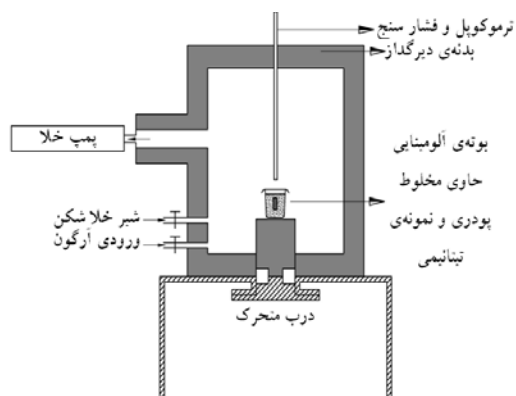
در طول چند دهه‌ی اخیر، تیتانیم و آلیاژهای آن ($T_{\text{Melting}}^{\text{Ti}} = 1670^\circ\text{C}$) به عنوان جای‌گزین برای آلیاژهای نیکل ($T_{\text{Melting}}^{\text{Ni}} = 1455^\circ\text{C}$) مطرح شده‌اند، چرا که علاوه بر دمای ذوب بالاتر، به اندازه‌ی تقریبی ۴۵ درصد وزنی سبک‌تر از آلیاژهای نیکل می‌باشند [1,2]. با این وجود، به دلیل تشکیل لایه‌ی شکننده‌ی اکسید تیتانیم در دماهای بالاتر از 600°C ، مقاومت به اکسایش این آلیاژها از مقاومت به اکسایش نیکل و آلیاژهای آن کم‌تر است [3-5]. به همین دلیل، فرایند آلومینیم دهی با استفاده از مخلوط پودری شامل ماده‌ی پرکننده (Al_2O_3)، ماده‌ی آلومینیم ده (پودر Al) و ماده‌ی فعال کننده (NaF و یا NH_4Cl)، یکی از روش‌هایی است که امروزه برای بهبود مقاومت به اکسایش و خوردگی سطح آن‌ها به کار رفته است [3,6-8]. استفاده از این فرایند در محدوده دمایی $800-1200^\circ\text{C}$ موجب تشکیل لایه‌های غنی از آلومینیم در سطح تیتانیم می‌شود. اگر این لایه در معرض محیط اکسیدان و خورنده قرار گیرد، لایه‌ای از اکسید آلومینیم به جای اکسید تیتانیم بر روی سطح آن‌ها تشکیل می‌شود. اول آن‌که این لایه نرم‌تر است و چسبندگی بهتری به سطح دارد و دوم آن‌که از نفوذ بیش‌تر اکسیژن و پیش‌روی پدیده‌ی اکسایش در نمونه‌ها جلوگیری می‌کند [9].

افزون بر پوشش دهی، از این فرایند برای سنتز اسفنج‌هایی از جنس ترکیب‌های بین فلزی نیکل-آلومینیم با استفاده از پیش‌اسفنج‌های نیکل هم استفاده شده است [10-12].

در فرایند آلومینیم دهی مخلوط پودری، ابتدا تمام و یا بخشی از ماده‌ی فعال کننده به حالت گاز در می‌آید و سپس، با آلومینیم موجود درون مخلوط پودری واکنش می‌کند و هالیدهای فرار آلومینیم را تشکیل می‌دهد. این هالیدها، عامل عمده‌ای در انتقال آلومینیم به سطح قطعه (نمونه‌ی عادی یا اسفنج) می‌باشند [13,14]. لیواین و گاوس [13]، اولین محققانی هستند که با بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی این فرایند، به

تبیین واکنش‌هایی که در عملیات آلومینیم دهی پودری آلیاژ نیکل IN-100 اتفاق می‌افتند، پرداخته‌اند. این محققان ثابت کرده‌اند که انتقال و نفوذ گازهای مربوط به هالیدهای آلومینیم درون مخلوط پودری حاوی پودر آلومینیم خالص و مواد فعال کننده‌ی مختلف NaX (X می‌تواند F ، Cl ، Br و یا I باشد)، سینتیک افزایش وزن نمونه‌ها در این فرایند را کنترل می‌کنند. پس از آن، سیگل و همکاران با بررسی دقیق‌تر واکنش‌هایی که درون سیستم آلومینیم دهی مخلوط پودری نیکل خالص [15,16]، و آلیاژهای Ni-Cr [17]، با استفاده از دو ماده‌ی فعال کننده‌ی AlF_3 و NaF اتفاق می‌افتد، مدل سینتیکی لیواین و گاوس را بهبود دادند و ثابت کردند که فشارهای جزئی هالیدهای آلومینیم نقش اصلی را در تعیین میزان آلومینیم منتقل شده به سطح نمونه‌ها دارند. افزون بر این، سیگل و کنداسامی [18,19]، با تحلیل ترمودینامیکی واکنش‌هایی که در فرایند آلومینیم دهی نیکل خالص با استفاده از ۴ درصد وزنی پودر آلومینیم و ماده‌ی فعال کننده‌ی AlF_3 رخ می‌دهند، نشان داده‌اند که فشارهای جزئی گازهای مختلف درون مجموعه به شدت به مقدار ماده‌ی فعال کننده‌ی AlF_3 وابسته است، به طوری که اگر این ماده به اندازه‌ی کافی درون مخلوط پودری وجود داشته باشد، فاز متراکم شده‌ی آن درون مجموعه پایدار می‌شود و به این ترتیب، فشارهای جزئی مستقل از مقدار آن می‌شوند. افزون بر این، نسیری و وندرباکل [20,21]، ترمودینامیک فرایند آلومینیم دهی آهن خالص و چند نوع از فولاد را با استفاده از ماده‌ی فعال کننده‌ی NH_4Cl بررسی کرده‌اند. آن‌ها با محاسبه‌ی فشارهای گازی، تلاش کرده‌اند تا سینتیک افزایش وزن نمونه‌ها را با استفاده از این فشارهای جزئی تعیین نمایند. کانگ و رپ [22,23]، هم با در نظر قرار دادن ترمودینامیک فرایند آلومینیم دهی مخلوط پودری آهن خالص با استفاده از ماده‌ی فعال کننده‌ی NaCl درون محیط‌های گاز آرگون و مخلوط گازی آرگون همراه با ۵ درصد گاز هیدروژن در دمای 900°C ، تأثیر گاز هیدروژن در این فرایند را بررسی کرده‌اند.

طرح‌واره‌ای از مجموعه‌ای که برای آلومینیم‌دهی استفاده شد، در شکل (۱) نشان داده شده است. مخلوط پودری و نمونه‌های تیتانیومی پس از آماده‌سازی، درون بوتله‌ی آلومینایی جاسازی شدند و در آن با استفاده از سیمان آلومینایی بسته شد. سپس، بوتله درون کوره قرار داده شد. به‌منظور فراهم کردن یک محیط خنثی برای جلوگیری از اکسایش نمونه‌ها و مخلوط پودری، ابتدا محیط کوره تا فشار 3×10^{-2} Pa با استفاده از دو پمپ مکانیکی دورانی و نفوذی روغنی از هوا تخلیه شد و پس از آن، کوره روشن شد. بخش گرمادهی کوره برای هر آزمون به‌گونه‌ای تنظیم شد تا دمای کوره در مدت زمان یک ساعت به دمای مورد نظر (1100°C) برسد. پس از آن، زمان در نظر گرفته شده برای هر آزمون (۰ تا ۳ ساعت) ثبت شد. افزون بر این، به‌منظور کاهش اثر خوردگی گازهای هالیدی بر دیواره و المنت‌های کوره، مقداری گاز آرگون نوع ۶ در مرحله‌ی پیش‌گرمایش و قبل از فعال شدن ماده‌ی فعال‌کننده به درون کوره تزریق شد، به‌گونه‌ای که فشار آن به 0.19 اتمسفر رسید. این عمل برای انجام آزمایش با مواد فعال‌کننده‌ی NaF و NH_4Cl به‌ترتیب در دماهای 400°C و 350°C انجام شد. با توجه به این‌که آرگون گازی خنثی است و در هیچ‌یک از واکنش‌ها در عملیات آلومینیم‌دهی دخالتی ندارد، بر فشارهای جزئی اجزای گازی تأثیری نداشت و تنها موجب افزایش فشار کل مجموعه شد.



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از مجموعه‌ی استفاده شده برای آلومینیم‌دهی نمونه‌های تیتانیومی

با بررسی تمام گزارش‌هایی که در زمینه‌ی ترمودینامیک فرایند مخلوط پودری، ملاحظه می‌شود که تا به حال گزارش خاصی در مورد تیتانیم ارائه نشده است و به‌همین دلیل در این پژوهش، بررسی ترمودینامیکی فرایند آلومینیم‌دهی تیتانیم خالص با استفاده از دو ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NaF و NH_4Cl ، مورد توجه قرار گرفت. برای این‌منظور، واکنش‌هایی که درون یک مجموعه‌ی بسته هنگام عملیات آلومینیم‌دهی تیتانیم خالص اتفاق می‌افتند، از نقطه نظر ترمودینامیکی تحلیل شده‌اند. افزون بر این، فشارهای جزئی گازهای مختلف درون مجموعه هنگام استفاده از این ماده‌ی فعال‌کننده با به‌کارگیری یک مدل ترمودینامیکی-شیمیایی محاسبه شدند و نتایج به‌دست آمده با یک‌دیگر مقایسه شدند. همچنین، تلاش شده است تا نتایج تجربی اندازه‌گیری شده از جمله تغییرات وزن و ضخامت‌های لایه‌ی TiAl_3 ، با استفاده از این فشارهای جزئی توجیه شوند.

مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق، از نمونه‌های تیتانیم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد وزنی با ابعاد $8 \times 8 \times 10$ mm استفاده شد. این نمونه‌ها پس از برش‌کاری، به‌وسیله‌ی کاغذسنباده‌های ۴۰۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ سنباده‌زنی شدند و سپس، در استون شسته شدند و در نهایت، به‌مدت زمان ۱۵ دقیقه در تمیزکننده‌ی ماورای صوت قرار داده شدند. نمونه‌ها قبل از استفاده، توسط ترازویی با دقت ± 0.001 گرم وزن شدند و ابعاد آن‌ها هم به‌کمک کولیس اندازه‌گیری شد.

به‌منظور انجام فرایند آلومینیم‌دهی، از ۱۰۰ گرم مخلوط پودری شامل ۸۵ درصد وزنی پودر آلومینا، ۱۰ درصد وزنی پودر آلومینیم (با خلوص ۹۹ درصد وزنی) و ۵ درصد وزنی ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NaF یا NH_4Cl استفاده شد. مخلوط پودر پس از وزن شدن اجزای آن، به‌مدت زمان چهار ساعت در آسیای گلوله‌ای همگن شد.

به درون نمونه‌ی تیتانیم نفوذ کرده است و سپس، با آن واکنش داده و منجر به تشکیل لایه‌های مختلف آلومینایدی شده است.

همان‌گونه که در تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی با استفاده از الکترون‌های برگشتی شکل (۲-ب) و (۲-ت) مشاهده می‌شود، لایه‌ی α_2 -Al₃Ti قابل مشاهده نیست، ولی تشکیل و حضور آن در نتایج مربوط به آزمون EPMA در همین شکل، ثابت می‌شود. این پدیده به دلیل آن است که محلول جامد آلفا که با لایه‌ی α_2 -Ti₃Al در دمای ۱۱۰۰ °C در تماس و تعادل است، ۲ درصد اتمی کم‌تر آلومینیم دارد (بر اساس نمودار تعادلی Ti-Al در این دما، [24]). این مقدار برای ایجاد تمایز در تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی کافی نیست. البته ذکر این نکته لازم است که اگر دمای عملیات آلومینیم دهی کاهش یابد و اختلاف تغییرات غلظت تعادلی زیادتر شود، لایه‌ی α_2 -Al₃Ti نیز نمایان می‌شود. این موضوع برای نمونه‌ای که در دمای ۹۵۰ °C به مدت ۶ ساعت در مخلوط پودری حاوی NaF آلومینیم دهی شده است، در شکل (۳) نشان داده شده است (اختلاف غلظت اتمی آلومینیم بین Ti₃Al و محلول جامد آلفا در دمای ۹۵۰ °C برابر با ۶ درصد اتمی است [24]).

در تصویرهای شکل‌های (۲) و (۳) ملاحظه می‌شود که ضخامت لایه‌های TiAl₂، TiAl₃ و γ -TiAl و α_2 -Al₃Ti در مقایسه با لایه‌ی TiAl₃ ناچیز و در عین حال، بسیار کم‌تر است. این پدیده نیز به دلیل آن است که ضریب بین نفوذی ($\bar{D} = X_{Ti} \cdot D_{Al} + X_{Al} \cdot D_{Ti}$) در این لایه‌ها به مراتب کم‌تر از لایه‌ی TiAl₃ می‌باشد. به عنوان مثال، محاسبه‌ی ضریب‌های نفوذ [۲۵]، نشان داده است که ضریب بین نفوذی در TiAl₃ در دمای ۱۱۰۰ °C، تقریباً ۳۱۰ برابر بزرگ‌تر از ضریب بین نفوذی در α_2 -Al₃Ti و ۵۷۰ برابر بزرگ‌تر از ضریب بین نفوذی در γ -TiAl است. از طرف دیگر، با توجه به این که نسبت ضخامت دو لایه از جنس ترکیب بین‌فلزی در حال رشد با نسبت ضریب‌های نفوذ اتمی در آن‌ها متناسب است [۲۶]، ضخامت این لایه‌ها در مقایسه با لایه‌ی TiAl₃ کم‌تر رشد می‌کند.

پس از شروع هر آزمون، فشار کل مجموعه در فاصله‌های زمانی ۱۵ دقیقه توسط فشارسنج ثبت شد. پس از پایان هر آزمون، کوره خاموش می‌شد و اجازه داده می‌شد تا دمای کوره به وسیله‌ی گردش آب تا دمای محیط سرد شود.

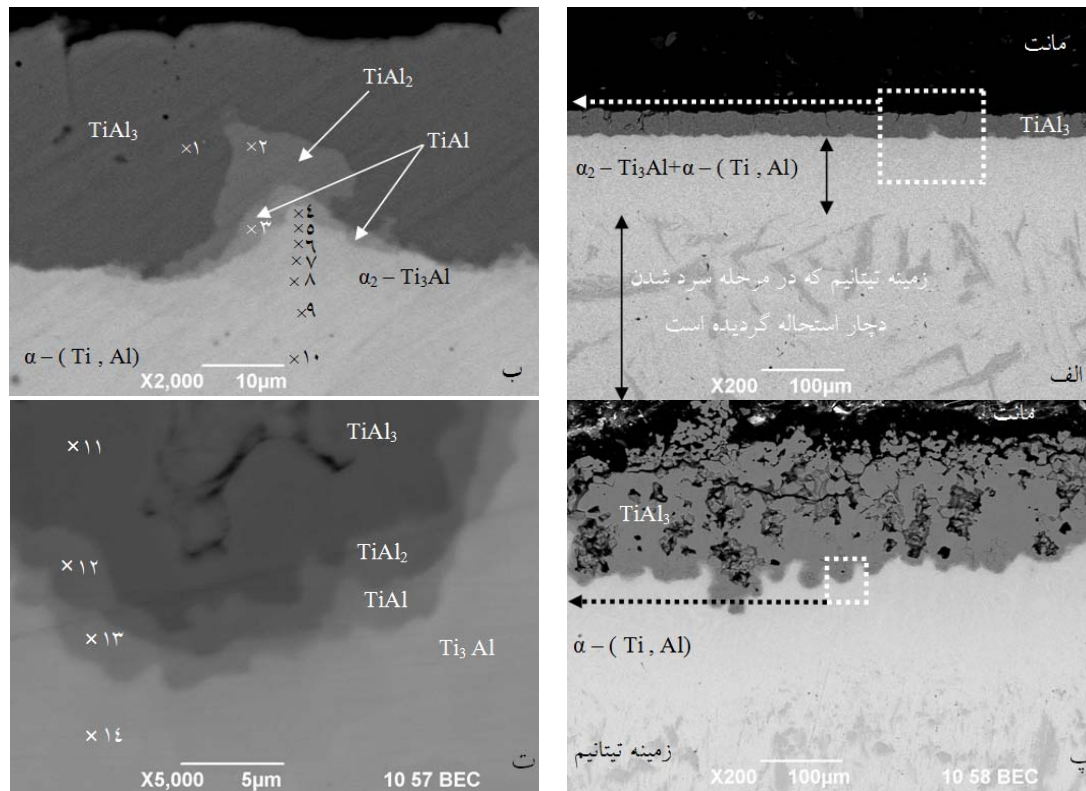
وزن نمونه‌ها پس از خروج از کوره به وسیله‌ی ترازو به دقت اندازه‌گیری شد. ضخامت لایه‌ی آلومینایدی، با استفاده از تصویرهای سطح مقطع میکروسکپی نمونه‌ها و به کمک نرم‌افزار تحلیل تصویری Clemex Vision (TM) Version 3.5.025 اندازه‌گیری شد. افزون بر این، برای تشخیص فازی لایه‌ی پوشش، آزمون پراش پرتوی ایکس (دستگاه مدل فیلیپس Pananalytical X'pert Pro) انجام شد. برای تحلیل عنصری لایه‌ی پوشش، از دستگاه میکرو آنالیزور الکترون پویشی (EMPA) مدل JEOL استفاده شد.

ثابت‌های تعادل و دیگر داده‌های ترمودینامیکی مورد نیاز برای انجام تحلیل‌های ترمودینامیکی و محاسبه‌ی فشارهای جزئی، با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry Version 5.11 استخراج شد.

نتایج و بحث

بررسی‌های ریزساختاری

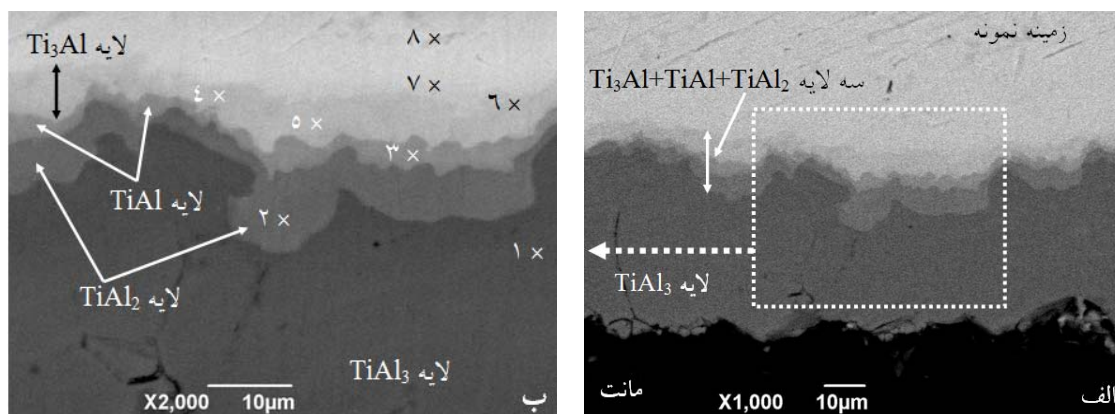
نتایج نشان می‌دهند که بر روی تمام نمونه‌هایی که با استفاده از هر دو ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NH₄Cl و NaF آلومینیم دهی شده‌اند، به ترتیب لایه‌هایی از جنس α_2 -Ti₃Al، γ -TiAl، TiAl₂، TiAl₃ و محلول جامد آلفا تشکیل شده است. به عنوان مثال، ریزساختار نمونه‌های تیتانیم که به مدت زمان ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ °C آلومینیم دهی شده‌اند، در شکل (۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که این لایه‌ها حتی در زمان صفر (بلافاصله پس از مرحله‌ی گرمایش در کوره تا دمای ۱۱۰۰ °C) نیز تشکیل شده‌اند. این پدیده این نکته را تأیید می‌کند که بلافاصله پس از فعال شدن ماده‌ی فعال‌کننده در محدوده دمایی ۳۵۰ °C تا ۴۵۰ °C واکنش‌های تشکیل هالیدهای گازی آلومینیم شروع شده‌اند و این هالیدها، آلومینیم را به سطح قطعه منتقل کرده‌اند. در نتیجه، آلومینیم آزاد شده در سطح



شماره نقطه	درصد اتمی Al	درصد وزنی Al	فاز پیشنهادی بر اساس نمودار فازی تعادلی
۸	۲۶/۹۷	۱۷/۲۲	Ti ₃ Al
۹	۷۳/۰۳	۸۲/۷۸	
۱۰	۲۰/۸۷	۱۲/۹۴	
۱۱	۷۹/۱۳	۸۷/۰۶	TiAl ₃
۱۲	۷۶/۸۰	۵۵/۵۲	TiAl ₂
۱۳	۲۳/۲۰	۴۴/۴۸	TiAl
۱۴	۸۱/۸۴	۳۹/۰۱	
۱	۷۷/۸۳	۶۶/۴۲	TiAl ₃
۲	۲۲/۱۷	۳۳/۵۸	
۳	۷۰/۷۰	۵۷/۶۲	TiAl ₂
۴	۲۹/۳۰	۴۲/۳۸	
۵	۵۴/۱۹	۳۹/۹۹	TiAl
۶	۴۵/۸۱	۶۰/۰۱	
۷	۴۶/۸۰	۳۳/۱۳	
	۵۳/۲۰	۶۶/۸۷	
	۴۰/۰۲	۲۷/۳۲	
	۵۹/۹۸	۷۲/۶۸	
	۳۱/۴۲	۲۰/۵۱	Ti ₃ Al
	۶۸/۵۸	۷۹/۴۹	
	۲۹/۶۴	۱۹/۱۸	Ti ₃ Al
	۷۰/۳۶	۸۰/۸۲	

شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه نتایج آزمون EPMA مربوط به سطح مقطع نمونه‌های آلومینیم‌دهی شده در

دمای ۱۱۰۰ °C به مدت ۱ ساعت در مخلوط پودری شامل NaF (الف) و (ب) و NH₄Cl (پ) و (ت)



شماره نقطه	درصد اتمی Al درصد وزنی Ti	درصد اتمی Al درصد وزنی Ti	فاز پیشنهادی بر اساس نمودار فازی تعادلی
۵	۲۶/۸۷ ۷۳/۱۳	۱۷/۱۵ ۸۲/۸۵	Ti ₃ Al
۶	۲۱/۸۰ ۷۸/۲۰	۱۳/۵۷ ۸۶/۴۳	محلول جامد Ti ₃ Al و آلفا
۷	۱۶/۴۵ ۸۳/۵۵	۹/۹۸ ۹۰/۰۲	محلول جامد Ti ₃ Al و آلفا
۸	۶/۸۰ ۹۳/۲۰	۳/۹۵ ۹۶/۰۵	محلول جامد آلفا

شماره نقطه	درصد اتمی Al درصد وزنی Ti	درصد اتمی Al درصد وزنی Ti	فاز پیشنهادی بر اساس نمودار فازی تعادلی
۱	۷۶/۸۳ ۲۳/۱۷	۶۵/۱۳ ۳۴/۸۷	TiAl ₃
۲	۶۸/۵۷ ۳۱/۴۳	۵۵/۱۳ ۴۴/۸۷	TiAl ₂
۳	۵۲/۶۸ ۴۷/۳۲	۳۸/۵۴ ۶۱/۴۶	TiAl
۴	۲۷/۵۵ ۷۲/۴۵	۱۷/۶۴ ۸۲/۳۶	Ti ₃ Al

شکل ۳ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی به همراه نتایج آزمون EPMA مربوط به سطح مقطع نمونه‌های آلومینیم دهی شده در دمای ۹۵۰ °C به مدت ۶ ساعت در مخلوط پودری شامل NaF

دمای ۱۱۰۰ °C پوشش داده شده بود، به ترتیب برابر با ۱۳۷ و ۱۲۲ میکرومتر به دست آمد، در حالی که ضخامت این لایه‌ها در شرایط مشابه برای ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NaF، برابر با ۲۸ و ۸۴ میکرومتر بود.

تغییرات وزن نمونه‌های آلومینیم دهی شده در دمای ۱۱۰۰ °C در مدت زمان یکسان نیز همانند نتایج حاصل از ضخامت سنجی لایه‌ی TiAl₃ در این نمونه‌ها می‌باشد. این به معنی آن است که افزایش وزن نمونه‌های تیتانیم پس از عملیات آلومینیم دهی در حالتی که از ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NH₄Cl استفاده شد، بیش از حالتی است که از ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NaF استفاده

تغییرات ضخامت لایه‌های TiAl₂، γ-TiAl و α₂-Ti₃Al به دلیل کوچکی و تغییرات زیاد آن‌ها در نقاط مختلف نمونه، قابل اندازه‌گیری نیست، ولی مجموع ضخامت آن‌ها بین ۵ تا ۱۵ میکرومتر متغیر است. در مقابل، ضخامت لایه‌های TiAl₃ و محلول جامد آلفا قابل اندازه‌گیری است. نتایج اندازه‌گیری‌ها نشان دادند که ضخامت میانگین این لایه‌ها در حالتی که از ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NH₄Cl استفاده شد، بیش از حالتی است که از NaF به عنوان ماده‌ی فعال‌کننده استفاده شد. به عنوان مثال، ضخامت این لایه‌ها برای نمونه‌ای که در مخلوط پودری حاوی NH₄Cl به مدت ۱ ساعت در

نیز بیش از حالت مربوط به NaF باشد.

جدول ۱ فشارهای جزئی گازهای مختلف درون مجموعه در دمای ۱۱۰۰ °C که با مدل ترمودینامیکی- شیمیایی محاسبه شده‌اند

فشار اجزای گازی (atm.)			
مربوط به NH ₄ Cl		مربوط به NaF	
P _{AlCl(g)}	۱/۱۰×۱۰ ^{-۱}	P _{AlF(g)}	۸/۵۶×۱۰ ^{-۲}
P _{AlCl₂(g)}	۵/۹۹×۱۰ ^{-۴}	P _{AlF₂(g)}	۱/۶۶×۱۰ ^{-۵}
P _{AlCl₃(g)}	۳/۲۷×۱۰ ^{-۲}	P _{AlF₃(g)}	۴/۵۹×۱۰ ^{-۳}
P _{Al₂Cl₆(g)}	۲/۸۳×۱۰ ^{-۶}	P _{Al₂F₆(g)}	۲/۲۸×۱۰ ^{-۵}
P _{TiCl(g)}	۳/۱۷×۱۰ ^{-۱۲}	P _{TiF(g)}	۷/۳۴×۱۰ ^{-۱۲}
P _{TiCl₂(g)}	۲/۱۴×۱۰ ^{-۸}	P _{TiF₂(g)}	۱/۳۱×۱۰ ^{-۹}
P _{TiCl₃(g)}	۱/۹۵×۱۰ ^{-۷}	P _{TiF₃(g)}	۷/۰۲×۱۰ ^{-۸}
P _{TiCl₄(g)}	۹/۳۶×۱۰ ^{-۱۰}	P _{TiF₄(g)}	۵/۴۹×۱۰ ^{-۱۲}
P _{HCl(g)}	۶/۱۲×۱۰ ^{-۴}	P _{NaF(g)}	۱/۳۲×۱۰ ^{-۳}
P _{H₂(g)}	۴/۱۸۹×۱۰ ^{-۱}	P _{Na₂F₂(g)}	۶/۷۷×۱۰ ^{-۴}
P _{Cl₂(g)}	۱/۲۷×۱۰ ^{-۱۴}	P _{Na(g)}	۹/۸۷×۱۰ ^{-۱}
P _{NH₃(g)}	۱/۱۰×۱۰ ^{-۱۱}	P _{Na₂(g)}	۳/۹۶×۱۰ ^{-۴}
P _{N₂(g)}	۱/۷۱×۱۰ ^{-۱۳}	P _{F₂(g)}	۱/۰۶×۱۰ ^{-۳۰}
P _{Al(g)}	۱/۲۹×۱۰ ^{-۶}	P _{Al(g)}	۱/۲۹×۱۰ ^{-۶}
P _{Ti(g)}	۳/۸۷×۱۰ ^{-۱۵}	P _{Ti(g)}	۳/۸۷×۱۰ ^{-۱۵}
P _{Ar(g)}	۴/۳۳×۱۰ ^{-۱}	P _{Ar(g)}	۳/۸۸×۱۰ ^{-۱}
Σ P _i	۹/۹۵×۱۰ ^{-۱}	Σ P _i	۵/۷۸×۱۰ ^{-۱}

مدل ترمودینامیکی-شیمیایی

استفاده از NaF برای محاسبه‌ی فشارهای اجزای گازی، می‌باید تمام واکنش‌های مستقلی را که درون مجموعه اتفاق افتاده و به تعادل می‌رسند، در نظر گرفت. برای رسیدن به این واکنش‌ها، به‌صورت زیر عمل می‌شود. هنگامی که به مخلوط پودری گرما داده می‌شود، ابتدا NaF به بخار تبدیل می‌شود (واکنش (۱)). سپس، این بخار با پودر آلومینیم موجود در مخلوط پودری تماس برقرار می‌کند و با آن واکنش می‌دهد و به‌این ترتیب، فلوریدهای مختلف آلومینیم تشکیل می‌شوند (واکنش‌های (۲) تا (۵)).

شده است. به‌عنوان مثال، افزایش وزن نمونه‌ی تیتانیم آلومینیم‌دهی شده به‌مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ °C با استفاده از NH₄Cl، برابر با ۲۷/۵۵ mg/cm² بود و این مقدار بیش‌تر از حالتی است که از NaF به‌عنوان فعال‌کننده (۱۰/۶۰ mg/cm²) استفاده شده است.

به‌منظور پی بردن به علت افزایش بیش‌تر وزن نمونه‌های تیتانیم و ضخیم‌تر بودن لایه‌ی TiAl₃ به‌هنگام استفاده از NH₄Cl نسبت به حالتی که از NaF استفاده شده است، می‌باید اصول ترمودینامیکی مربوط به واکنش‌هایی که درون دستگاه اتفاق می‌افتند، مورد توجه قرار گیرند و فشارهای جزئی گازهای حاوی آلومینیم درون آن محاسبه شوند. فشارهای جزئی تمام اجزای گازی با استفاده از یک مدل ترمودینامیکی- شیمیایی که جزئیات آن در قسمت بعد ارائه شده است، در دمای ۱۱۰۰ °C محاسبه شد و نتایج حاصل در جدول (۱) آورده شده‌اند. نتایج حاصل از به‌کارگیری این مدل نشان می‌دهند که به‌هنگام استفاده از ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NH₄Cl، تمام این ماده تجزیه می‌شود و فشارهای جزئی بیش‌تری از کلریدهای آلومینیم را تولید می‌کند. اما، این در حالی است که در مورد ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NaF، فقط ۱۹ درصد از آن وارد عمل می‌شود و فلوریدهای آلومینیم را تولید می‌کند. همان‌گونه که در نتایج ارائه شده در جدول (۱) ملاحظه می‌شود، فشارهای جزئی AlCl، AlCl₂، AlCl₃ و Al₂Cl₆ درون مجموعه به‌ترتیب به‌میزان ۱/۲۸، ۶۶۱۰، ۲۳/۹ و ۴۸۲۰ برابر فشارهای جزئی مربوط به AlF، AlF₂، AlF₃ و Al₂F₆ به‌هنگام استفاده از NaF می‌باشد. در نتیجه، مقدار آلومینیمی که توسط کلریدهای مختلف آلومینیم برای نمونه‌های تیتانیمی مهیا می‌شود، بیش از مقداری است که فلوریدهای آلومینیم به‌هنگام استفاده از NaF برای نمونه‌های تیتانیمی فراهم می‌کنند. از طرف دیگر، فشارهای جزئی بالاتر گازهای حاوی آلومینیم در اطراف نمونه‌های تیتانیم به‌هنگام استفاده از ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NH₄Cl، موجب می‌شود تا تخلخل شکل گرفته در لایه‌ی TiAl₃

معادله‌های حاصل از این شرایط در نظر گرفته شوند، ۱۴ معادله با ۱۵ فشار جزئی مجهول به دست می‌آیند. برای حل این دستگاه معادلات، به معادله‌ی دیگری نیاز است. این معادله را می‌توان از قوانین بقای جرم سدیم (رابطه‌ی (۱۵-۱)) و فلوئور (رابطه‌ی (۱۵-۲)) استخراج نمود.

$$M_{Na}^0 = M_{NaF}^0 = M_{NaF(Condense)} + M_{NaF(g)} + M_{Na(g)} + 2M_{Na_2(g)} + 2M_{Na_2F_2(g)} \quad (15-1)$$

در این رابطه، M_{Na}^0 تعداد مول سدیم اولیه، M_{NaF}^0 تعداد مول NaF اولیه، $M_{NaF(Condense)}$ تعداد مول باقی‌مانده‌ی NaF به صورت فاز متراکم بعد از تشکیل تمام گازها و $M_{i(g)}$ تعداد مول جزء گازی i می‌باشد. این رابطه، به قانون بقای جرم سدیم مربوط است و به این معناست که سدیم اولیه که مقدار آن با ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NaF اولیه یکی است، درون مجموعه با اجزای مختلف وارد واکنش‌ها می‌شود. با توجه به این که مجموعه بسته است، مقدار آن می‌باید با تعداد مول سدیم موجود در NaF باقی‌مانده به صورت متراکم به‌اضافه‌ی تعداد مول‌های سدیم موجود در گازهای NaF، Na، Na_2 و Na_2F_2 برابر باشد. با به‌کارگیری منطقی مشابه، می‌توان به رابطه‌ی مربوط به قانون بقای جرم عنصر فلوئور (رابطه‌ی (۱۵-۲)) رسید:

$$M_F^0 = M_{NaF}^0 = M_{NaF(Condense)} + M_{NaF(g)} + 2M_{Na_2F_2(g)} + 2M_{F_2(g)} + M_{AlF(g)} + 2M_{AlF_2(g)} + 3M_{AlF_3(g)} + 6M_{Al_2F_6(g)} + M_{TiF(g)} + 2M_{TiF_2(g)} + 3M_{TiF_3(g)} + M_{TiF_4(g)} \quad (15-2)$$

حال، با مساوی قرار دادن بخش‌های سوم رابطه‌های (۱۵-۱) و (۱۵-۲)، رابطه‌ی (۱۵-۳) نتیجه می‌شود:

$$M_{Na(g)} + 2M_{Na_2(g)} = 2M_{F_2(g)} + M_{AlF(g)} + 2M_{AlF_2(g)} + 3M_{AlF_3(g)} + 6M_{Al_2F_6(g)} + M_{TiF(g)} + 2M_{TiF_2(g)} + 3M_{TiF_3(g)} + M_{TiF_4(g)} \quad (15-3)$$

$$NaF(Condense) = NaF(g) \quad (1)$$

$$NaF(g) + Al(Condense) = AlF(g) + Na(g) \quad (2)$$

$$2NaF(g) + Al(Condense) = AlF_2(g) + 2Na(g) \quad (3)$$

$$3NaF(g) + Al(Condense) = AlF_3(g) + 3Na(g) \quad (4)$$

$$6NaF(g) + 2Al(Condense) = Al_2F_6(g) + 6Na(g) \quad (5)$$

از طرف دیگر، بخار NaF با نمونه‌های تیتانیم هم در تماس است و بنابراین، به‌ناچار واکنش بین آن‌ها نیز اتفاق می‌افتد (واکنش‌های (۶) تا (۹)).

$$NaF(g) + Ti(s) = TiF(g) + Na(g) \quad (6)$$

$$2NaF(g) + Ti(s) = TiF_2(g) + 2Na(g) \quad (7)$$

$$3NaF(g) + Ti(s) = TiF_3(g) + 3Na(g) \quad (8)$$

$$4NaF(g) + Ti(s) = TiF_4(g) + 4Na(g) \quad (9)$$

واکنش‌های مستقل دیگری که ممکن است بین گازهای به‌وجود آمده در مجموعه رخ دهند، واکنش‌های مربوط به گازهای NaF و Na هستند. این واکنش‌ها مطابق با واکنش‌های (۱۰) تا (۱۲) انجام می‌شوند:

$$2NaF(g) = Na_2F_2(g) \quad (10)$$

$$2NaF(g) = 2Na(g) + F_2(g) \quad (11)$$

$$2Na(g) = Na_2(g) \quad (12)$$

افزون بر این، دو واکنش دیگری که در این مجموعه رخ می‌دهند، مربوط به تبخیر آلومینیم (واکنش (۱۳)) و تصعید نمونه‌ی تیتانیم (واکنش (۱۴)) هستند.

$$Al(Condense) = Al(g) \quad (13)$$

$$Ti(s) = Ti(g) \quad (14)$$

با توجه به این که دما در فرایند آلومینیم دهی بسیار بالاست (۸۰۰ °C تا ۱۲۰۰ °C) و دستگاه هم بسته می‌باشد، واکنش‌های مذکور در مدت زمان کوتاهی به تعادل می‌رسند. به همین دلیل، برای محاسبه‌ی فشارهای اجزای گازی درون مجموعه، از حالت تعادل برای این واکنش‌ها استفاده شد (جدول (۲)). حال اگر

جدول ۲ دستگاه معادلات شامل فشارهای جزئی در مجموعه‌ی آلومینیم‌دهی در حالتی که از

ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NaF استفاده شد

شماره	واکنش	شرط تعادل	بازنویسی شرط تعادل
۱	$\text{NaF(Condense)} = \text{NaF(g)}$	$K_{P(1)} = \frac{P_{\text{NaF(g)}}}{a_{\text{NaF}}}$	$P_{\text{NaF(g)}} = K_{P(1)} \cdot a_{\text{NaF}}$
۲	$\text{NaF(g)} + \text{Al(Condense)} = \text{AlF(g)} + \text{Na(g)}$	$K_{P(2)} = \frac{P_{\text{AlF(g)}} \cdot P_{\text{Na(g)}}}{P_{\text{NaF(g)}} \cdot a_{\text{Al}}}$	$P_{\text{AlF(g)}} = \frac{K_{P(2)} \cdot P_{\text{NaF(g)}} \cdot a_{\text{Al}}}{P_{\text{Na(g)}}}$
۳	$2\text{NaF(g)} + \text{Al(Condense)} = \text{AlF}_2\text{(g)} + 2\text{Na(g)}$	$K_{P(3)} = \frac{P_{\text{AlF}_2\text{(g)}} \cdot P_{\text{Na(g)}}^2}{P_{\text{NaF(g)}}^2 \cdot a_{\text{Al}}}$	$P_{\text{AlF}_2\text{(g)}} = \frac{K_{P(3)} \cdot P_{\text{NaF(g)}}^2 \cdot a_{\text{Al}}}{P_{\text{Na(g)}}^2}$
۴	$3\text{NaF(g)} + \text{Al(Condense)} = \text{AlF}_3\text{(g)} + 3\text{Na(g)}$	$K_{P(4)} = \frac{P_{\text{AlF}_3\text{(g)}} \cdot P_{\text{Na(g)}}^3}{P_{\text{NaF(g)}}^3 \cdot a_{\text{Al}}}$	$P_{\text{AlF}_3\text{(g)}} = \frac{K_{P(4)} \cdot P_{\text{NaF(g)}}^3 \cdot a_{\text{Al}}}{P_{\text{Na(g)}}^3}$
۵	$6\text{NaF(g)} + 2\text{Al(Condense)} = \text{Al}_2\text{F}_6\text{(g)} + 6\text{Na(g)}$	$K_{P(5)} = \frac{P_{\text{Al}_2\text{F}_6\text{(g)}} \cdot P_{\text{Na(g)}}^6}{P_{\text{NaF(g)}}^6 \cdot a_{\text{Al}}^2}$	$P_{\text{Al}_2\text{F}_6\text{(g)}} = \frac{K_{P(5)} \cdot P_{\text{NaF(g)}}^6 \cdot a_{\text{Al}}^2}{P_{\text{Na(g)}}^6}$
۶	$\text{NaF(g)} + \text{Ti(s)} = \text{TiF(g)} + \text{Na(g)}$	$K_{P(6)} = \frac{P_{\text{TiF(g)}} \cdot P_{\text{Na(g)}}}{P_{\text{NaF(g)}} \cdot a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{TiF(g)}} = \frac{K_{P(6)} \cdot P_{\text{NaF(g)}} \cdot a_{\text{Ti}}}{P_{\text{Na(g)}}}$
۷	$2\text{NaF(g)} + \text{Ti(s)} = \text{TiF}_2\text{(g)} + 2\text{Na(g)}$	$K_{P(7)} = \frac{P_{\text{TiF}_2\text{(g)}} \cdot P_{\text{Na(g)}}^2}{P_{\text{NaF(g)}}^2 \cdot a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{TiF}_2\text{(g)}} = \frac{K_{P(7)} \cdot P_{\text{NaF(g)}}^2 \cdot a_{\text{Ti}}}{P_{\text{Na(g)}}^2}$
۸	$3\text{NaF(g)} + \text{Ti(s)} = \text{TiF}_3\text{(g)} + 3\text{Na(g)}$	$K_{P(8)} = \frac{P_{\text{TiF}_3\text{(g)}} \cdot P_{\text{Na(g)}}^3}{P_{\text{NaF(g)}}^3 \cdot a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{TiF}_3\text{(g)}} = \frac{K_{P(8)} \cdot P_{\text{NaF(g)}}^3 \cdot a_{\text{Ti}}}{P_{\text{Na(g)}}^3}$
۹	$4\text{NaF(g)} + \text{Ti(s)} = \text{TiF}_4\text{(g)} + 4\text{Na(g)}$	$K_{P(9)} = \frac{P_{\text{TiF}_4\text{(g)}} \cdot P_{\text{Na(g)}}^4}{P_{\text{NaF(g)}}^4 \cdot a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{TiF}_4\text{(g)}} = \frac{K_{P(9)} \cdot P_{\text{NaF(g)}}^4 \cdot a_{\text{Ti}}}{P_{\text{Na(g)}}^4}$
۱۰	$2\text{NaF(g)} = \text{Na}_2\text{F}_2\text{(g)}$	$K_{P(10)} = \frac{P_{\text{Na}_2\text{F}_2\text{(g)}}}{P_{\text{NaF(g)}}^2}$	$P_{\text{Na}_2\text{F}_2\text{(g)}} = K_{P(10)} \cdot P_{\text{NaF(g)}}^2$
۱۱	$2\text{NaF(g)} = 2\text{Na(g)} + \text{F}_2\text{(g)}$	$K_{P(11)} = \frac{P_{\text{Na(g)}}^2 \cdot P_{\text{F}_2\text{(g)}}}{P_{\text{NaF(g)}}^2}$	$P_{\text{F}_2\text{(g)}} = \frac{K_{P(11)} \cdot P_{\text{NaF(g)}}^2}{P_{\text{Na(g)}}^2}$
۱۲	$2\text{Na(g)} = \text{Na}_2\text{(g)}$	$K_{P(12)} = \frac{P_{\text{Na}_2\text{(g)}}}{P_{\text{Na(g)}}^2}$	$P_{\text{Na}_2\text{(g)}} = K_{P(12)} \cdot P_{\text{Na(g)}}^2$
۱۳	$\text{Al(Condense)} = \text{Al(g)}$	$K_{P(13)} = \frac{P_{\text{Al(g)}}}{a_{\text{Al}}}$	$P_{\text{Al(g)}} = K_{P(13)} \cdot a_{\text{Al}}$
۱۴	$\text{Ti(s)} = \text{Ti(g)}$	$K_{P(14)} = \frac{P_{\text{Ti(g)}}}{a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{Ti(g)}} = K_{P(14)} \cdot a_{\text{Ti}}$
۱۵	$P_{\text{Na(g)}} + 2P_{\text{Na}_2\text{(g)}} = 2P_{\text{F}_2\text{(g)}} + P_{\text{AlF(g)}} + 2P_{\text{AlF}_2\text{(g)}} + 3P_{\text{AlF}_3\text{(g)}} + 6P_{\text{Al}_2\text{F}_6\text{(g)}} + P_{\text{TiF(g)}} + 2P_{\text{TiF}_2\text{(g)}} + 3P_{\text{TiF}_3\text{(g)}} + P_{\text{TiF}_4\text{(g)}}$		

$P_{F_2(g)}$, $P_{Na_2F_2(g)}$, $P_{TiF_4(g)}$, $P_{TiF_3(g)}$, $P_{TiF_2(g)}$, $P_{TiF(g)}$ و $P_{Na_2(g)}$ به صورت توابعی از $P_{Na(g)}$ به دست می آیند. با جای گذاری این فشارها در معادله ی (۱۵) در جدول (۲)، معادله ای حاصل می شود که $P_{Na(g)}$ تنها متغیر آن است. این معادله را می توان به روش عددی تصنیف یا با روش های عددی دیگر حل کرد. با به دست آمدن $P_{Na(g)}$ ، بقیه ی فشارهای جزئی نیز محاسبه می شوند. نتیجه ی حل دستگاه معادلات جدول (۲) در دمای $1100^\circ C$ ، در جدول (۱) ارائه شده است. مجموع فشارهای اجزای گازی برابر با $5/78 \times 10^{-1}$ اتمسفر است. فشار کل واقعی اندازه گیری شده برابر با $5/92 \times 10^{-1}$ اتمسفر بود که $2/3$ درصد با مقدار محاسبه شده تفاوت دارد. بنابراین، با توجه به اختلاف ناچیز فشارهای کل، می توان نتیجه گرفت که مدل ترمودینامیکی در محاسبه ی فشارهای جزئی صادق است.

ماده ی فعال کننده ی NH_4Cl . اگر تحلیل مشابهی برای حالتی که از ماده ی فعال کننده ی NH_4Cl استفاده می شود انجام گیرد، معادله های جدول (۳) به دست می آیند. جزئیات بیش تر در مورد چگونگی استنتاج این رابطه ها، در مراجع [۲۵] و [۲۸] ارائه شده اند. با به کار بردن روشی مشابه با روش حل این دستگاه معادلات، فشارهای جزئی گازهای مختلف در مجموعه ی آلومینیم دهی با استفاده از این ماده ی فعال کننده محاسبه می شود. نتایج این محاسبات، در جدول (۱) برای دمای $1100^\circ C$ نشان داده شده اند. مجموع فشارهای اجزای گازی برابر با $9/95 \times 10^{-1}$ اتمسفر است. فشار کل واقعی اندازه گیری شده برابر با $10/1 \times 10^{-1} atm$ بود که $1/54$ درصد با مقدار محاسبه شده تفاوت دارد.

اکنون اگر برای اجزای گازی رفتار کامل در نظر گرفته شود (یعنی $P_i \propto M_i$ باشد)، رابطه ی (۱۵-۳) را می توان به شکل رابطه ی (۱۵) بازنویسی کرد. این رابطه، فشارهای اجزای گازی را درون مجموعه ی بسته به هم مرتبط می کند و افزون بر این، به عنوان معادله ی مورد نیاز برای حل دستگاه معادلات شامل فشارهای جزئی استفاده می شود.

$$P_{Na(g)} + 2P_{Na_2(g)} = 2P_{F_2(g)} + P_{AlF(g)} + 2P_{AlF_2(g)} + 3P_{AlF_3(g)} + 6P_{Al_2F_6(g)} + P_{TiF(g)} + 2P_{TiF_2(g)} + 3P_{TiF_3(g)} + P_{TiF_4(g)} \quad (15)$$

به منظور حل دستگاه معادلات در جدول (۲)، به مقادیر ثابت تعادل و اکتیویته ی اجزای متراکم شده نیاز است. بنابراین، مقادیر ثابت تعادل در دمای $1100^\circ C$ با استفاده از نرم افزار شیمیایی اچ اس سی (HSC Chemistry 5.11) به دست آمد. افزون بر این، اکتیویته ی آلومینیم، NH_4Cl و NaF با توجه به خلوص آزمایشگاهی بالای آن ها، برابر با ۱ در نظر گرفته شد. هم چنین، اکتیویته ی تیتانیم برای سطح نمونه های تیتانیم در دمای $1100^\circ C$ ، با استفاده از داده های موجود در مرجع [27] و رابطه ی گیبس-دوهم، برابر با $1/1 \times 10^{-4}$ محاسبه شد [۲۵]. از طرف دیگر، با توجه به این که دستگاه معادلات فوق الذکر دارای درجه ی غیرخطی بالایی است، استفاده از روش ها و الگوریتم های عددی معمول برای حل این دستگاه بی نتیجه است و جواب به دست آمده هم گرا نخواهد شد. بنابراین، برای حل این دستگاه معادلات از یک روش تحلیلی- عددی استفاده شد. برای این منظور، معادله های (۱) تا (۱۴) به صورت ستون چهارم جدول (۲) بازنویسی شدند. با این بازنویسی، از یک طرف فشارهای جزئی $P_{NaF(g)}$ ، $P_{Al(g)}$ و $P_{Ti(g)}$ از معادله های (۱)، (۱۳) و (۱۴) محاسبه می شود و از طرف دیگر، فشارهای جزئی $P_{Al_2F_6(g)}$ ، $P_{AlF_3(g)}$ ، $P_{AlF_2(g)}$ ، $P_{AlF(g)}$

جدول ۳ دستگاه معادلات شامل فشارهای جزئی در مجموعه‌ی آلومینیم‌دهی در حالتی

که از ماده‌ی فعال‌کننده‌ی NH_4Cl استفاده شد.

شماره	واکنش	شرط تعادل	بازنویسی شرط تعادل
	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{Condense}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	با توجه به این که ۱۰ گرم ماده‌ی فعال‌کننده در مجموعه وجود دارد، این واکنش به تعادل نمی‌رسد و تمام NH_4Cl تجزیه می‌شود.	
۱	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{Al}(\text{Condense}) = \text{AlCl}(\text{g}) + 0.5\text{H}_2(\text{g})$	$K_{P(1)} = \frac{P_{\text{AlCl}(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}^{0.5}}{P_{\text{HCl}(\text{g})} \cdot a_{\text{Al}}}$	$P_{\text{AlCl}(\text{g})} = \frac{K_{P(1)} \cdot P_{\text{HCl}(\text{g})} \cdot a_{\text{Al}}}{P_{\text{H}_2(\text{g})}^{0.5}}$
۲	$2\text{HCl}(\text{g}) + \text{Al}(\text{Condense}) = \text{AlCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	$K_{P(2)} = \frac{P_{\text{AlCl}_2(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}}{P_{\text{HCl}(\text{g})}^2 \cdot a_{\text{Al}}}$	$P_{\text{AlCl}_2(\text{g})} = \frac{K_{P(2)} \cdot P_{\text{HCl}(\text{g})}^2 \cdot a_{\text{Al}}}{P_{\text{H}_2(\text{g})}}$
۳	$3\text{HCl}(\text{g}) + \text{Al}(\text{Condense}) = \text{AlCl}_3(\text{g}) + 1.5\text{H}_2(\text{g})$	$K_{P(3)} = \frac{P_{\text{AlCl}_3(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}^{1.5}}{P_{\text{HCl}(\text{g})}^3 \cdot a_{\text{Al}}}$	$P_{\text{AlCl}_3(\text{g})} = \frac{K_{P(3)} \cdot P_{\text{HCl}(\text{g})}^3 \cdot a_{\text{Al}}}{P_{\text{H}_2(\text{g})}^{1.5}}$
۴	$6\text{HCl}(\text{g}) + 2\text{Al}(\text{Condense}) = \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	$K_{P(4)} = \frac{P_{\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}^3}{P_{\text{HCl}(\text{g})}^6 \cdot a_{\text{Al}}^2}$	$P_{\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})} = \frac{K_{P(4)} \cdot P_{\text{HCl}(\text{g})}^6 \cdot a_{\text{Al}}^2}{P_{\text{H}_2(\text{g})}^3}$
۵	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{Ti}(\text{s}) = \text{TiCl}(\text{g}) + 0.5\text{H}_2(\text{g})$	$K_{P(5)} = \frac{P_{\text{TiCl}(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}^{0.5}}{P_{\text{HCl}(\text{g})} \cdot a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{TiCl}(\text{g})} = \frac{K_{P(5)} \cdot P_{\text{HCl}(\text{g})} \cdot a_{\text{Ti}}}{P_{\text{H}_2(\text{g})}^{0.5}}$
۶	$2\text{HCl}(\text{g}) + \text{Ti}(\text{s}) = \text{TiCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	$K_{P(6)} = \frac{P_{\text{TiCl}_2(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}}{P_{\text{HCl}(\text{g})}^2 \cdot a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{TiCl}_2(\text{g})} = \frac{K_{P(6)} \cdot P_{\text{HCl}(\text{g})}^2 \cdot a_{\text{Ti}}}{P_{\text{H}_2(\text{g})}}$
۷	$3\text{HCl}(\text{g}) + \text{Ti}(\text{s}) = \text{TiCl}_3(\text{g}) + 1.5\text{H}_2(\text{g})$	$K_{P(7)} = \frac{P_{\text{TiCl}_3(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}^{1.5}}{P_{\text{HCl}(\text{g})}^3 \cdot a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{TiCl}_3(\text{g})} = \frac{K_{P(7)} \cdot P_{\text{HCl}(\text{g})}^3 \cdot a_{\text{Ti}}}{P_{\text{H}_2(\text{g})}^{1.5}}$
۸	$4\text{HCl}(\text{g}) + \text{Ti}(\text{s}) = \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	$K_{P(8)} = \frac{P_{\text{TiCl}_4(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}^2}{P_{\text{HCl}(\text{g})}^4 \cdot a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{TiCl}_4(\text{g})} = \frac{K_{P(8)} \cdot P_{\text{HCl}(\text{g})}^4 \cdot a_{\text{Ti}}}{P_{\text{H}_2(\text{g})}^2}$
۹	$2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	$K_{P(9)} = \frac{P_{\text{N}_2(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}^3}{P_{\text{NH}_3(\text{g})}^2}$	$P_{\text{NH}_3(\text{g})} = \sqrt{K_{P(9)} \cdot P_{\text{N}_2(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2(\text{g})}^3}$
۱۰	$2\text{HCl}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	$K_{P(10)} = \frac{P_{\text{H}_2(\text{g})} \cdot P_{\text{Cl}_2(\text{g})}}{P_{\text{HCl}(\text{g})}^2}$	$P_{\text{Cl}_2(\text{g})} = \frac{K_{P(10)} \cdot P_{\text{HCl}(\text{g})}^2}{P_{\text{H}_2(\text{g})}}$
۱۱	$\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{Al}(\text{Condense}) = 2\text{AlN}(\text{s})$	$K_{P(11)} = \frac{1}{P_{\text{N}_2(\text{g})} \cdot a_{\text{Al}}^2}$	$P_{\text{N}_2(\text{g})} = \frac{1}{K_{P(11)} \cdot a_{\text{Al}}^2}$
۱۲	$\text{Al}(\text{Condense}) = \text{Al}(\text{g})$	$K_{P(12)} = \frac{P_{\text{Al}(\text{g})}}{a_{\text{Al}}}$	$P_{\text{Al}(\text{g})} = K_{P(12)} \cdot a_{\text{Al}}$
۱۳	$\text{Ti}(\text{s}) = \text{Ti}(\text{g})$	$K_{P(13)} = \frac{P_{\text{Ti}(\text{g})}}{a_{\text{Ti}}}$	$P_{\text{Ti}(\text{g})} = K_{P(13)} \cdot a_{\text{Ti}}$
۱۴	$M_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 \cdot \frac{R \cdot T}{V} = 2P_{\text{H}_2(\text{g})} + P_{\text{HCl}(\text{g})} + 3P_{\text{NH}_3(\text{g})}$		
۱۵	$M_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 \cdot \frac{R \cdot T}{V} = P_{\text{HCl}(\text{g})} + P_{\text{AlCl}(\text{g})} + 2P_{\text{AlCl}_2(\text{g})} + 3P_{\text{AlCl}_3(\text{g})} + 6P_{\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})} + P_{\text{TiCl}(\text{g})} + 2P_{\text{TiCl}_2(\text{g})} + 3P_{\text{TiCl}_3(\text{g})} + 4P_{\text{TiCl}_4(\text{g})} + 2P_{\text{Cl}_2(\text{g})}$		

نتیجه گیری

- ۱- آلومینیم دهی نمونه های تیتانیوم خالص در دمای 1100°C درون مخلوط پودری شامل ۸۵ درصد اکسید آلومینیم، ۱۰ درصد پودر آلومینیم و ۵ درصد ماده ی فعال کننده (NaF یا NH_4Cl)، منجر به تشکیل لایه های غنی از آلومینیم به ترتیب TiAl_3 ، TiAl ، TiAl_2 و محلول جامد آلفا بر روی این نمونه ها شد.
- ۲- مشاهدات ریزساختاری نشان دادند که لایه های TiAl_2 ، TiAl و Ti_3Al ضخامت کمتری نسبت به لایه ی TiAl_3 دارند. این پدیده ممکن است به دلیل
- ۳- مدلی مبتنی بر شرایط تعادل ترمودینامیکی و قانون بقای جرم برای محاسبه ی فشارهای جزئی گازهای مختلف درون مجموعه ی بسته ی آلومینیم دهی استفاده شد. نتایج حاصل از این مدل نشان دادند که فشارهای جزئی گازهای AlCl ، AlCl_2 ، AlCl_3 و Al_2Cl_6 به ترتیب $1/28$ ، 6610 ، $23/9$ و 4820 برابر بیش از فشارهای جزئی گازهای AlF ، AlF_2 ، AlF_3 و Al_2F_6 است. به همین دلیل، میزان افزایش وزن نمونه ها و ضخامت لایه ی TiAl_3 در حالتی که از NH_4Cl استفاده شد، بیش تر بود.

مراجع

1. Leyens, C. and Peters, M., "Structure and properties of titanium and titanium alloys, Wiley- VCH, pp. 1-27, (2003).
2. Lutjering, G. and William, J. C., "Titanium", Springer, pp. 13-50, (2003).
3. Subrahmanyam, J. and Annapurna, J., "High temperature cyclic oxidation of aluminide layers on titanium", Oxidation of Metals, Vol. 26, pp. 275-285, (1986).
4. Deqing, W., Ziyuan, S. and Yingli, T., "Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature", Applied Surface Science, Vol. 250, pp. 238-246, (2005).
5. Qian, Y.-H., Li, M.-S. and Lu, B., "Isothermal oxidation behavior of Ti_3Al -based alloy at $700-1000^{\circ}\text{C}$ in air", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 19, pp. 525-529, (2009).
6. Zhou, C. G., Xu, H. B. and Gong, S. K., "Study on aluminide coatings on TiAl alloys by pack cementation method", Acta Metallurgica Sinica (English Letters), Vol. 13, pp. 1148-1154, (2000).
7. Gurrappa, I. and Gogia, A. K., "High performance coatings for titanium alloys to protect against oxidation", Surface and Coatings Technology, Vol. 139, pp. 216-221, (2001).
8. Zhou, C., Xu, H., Gong, S. and Young Kim, K., "A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method", Materials Science and Engineering A, Vol. 341, pp. 169-173, (2003).
9. Subrahmanyam, J., "Cyclic oxidation of aluminized Ti-14Al-24Nb alloy", Journal of Materials Science, Vol. 23, pp. 1906-1910, (1988).
10. Hodge, A. M. and Dunand, D. C., "Synthesis of nickel-aluminide foams by pack-aluminization of nickel foams", Intermetallics, Vol. 9, pp. 581-589, (2001).
11. Dunand, D. C., Hodge, A. M. and Schuh, C., "Pack aluminisation kinetics of nickel rods and foams",

- Materials Science and Technology, Vol. 18, pp. 326-332, (2002).
12. Choe, H. and Dunand, D. C., "Synthesis, structure, and mechanical properties of Ni-Al and Ni-Cr-Al superalloy foams", *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 1283-1295, (2004).
 13. Levine, S. R. and Caves, R. M., "Thermodynamic and kinetics of pack aluminide coating formation on IN-100", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 121, pp. 1051-1064, (1974).
 14. Seigle, L. L., "Thermodynamics and kinetics of pack cementation processes.", *Journal*, Vol. pp. 345-369, (1984).
 15. Gupta, B. K., Sarkhel, A. K. and Seigle, L. L., "On the kinetics of pack aluminization", *Thin Solid Films*, Vol. 39, pp. 313-320, (1976).
 16. Sivakumar, R. and Seigle, L. L., "On the kinetics of the pack-aluminization process", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 7 A, pp. 1073-1079, (1976).
 17. Tu, D. C. and Seigle, L. L., "Kinetics of formation and microstructure of aluminide coatings on Ni-Cr alloys", *Thin Solid Films*, Vol. 95, pp. 47-56, (1982).
 18. Kandasamy, N., Seigle, L. L. and Pennisi, F. J., "The kinetics of gas transport in halide-activated aluminizing packs", *Thin Solid Films*, Vol. 84, pp. 17-27, (1981).
 19. Kandasamy, N., "Erratum: The kinetics of gas transport in halide-activated aluminizing packs ", *Thin Solid Films*, Vol. 503, pp. 277-278, (2006).
 20. Nciri, B. and Vandenbulcke, L., "Thermodynamic study of the aluminizing of the iron and alloy steels by thermochemical technique", *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 95, pp. 55-72, (1983).
 21. Nciri, B. and Vandenbulcke, L., "Theoretical and experimental study of the aluminization of iron and steel in the pack and in the gas phase", *Thin Solid Films*, Vol. 139, pp. 311-324, (1986).
 22. Kung, S. C. and Rapp, R. A., "Fundamental kinetic study of aluminization of iron by pack cementation at 900°C", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 32, pp. 41-56, (1987).
 23. Kung, S. C. and Rapp, R. A., "kinetic study of aluminization of iron by using the pack cementation technique", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 135, pp. 731-741, (1987).
 24. Raghavan, V., "Ti-Al phase Diagram", *Journal of phase equilibrium and diffusion*, Vol. 26, pp. 171-172, (2005).
۲۵. کریمی زارچی، ح. ر.، "بررسی تشکیل آلومیناید تیتانیم از طریق آلومینایزینگ گازی"، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۹۲).
۲۶. میرجلیلی، م.، "مکانیزم و سینتیک تشکیل ترکیبات بین فلزی در زوج نفوذی آلومینیوم-تیتانیم"، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۹۱).
27. Eckert, M., Bencze, L., Kath, D., Nickel, H. and Hilpert, K., "Thermodynamic activities in the alloys

- of the Ti-Al system", Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 100, pp. 418-424, (1996).
28. Karimi Zarchi, H. R., Soltanieh, M., Aboutalebi, M. R. and Guo, X., "Thermodynamic study on pack aluminizing systems of pure titanium and nickel", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 23, pp. 1838-1846, (2013).
-

بررسی تأثیر ترکیبی عملیات کیفی مذاب و روش سطح شیب‌دار بر مرفولوژی سیلیسیم در آلیاژ Al-17% Si*

بهمن کروجی^(۱)

کاوه قربانی^(۲)

چکیده

در این تحقیق، فرایند ریختن بر روی سطح شیب‌دار به همراه تأثیر توأم دمای فوق ذوب و عملیات کیفی مذاب بر اصلاح ساختار و سختی آلیاژهای هایپریوتکتیک آلومینیم-سیلیسیم بررسی شده است. نتایج حاصل نشان دادند که کاربرد هم‌زمان عملیات فوق ذوب و سطح شیب‌دار باعث کاهش اندازه‌ی ذرات سیلیسیم اولیه و تغییر مرفولوژی آن از تیغه‌ای و گل‌برگی به شبه‌کروی می‌شود. افزون بر این، با ریزتر شدن و اصلاح مرفولوژی سیلیسیم اولیه، سختی آلیاژ افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی آلومینیم-سیلیسیم‌هایپریوتکتیک، ساختار ریختگی، ریخته‌گری سطح‌شیب‌دار، عملیات کیفی مذاب.

Slope Casting and its Combined Effect with Qualitative Melt Treatment on Morphology of Silicon in Al-17%Si Alloy

B. Korojy

K. Ghorbani

Abstract

In this investigation, the slope casting method was used and its combined effect with melt overheating and melt treatment on microstructural modification and hardness of hypereutectic Al-Si alloy was studied. The results showed that the combined method leads to the refinement of primary silicon and a change in its morphology from plate-like to quasi-spherical shape. In addition, the modification and refinement of primary silicon increased the hardness of hypereutectic Al-Si alloy.

Key Word Hypereutectic Al-Si alloy, Cast structure, Slope casting, Qualitative melt treatment.

*نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۴/۲۴ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۳/۳/۱۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: دانشگاه حکیم سبزواری، گروه مهندسی مواد و پلی‌مر

(۲) دانشگاه حکیم سبزواری، گروه مهندسی مواد و پلی‌مر

مقدمه

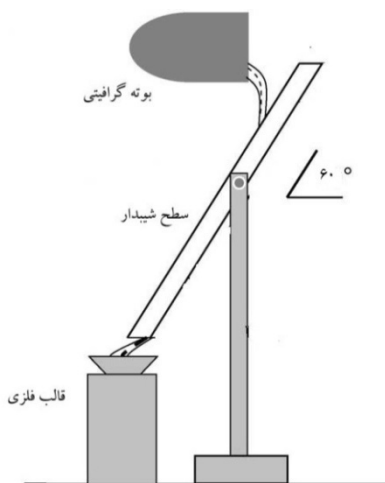
آلیاژهای فوق یوتکتیک Al-Si دارای کاربردهای گسترده‌ای هستند [1]. مقاومت عالی آن‌ها در برابر سایش، به دلیل حضور فاز سیلیسیم اولیه در زمینه‌ی یوتکتیک Al-Si می‌باشد. با این وجود، مُرفولوژی فاز سیلیسیم اولیه از نقطه نظر شکل، اندازه و توزیع تأثیر قابل ملاحظه‌ای می‌تواند بر خواص مکانیکی و خواص سایشی آن‌ها داشته باشد [2]. به همین منظور، روش‌های گوناگونی برای بهینه‌سازی مُرفولوژی سیلیسیم اولیه ابداع شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به سرد کردن سریع، عملیات فوق ذوب و افزودن عناصر مختلف بهینه‌ساز اشاره کرد [3,4]. عملیات فوق ذوب که شامل افزایش دمای مذاب تا 300°C بالای دمای گداز، نگهداری در این دما به مدت زمان لازم و سپس، سرد کردن تا دمای ذوب‌ریزی می‌باشد، سبب می‌شود تا اندازه‌ی فاز سیلیسیم اولیه در آلیاژهای فوق یوتکتیک Al-Si به میزان قابل توجهی کاهش یابد [5]. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که تغییرات ساختاری مذاب تحت تأثیر دمای فوق ذوب، سبب تغییر مُرفولوژی فاز سیلیسیم اولیه می‌شود [6]. با بررسی تأثیر دمای فوق ذوب بر مُرفولوژی فاز سیلیسیم اولیه، نشان داده شده است که با افزایش دمای فوق ذوب، مُرفولوژی فاز سیلیسیم اولیه از ستاره‌ای شکل و نامنظم به هشت‌وجهی تغییر می‌کند [7].

فسفر یکی از عناصر متداولی است که برای اصلاح فاز سیلیسیم اولیه استفاده می‌شود. فسفر با ایجاد ترکیب AIP، به عنوان هسته‌ای برای جوانه‌زنی فاز سیلیسیم اولیه عمل می‌کند و سبب تغییر مُرفولوژی آن می‌شود [4]. افزون بر کاربرد عناصر اصلاح کننده، از فرایند ریخته‌گری نیمه‌جامد نیز برای اصلاح ساختار آلیاژهای فوق یوتکتیک Al-Si استفاده می‌شود [8]. در سال‌های اخیر، روش استفاده از سطح شیب‌دار، به دلیل سادگی در مقایسه با روش‌های دیگر تولید دوغاب نیمه جامد مانند هم‌زدن مکانیکی و الکترومغناطیسی، مورد توجه قرار گرفته است [9]. در این روش، مذاب با

فوق ذوب مناسب بر روی سطح شیب‌دار جریان می‌یابد و تحت تأثیر شرایط سرمایش و هم‌چنین، نیروی برشی ناشی از حرکت مذاب، به حالت نیمه جامد در می‌آید [10]. در این پژوهش، ابتدا به بررسی اثر طول سطح شیب‌دار بر اصلاح ریزساختار آلیاژ فوق یوتکتیک Al-17%Si پرداخته می‌شود و سپس، تأثیر هم‌زمان عملیات فوق ذوب و عملیات کیفی‌سازی مذاب به روش سطح شیب‌دار بر اصلاح ساختار و سختی آلیاژ فوق یوتکتیک Al-17%Si بررسی خواهد شد.

مواد و روش تحقیق

آلیاژ Al-17%Si مورد استفاده در این تحقیق، در یک کوره‌ی مقاوم‌تی با دوباره ذوب و رقیق کردن آمیزان صنعتی Al-50%Si با آلومینیم خالص تجاری در بوت‌هی گرافیتی تهیه شد. سطح شیب‌دار با استفاده از یک تسمه‌ی مسی به طول ۷۰، عرض ۱۰ و ضخامت ۱ سانتی‌متر ساخته شد. برای جلوگیری از چسبندگی مذاب و سهولت جریان اغتشاشی مذاب بر روی سطح شیب‌دار، سطح آن توسط نیتريد بور (BN) پوشش داده شد. برای این منظور، پودر نیتريد بور در حلال متیل کلروفرم حل شد و بر روی سطح مسی پاشیده شد. طرح‌واره‌ای از روش استفاده از سطح شیب‌دار، در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از روش سطح شیب‌دار

مستقیماً وارد قالب استوانه‌ای فولادی به ارتفاع ۷ و قطر ۲/۵ سانتی‌متر شد.

به منظور بررسی عملیات کیفی مذاب، از عناصر منیزیم خالص و استرانسیم به شکل آمیزان Al-10%Sr استفاده شد. برای این منظور، به مذاب در دمای 700°C ، ۱ درصد منیزیم خالص که در فویل آلومینیومی پیچیده شده بود، افزوده شد. مذاب با میله‌ای از جنس فولاد زنگ نزن به مدت ۲ دقیقه هم زده شد و پس از آن، در قالب استوانه‌ای فولادی ریخته‌گری شد. همین کار برای افزودن هم‌زمان (۱ درصد منیزیم + ۰/۱ درصد استرانسیم) تکرار شد. در مرحله‌ی بعدی، برای بررسی اثر ترکیبی عملیات کیفی مذاب و روش سطح شیب‌دار، ابتدا عملیات کیفی با عناصر فوق‌الذکر مطابق با فرایند قبلی انجام شد و سپس، مذاب در دمای 620°C بر روی سطح شیب‌دار مسی با طول بهینه ریخته شد و در انتهای سطح شیب‌دار، وارد قالب استوانه‌ای فولادی شد. به منظور انجام مقایسه، یک نمونه‌ی مرجعه‌روشن ریخته‌گری متداول در دمای 700°C درون قالب استوانه‌ای فولادی تولید شد. در جدول (۱)، مشخصات ریخته‌گری نمونه‌های آزمایش آورده شده‌اند.

در روش مرسوم ریخته‌گری سطح شیب‌دار [11]، دمای بارریزی به منظور تسهیل روانه‌زنی فازهای جامد بر روی سطح، اندکی بالاتر از دمای گداز آلیاژ انتخاب شد. آزمون تحلیل حرارتی (DTA Differential Thermal Analysis) در محیط گاز آرگون، به منظور تعیین دمای گداز و بررسی تأثیر فوق ذوب بر ساختار مذاب، در بازه‌ی دمایی 500°C تا 1000°C انجام شد. اندازه‌گیری‌ها نشان دادند که دمای شروع انجماد برای آلیاژ مورد آزمایش در حدود 612°C می‌باشد. با توجه به تحقیقات قبلی انجام شده [12]، زاویه‌ی سطح شیب‌دار نسبت به افق برابر با 60° در نظر گرفته شد. برای به دست آوردن طول بهینه‌ی سطح شیب‌دار، ریخته‌گری در طول‌های ۳۰، ۴۵ و ۶۰ سانتی‌متری آن انجام شد. ابتدا دمای مذاب 700°C انتخاب شد. در مرحله‌ی بعدی، برای بررسی تأثیر ترکیبی عملیات فوق ذوب و سطح شیب‌دار، دمای مذاب به 900°C رسانده شد و پس از ۲۰ دقیقه نگه‌داری در این دما، بوتیه مذاب به بیرون از کوره منتقل شد تا سرد شده و به دمای مناسب برای بارریزی برسد. سپس، ریخته‌گری بر روی طول بهینه‌ی سطح شیب‌دار انجام شد. مذاب پس از جاری شدن بر روی سطح شیب‌دار،

جدول ۱ نمونه‌های ریخته‌گری شده با فرایندهای مختلف

نمونه	آلیاژ	فرایند ریخته‌گری	دمای فوق ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	دمای ریخته‌گری ($^{\circ}\text{C}$)
۱	Al-17% Si	معمولی	۷۰۰	۶۲۰
۲	Al-17% Si	سطح شیب‌دار به طول ۳۰ سانتی‌متر	۷۰۰	۶۲۰
۳	Al-17% Si	سطح شیب‌دار به طول ۴۵ سانتی‌متر	۷۰۰	۶۲۰
۴	Al-17% Si	سطح شیب‌دار به طول ۶۰ سانتی‌متر	۷۰۰	۶۲۰
۵	Al-17% Si	فوق ذوب و سطح شیب‌دار	۹۰۰	۶۲۰
۶	Al-17% Si + 1% Mg	معمولی	۷۰۰	۶۲۰
۷	Al-17% Si + (1% Mg + 0.1% Sr)	معمولی	۷۰۰	۶۲۰
۸	Al-17% Si + 1% Mg	سطح شیب‌دار به طول ۴۵ سانتی‌متر	۷۰۰	۶۲۰
۹	Al-17% Si + (1% Mg + 0.1% Sr)	سطح شیب‌دار به طول ۴۵ سانتی‌متر	۷۰۰	۶۲۰



شکل ۲ ریزساختار نمونه ۱ (نمونه مرجع)

در شکل (۳ - الف) تا (۳ - پ)، ریزساختارهای به دست آمده از نمونه های ۲، ۳ و ۴ که به ترتیب بر روی سطح شیب دار با زاویه ی ثابت 60° و طول های ۳۰، ۴۵ و ۶۰ سانتی متر ریخته شده اند، نشان داده شده اند. با مقایسه ی تصویرهای شکل (۲) و شکل (۳)، مشاهده می شود که ذرات سیلیسیم اولیه ضمن توزیع یکنواخت، ریزتر شده و با تغییر مرفولوژی، به حالت شبه کروی پدیدار تبدیل شده اند. افزون بر این، ملاحظه می شود که فاز غنی از آلومینیم α در اطراف ذرات سیلیسیم اولیه توسعه یافته است و مانع از جوانه زنی سیلیسیم یوتکتیک بر روی سیلیسیم اولیه شده است. وقوع تغییرات ساختاری به خاطر اثر سطح شیب دار است، به گونه ای که باعث انتقال حرارت زیاد به دلیل سطح سرد کننده و تنش برشی اعمالی به مذاب تحت تأثیر نیروی جاذبه، می شود [14]. برخی از پژوهشگران تشکیل سه لایه در جریان مذاب بر روی سطح شیب دار را گزارش کرده اند که هر یک از این لایه های تشکیل شده، با نرخ متفاوتی سرد می شود. لایه ی زیرین که در تماس مستقیم با سطح شیب دار است، به دلیل انتقال حرارت شدید بین مذاب و سطح، حاوی فاز جامد اولیه است و وقوع میزان بالای انجماد در آن، منجر به تشکیل جامد پوسته ای می شود. لایه ی میانی، یک لایه ی نیمه جامد شامل مذاب و فازهای جامد تشکیل شده می باشد. لایه ی بالایی حاوی آلیاژ مذاب است که در آن، نرخ انتقال حرارت بالاتر از لایه ی میانی است [15,16].

نمونه هایی از بخش میانی مقطع عرضی قطعه های ریخته گری شده به منظور بررسی های ریزساختاری و اندازه گیری سختی، تهیه شد. نمونه های متالوگرافی پس از عملیات سنباده زنی و صیقل کاری، در محلول ۵/۰ درصد HF حکاکی شدند. برای آشکارسازی سیلیسیم اولیه، نمونه در محلول ۱۰ درصد HCl به مدت ۲۰ دقیقه حکاکی شد. پس از آماده سازی سطحی، ریزساختار نمونه ها به وسیله ی میکروسکپ نوری نوع Olympious و میکروسکپ الکترونی TESCAN-LMU بررسی شد. بررسی متالوگرافی کمی با استفاده از نرم افزار Clemex انجام شد. بررسی ها شامل به دست آوردن اندازه ی متوسط ذرات سیلیسیم اولیه و تعیین ضریب شکل یا کرویت (S) با استفاده از رابطه زیر بود [13].

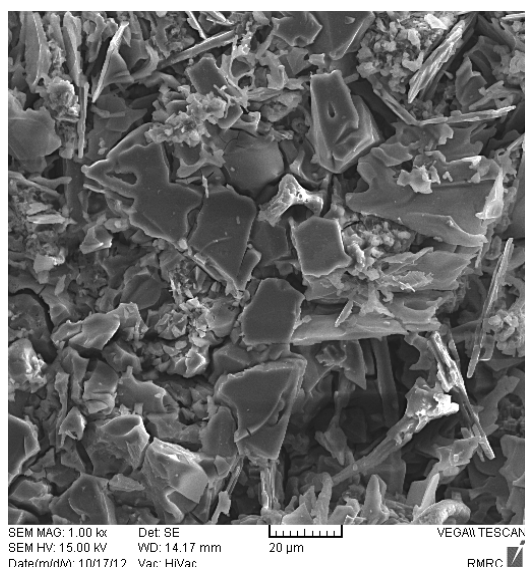
$$S = \frac{4\pi A}{p^2} \quad (1)$$

که در آن، A و P به ترتیب مساحت و محیط ذرات سیلیسیم اولیه هستند. هر چه S به ۱ نزدیک تر باشد، کرویت ذرات سیلیسیم اولیه بیش تر است. برای اندازه گیری سختی، از روش برینل (نیروی اعمالی ۴/۹ و ساچمه ی فولادی به قطر ۱۰ میلی متر) استفاده شد.

نتایج و بحث

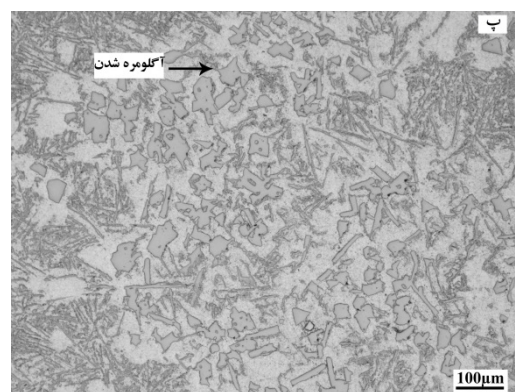
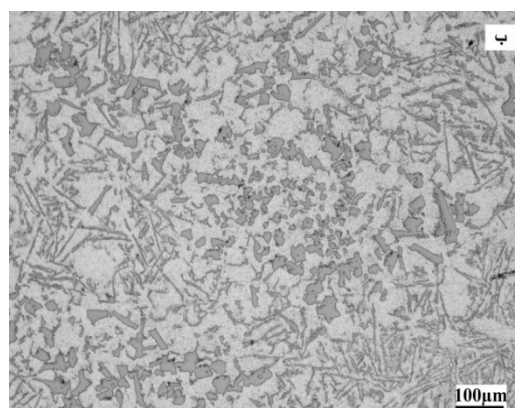
تأثیر طول تماس مذاب با سطح شیب دار - در شکل (۲)، ریزساختار نمونه ی ۱ (آلیاژ مرجع) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، ساختار حاصل از انجماد حاوی ذرات فاز سیلیسیم اولیه که تقریباً توسط فاز α احاطه شده اند، درون زمینه ی یوتکتیک Si-Al می باشد. در بعضی از نواحی، ساختار یوتکتیکی از روی ذرات سیلیسیم اولیه جوانه زده است. افزون بر این، سیلیسیم اولیه دارای مرفولوژی تیغه ای، گلبندی و نامنظم همراه با گوشه های تیز است. با انجام اندازه گیری کمی، اندازه ی میانگین ذرات سیلیسیم اولیه برابر با 15 ± 15 میکرومتر به دست آمد.

به تفکیک ذرات فاز سیلیسیم جدید تشکیل شده بر روی سطح می‌شود. این ذرات، در مسیر جریان مذاب قرار می‌گیرند و به سمت قالب در انتهای سطح شیب‌دار پایین می‌آیند. در شکل (۴)، تصویر میکروسکوپ الکترونی از ریزساختار نمونه‌ی شماره ۳ که بر روی سطح شیب‌داری به طول ۴۵ سانتی‌متر ریخته شده است، نشان داده شده است. همان‌طور که در این تصویر دیده می‌شود، حرکت مذاب بر روی سطح شیب‌دار سبب شده است تا ذرات سیلیسیم اولیه با هر شکل و اندازه‌ای، به‌هنگام غلطیدن درون مذاب به‌هم برخورد کنند و لبه‌های تیز آن‌ها شکسته شوند. از طرف دیگر، تنش برشی و تلاطم ایجاد شده نیز به رشد ذرات به‌شکل کروی کمک کرده‌اند.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌ی شماره‌ی ۳ که بر روی سطح شیب‌داری به طول ۴۵ سانتی‌متر ریخته شده است.

با توجه به اندازه‌گیری کمی انجام شده، مشخص شد که با افزایش طول سطح شیب‌دار از ۳۰ به ۴۵ سانتی‌متر، اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیسیم اولیه از ۹۲ به ۸۷ میکرومتر کاهش می‌یابد و ضریب شکل ذرات (S) در این شرایط، از ۰/۴۵ به ۰/۵۳ افزایش می‌یابد. افزایش طول سطح شیب‌دار از ۴۵ به ۶۰ سانتی‌متر،



شکل ۳: ریزساختار آلیاژ Al-17% Si با دمای ذوب فوق ذوب 700°C و ریخته شده از دمای 620°C بر روی سطح شیب‌دار به طول ۳۰ cm (الف)، ۴۵ cm (ب) و ۶۰ cm (پ)

با توجه به نزدیکی دمای ذوب‌ریزی به دمای شروع انجماد، هنگام عبور مذاب از روی سطح شیب‌دار جوانه‌های سیلیسیم اولیه در شرایط سرعت سرد کردن زیاد تشکیل می‌شوند. فوق سرمایش زیاد به‌همراه تنش برشی اعمالی ناشی از نیروی جاذبه، منجر

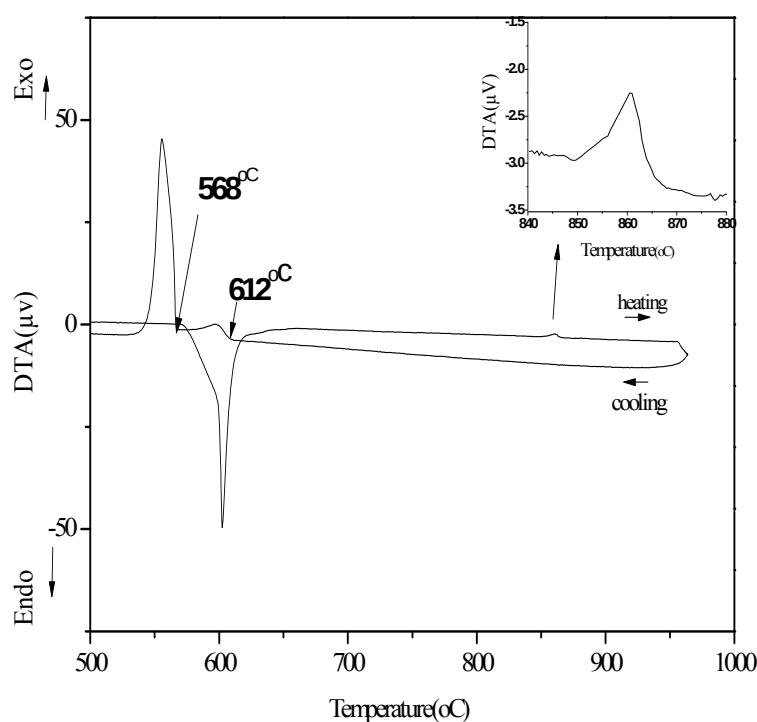
اثر ترکیبی عملیات فوق ذوب و سطح شیب‌دار-در شکل (۵)، نمودار تحلیل حرارتی DTA مربوط به آلیاژ Al-17%Si در بازه‌ی دمایی 500°C تا 1000°C نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، یک اثر گرماده با افزایش دما در بازه‌ی دمایی 840°C تا 880°C مشاهده می‌شود. تحقیقات محققین در زمینه‌ی ساختار مذاب آلیاژهای هایپریوتکتیک به کمک پراش پرتوی ایکس نشان داده است که خوشه‌های Al-Si، Al-Al و Si-Si در مذاب با دمای بالاتر از 850°C به وجود می‌آیند [6,18]. خوشه‌های اصلی Al-Al و Si-Si، با بالا بردن دما به تدریج نابود می‌شوند و در همین حین، تعداد جدیدی از پیوندهای Al-Si تشکیل می‌شود. چون انرژی برهم‌کنش جفت اتم Al-Si بزرگ‌تر از مقادیر متوسط انرژی برهم‌کنش جفت اتم Al-Al و Si-Si می‌باشد [19]، انرژی پیوند آزاد شده از این فرایند منجر به ظهور اثری گرماده در نمودار تحلیل حرارتی DTA می‌شود. این تغییر ساختار در مذاب [18]، می‌تواند بر فرایند جوانه‌زنی سیلیسیم اولیه تأثیر داشته باشد و در نتیجه، نحوه‌ی رشد را تغییر داده و موجب اصلاح مرفولوژی سیلیسیم اولیه شود [20].

در شکل (۶)، ریزساختار نمونه‌ی ۵ نشان داده شده است. مذاب این نمونه از دمای 900°C تا دمای بارریزی (620°C)، در بیرون از کوره سرد و بر روی سطح شیب‌دار با زاویه‌ی 60° و طول 45 سانتی‌متر ریخته شده است. با مقایسه‌ی شکل‌های (۳) و (۶)، مشاهده می‌شود که فوق ذوب بالا موجب شده است تا ذرات سیلیسیم اولیه ریزتر، توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر و مرفولوژی آن‌ها به حالت کرووی نزدیک‌تر شود. این تغییر ساختار، افزون بر فوق سرمایش بالا، می‌تواند به دلیل تغییرات ساختار مذاب که قبلاً تشریح شد، باشد.

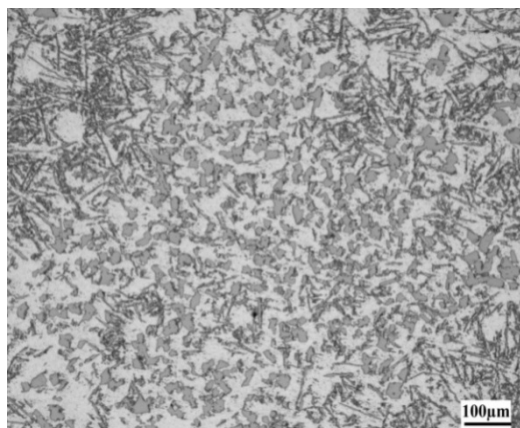
موجب افزایش اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیسیم اولیه به 95 میکرومتر و کاهش ضریب شکل به 0.43 شده است. نتایج به دست آمده نشان‌دهنده‌ی شرایط مطلوب‌تر ریزساختار به ازای طول 45 سانتی‌متر است. به نظر می‌رسد که دلیل کاهش اولیه‌ی اندازه‌ی ذرات با افزایش طول، جریان یافتن بیش‌تر مذاب بر روی سطح و افزایش مدت زمان انتقال حرارت بین مذاب و سطح بوده است که این موجب فراهم شدن تنش برشی لازم برای شکسته شدن بیش‌تر ذرات سیلیسیم اولیه شده است. بر اساس رابطه‌ی مربوط به انتقال حرارت [17]، متناسب با افزایش طول سطح شیب‌دار و افزایش زمان انتقال حرارت از مذاب به صفحه‌ی مسی، پوسته‌ی منجمد شده بر روی سطح شیب‌دار ضخیم‌تر شده است [14]، و استحکام لازم برای غلبه بر فشار فلزایستایی مذاب را کسب نموده است. در این شرایط، انقباض پوسته سبب ایجاد فاصله‌ی هوایی بین پوسته و سطح مسی شده است و در نتیجه، نرخ انتقال حرارت بین مذاب و سطح مسی کاهش یافته است. این پدیده موجب کاهش نرخ جوانه‌زنی فاز سیلیسیم اولیه شده است. در نتیجه، جوانه‌های سیلیسیم اولیه رشد بیش‌تری یافته و در محل‌هایی تجمع می‌یابند و در صورت رشد بیش‌تر، به هم می‌چسبند (شکل ۳-پ) و به این ترتیب، ذرات بزرگ‌تر می‌شوند. جدول (۲)، درصد حجمی فاز سیلیسیم اولیه در نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های ریخته شده بر روی سطح شیب‌دار را نشان می‌دهد. ثابت ماندن درصد حجمی فاز سیلیسیم اولیه نشان می‌دهد که ریز شدن ذرات سیلیسیم اولیه تنها به دلیل شکسته شدن در نتیجه‌ی وجود تنش برشی اعمالی ناشی از نیروی جاذبه به هنگام عبور از سطح شیب‌دار می‌باشد.

جدول ۲ درصد حجمی فاز سیلیسیم اولیه

طول ۶۰ cm	طول ۴۵cm	طول ۳۰ cm	نمونه‌ی مرجع
9.86 ± 1.45	10.1 ± 1.35	9.96 ± 1.38	10.2 ± 1.24



شکل ۵ نمودار تحلیلی حرارتی DTA مربوط به آلیاژ Al-17% Si در بازه دمای ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ °C

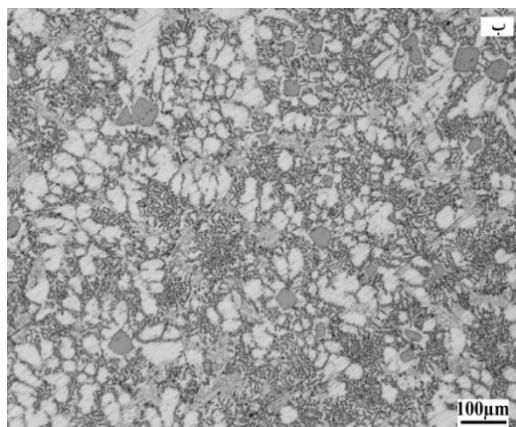
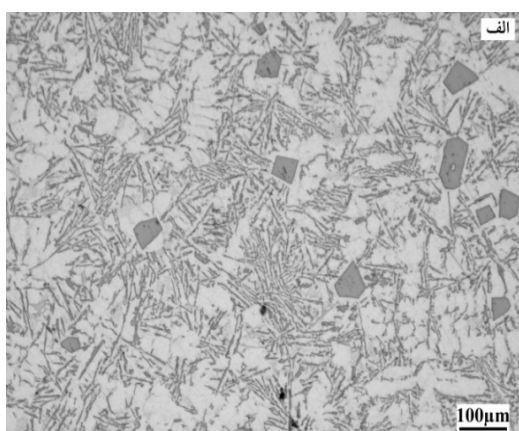


شکل ۶ ریزساختار آلیاژ Al-17% Si با ذوب ۹۰۰ °C ریخته‌شده از دمای ۶۲۰ °C بر روی سطح حشید دار به طول ۴۵ سانتی‌متر

تحقیقات نشان داده‌اند که افزودن برخی از عناصر مانند فسفر به مذاب، موجب ایجاد ترکیبات بین فلزی با نقطه ذوب بالا می‌شود که در نتیجه آن،

اثر عملیات کیفی مذاب- در شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب)، به ترتیب ریزساختارهای نمونه‌های ۶ و ۷ بعد از افزودن ۱ درصد منیزیم و ۱ درصد منیزیم + ۰/۱ درصد استرانسیم نشان داده شده‌اند. با مقایسه‌ی شکل‌های (۲) و (۷-الف)، مشاهده می‌شود که با افزودن منیزیم ضمن افزایش حجم آلومینیم α ، مرفولوژی ذرات سیلیسیم اولیه از حالت تیغه‌ای و گل‌برگی به چندوجهی منظم تبدیل شده است. اندازه‌گیری کمی نشان داد که اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیسیم اولیه از ۱۵۰ به ۹۲ میکرومتر کاهش یافته است. افزون بر این، با مقایسه‌ی شکل‌های (۲) و (۷-ب)، مشاهده می‌شود که با افزودن هم‌زمان منیزیم و استرانسیم، مرفولوژی ذرات سیلیسیم اولیه به شبه‌کروی تبدیل شده است. همچنین، اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیسیم اولیه از ۱۵۰ به ۸۸ میکرومتر کاهش یافته است.

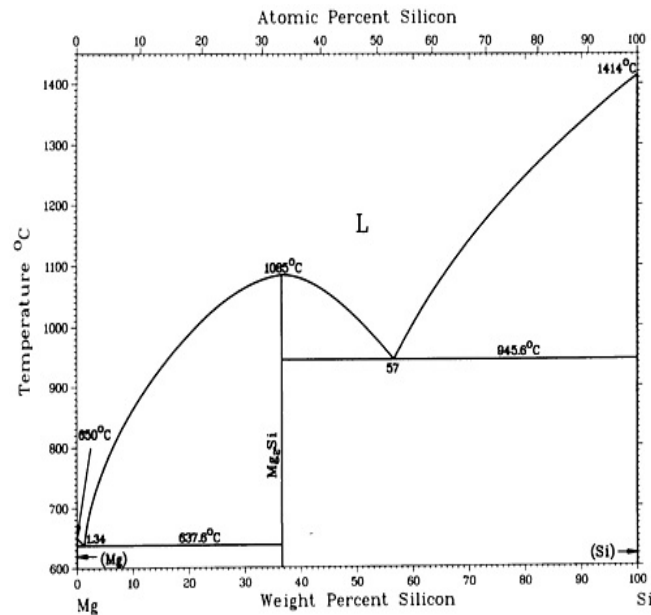
در شکل (۷-ب) مشاهده می‌شود، افزودن هم‌زمان منیزیم و استرانسیم موجب اصلاح هر دو فاز سیلیسیم اولیه و یوتکتیکی شده است. یکی از ویژگی‌های اصلاح سیلیسیم اولیه و سیلیسیم یوتکتیکی با افزودن عنصر اصلاح کننده، کاهش دمای واکنش تشکیل آن‌هاست، به گونه‌ای که عنصر اصلاح کننده با تأخیر در جوانه‌زنی سیلیسیم اولیه و یوتکتیکی و هم‌چنین، به تأخیر انداختن رشد، سبب اصلاح ساختار می‌شود [25].



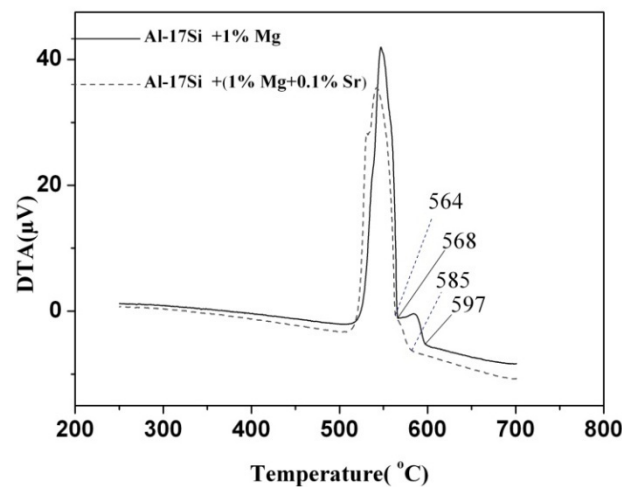
شکل ۷ ریزساختار آلیاژ اصلاح‌شده‌ی Al-17% Si در دمای 700°C با افزودن ۱ درصد منیزیم (الف) و ۱ درصد منیزیم + ۰/۱ درصد استرانسیم (ب)

مراکزی برای جوانه‌زنی سیلیسیم اولیه به‌وجود می‌آیند [21]. با توجه به این فرضیه، به نظر می‌رسد که با افزودن منیزیم به مذاب آلیاژ، ترکیب Mg_2Si با نقطه ذوب 1085°C (شکل ۸) [22]، در سرتاسر مذاب به‌وجود می‌آید. به‌علت خواص و رفتار انجمادی مشابه Si و Mg_2Si ، جوانه‌زنی سیلیسیم اولیه بر روی Mg_2Si صورت می‌گیرد و این دمای رسوب‌گذاری سیلیسیم اولیه را پایین می‌آورد [23]. از طرف دیگر، سرعت رشد فاز سیلیسیم اولیه با افزایش تعداد مراکز جوانه‌زنی کاهش می‌یابد. افزون بر این، براساس مدل‌های ارائه شده [20]، به نظر می‌رسد که سرعت نفوذ بیش‌تر به‌خاطر تلاطم مذاب حین عبور از روی سطح شیب‌دار، سبب کاهش نیروی محرکه برای رشد سیلیسیم اولیه می‌شود. لازم به ذکر است با افزودن استرانسیم مرفولوژی ذرات سیلیسیم یوتکتیک از حالت صفحه‌ای به شبکه‌ای از سیلیسیم رشته‌ای تغییر می‌کند. تغییر مرفولوژی به این علت است که اتم‌های ناخالصی استرانسیم در فصل مشترک و در جبهه‌ی رشد ذرات سیلیسیم قرار می‌گیرند و با جذب در فاز سیلیسیم‌در حال رشد، دوقلویی‌های متعددی را ایجاد می‌کنند که باعث تغییر مرفولوژی سیلیسیم یوتکتیک می‌شود [24].

با مشاهده‌ی نمودار تحلیل حرارتی DTA مربوط به آلیاژ Al-17% Si (شکل ۵)، نتیجه می‌شود که دمای جوانه‌زنی سیلیسیم اولیه (دمای گداز) برابر با 612°C و دمای یوتکتیک 568°C می‌باشد. در شکل (۹)، نمودار تحلیل حرارتی DTA مربوط به آلیاژ Al-17% Si پس از افزودن ۱ درصد منیزیم به‌تنهایی و ۱ درصد منیزیم + ۰/۱ درصد استرانسیم نشان داده شده است. با مقایسه‌ی شکل‌های (۵) و (۹)، مشاهده می‌شود که پس از افزودن منیزیم تنها دمای گداز کاهش یافته است، در حالی که افزودن هم‌زمان منیزیم و استرانسیم دمای گداز را از 612°C به 585°C و دمای واکنش یوتکتیک را از 568°C به 564°C کاهش داده است. همان‌گونه که



شکل ۸ نمودار فازی تعادلی منیزیم-سیلیسیم [22]

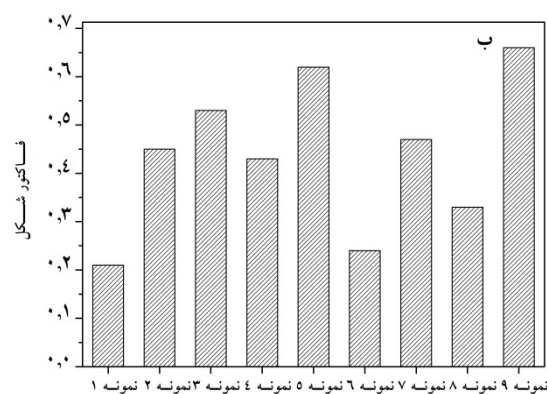
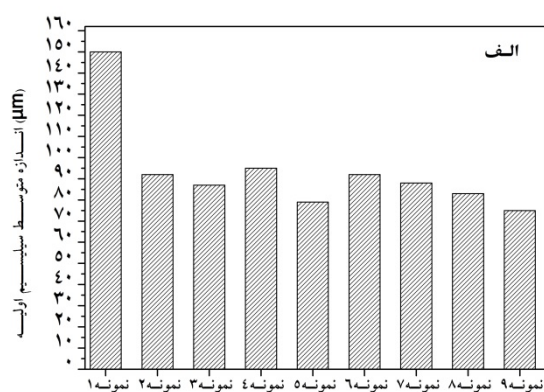


شکل ۹ نمودار تحلیل حرارتی DTA مربوط به آلیاژ Al-17% Si اصلاح شده با منیزیم و استرانسیم، نشان‌دهنده تأثیر توأم عملیات کیفی مذاب و روش سطح شیب‌دار

است. با مقایسه‌ی شکل‌های (۷-الف) و (۱۰-الف)، مشاهده می‌شود که ذرات سیلیسیم اولیه ریزتر و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر شده است. اندازه‌گیری کمی نشان داد که اندازه‌ی متوسط ذرات سیلیسیم اولیه از ۹۲ به ۸۳ میکرومتر کاهش یافته است و ضریب شکل ذرات از ۰/۲۴ به ۰/۳۳ افزایش یافته است. با مقایسه‌ی

در شکل‌های (۱۰-الف) و (۱۰-ب)، ریزساختارهای آلیاژ Al-17% Si نشان داده شده است که در دمای ۷۰۰°C به ترتیب ۱ درصد منیزیم و ۱ درصد منیزیم + ۰/۱ درصد استرانسیم به آن اضافه شده است و سپس، در دمای ۶۲۰°C بر روی سطح شیب‌دار مسی با زاویه‌ی ۶۰° و طول ۴۵ سانتی‌متر ریخته شده

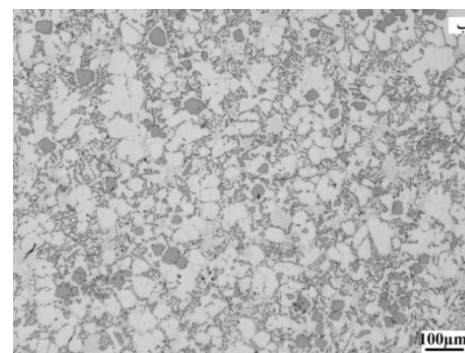
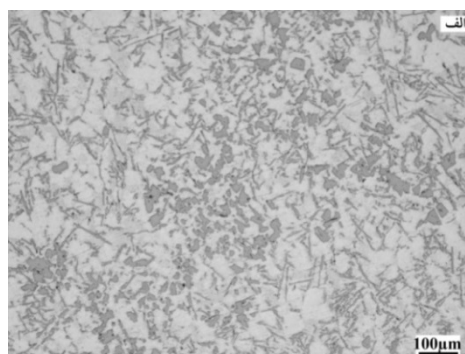
ترکیبی عملیات فوق ذوب و عملیات کیفی مذاب با روش سطح شیب دار به ترتیب در نمونه های ۵ و ۹ کاهش بیش تری را در اندازه ی متوسط ذرات سیلیسیم اولیه را موجب شده است، به طوری که در نمونه ی ۹ اندازه ی متوسط ذرات سیلیسیم اولیه به ۷۵ میکرون کاهش یافته است. با مشاهده ی نمودار (۱۰-ب)، در می یابیم که تأثیر ترکیبی عملیات کیفی مذاب با روش سطح شیب دار منجر به کروی شدن بیش تر ذرات سیلیسیم اولیه شده است، به طوری که در نمونه ی ۹ ضریب شکل ذرات به ۰/۶۶ افزایش یافته است.



شکل ۱۱ الف) اندازه ی متوسط سیلیسیم اولیه و ب) فاکتور شکل در نمونه های ریخته شده

در شکل (۱۲)، سختی های برینل نمونه ها که در شرایط مختلف ریخته گری شده اند، با یکدیگر مقایسه شده اند. با توجه به نمودار، مشاهده می شود که مطابق با نتایج قبلی حاصل از بررسی های میکروسکوپی، با ریز

شکل های (۷-ب) و (۱۰-ب)، نتیجه می شود که ذرات سیلیسیم اولیه ریزتر و توزیع آن ها یکنواخت تر شده است و اندازه ی متوسط آن ها از ۸۸ به ۷۵ میکرومتر کاهش و ضریب شکل آن ها از ۰/۴۷ به ۰/۶۶ افزایش یافته است. حرکت لایه ای - دورانی - خطی مذاب بر روی سطح شیب دار با طول و زاویه های مختلف که باعث القای نیروی برشی - جرمی به مذاب می شود، باعث شده است تا ذرات سیلیسیم اولیه با هر شکل و اندازه ای حین غلطیدن درون مذاب به هم برخورد کنند و لبه های تیز آن ها شکسته شود و مرفولوژی نهایی متمایل به کروی را به خود بگیرند [۲۶].



شکل ۱۰ ریزساختار آلیاژ Al-17% Si ریخته شده در دمای ۶۲۰°C بر روی سطح شیب دار و اصلاح شده با ۱ درصد منیزیم (الف) و ۱ درصد منیزیم + ۰/۱ درصد استرانسیم (ب)

در شکل های (۱۱-الف) و (۱۱-ب)، اندازه ی متوسط و ضریب شکل ذرات سیلیسیم اولیه در نمونه های مختلف با یکدیگر مقایسه شده اند. با ملاحظه ی نمودار (۱۱-الف)، نتیجه می شود که تأثیر

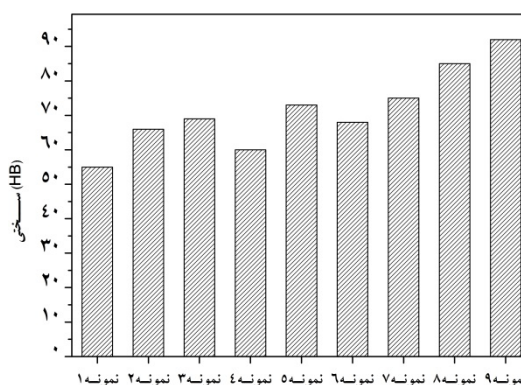
نتیجه گیری

۱- اثر ترکیبی عملیات حرارتی مذاب و روش سطح شیب دار به طور قابل توجهی ریزساختار آلیاژ Al-Si 17% را اصلاح کرد و موجب ریزتر شدن، توزیع یکنواخت تر و کروی شدن بیش تر ذرات سیلیسیم اولیه شد.

۲- افزودن ۱ درصد منیزیم به آلیاژ Al-17% Si، موجب ریز شدن ذرات سیلیسیم اولیه و تغییر شکل آن ها به چندوجهی منظم شد و افزودن ۱ درصد منیزیم به همراه ۰/۱ درصد استرانسیم باعث کاهش دمای رسوب گذاری سیلیسیم اولیه و دمای واکنش یوتکتیک و در نتیجه، اصلاح هم زمان سیلیسیم اولیه و یوتکتیک گردید.

۳- تأثیر توأم عملیات کیفی مذاب و روش سطح شیب دار منجر به ریزتر شدن ذرات سیلیسیم اولیه و اصلاح بیش تر ریزساختار شد. با اصلاح مرفولوژی سیلیسیم اولیه و ریزتر شدن آن، سختی آلیاژ افزایش یافت. اصلاح هر دو فاز سیلیسیم اولیه و یوتکتیک، سختی را بیش تر افزایش داد.

شدن و اصلاح مرفولوژی ذرات سیلیسیم اولیه، سختی افزایش یافته است. در نمونه های ۸ و ۹، به دلیل افزودن هم زمان منیزیم و استرانسیم، اصلاح هم زمان سیلیسیم اولیه و یوتکتیک انجام شده است و سختی بیش تر شده است، به طوری که بیش ترین سختی مربوط به نمونه ی ۹ (۹۲ برینل) می باشد. به طور کلی، گزارش شده است که با اعمال نیروی مخرب، سیلیسیم اولیه ی درشت از زمینه جدا می شود، در حالی که سیلیسیم اولیه ی ریز و اصلاح شده با داشتن پیوندی قوی با زمینه، منجر به بهبود خواص مکانیکی می شود [27].



شکل ۱۲ سختی برینل نمونه های ریخته شده

مراجع

- Gupta, M., and Ling, S., "Microstructure and mechanical properties of hypo/hyper-eutectic Al-Si alloys synthesized using near-net shape forming technique", *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 284-294, (1999).
- Kyffin, W., Rainforth, W. and Jones, H., "Effect of treatment variables on size refinement by phosphide inoculants of primary silicon in hypereutectic Al-Si alloys", *Materials Science and Technology*, pp. 901-905, (2001).
- Li, P., Nikitin, V. I., and Kandalova, E. G., "Effect of melt overheating, cooling and solidification rates on Al-16%Si alloy structure", *Materials Science and Engineering A*, pp. 371-374, (2002).
- Chong, C., Zhong, L. I. and Bo, R. E., "Influences of complex modification of P and RE on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, pp. 301-306, (2007).
- Bian, X., Ma, J. and Ma, Z., "Thermal-rate treatment of molten Al-Si alloys", *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, Vol. 5, pp. 176-182, (1992).

6. Bian,X., Qin,J. and Wang,S.i., "The atomic-structhre changes in Al-16%Si alloy above the liquidius", *Metallurgical and Materials Transactions A*,pp. 2163-2168, (2000).
7. Xu,C.L. and Jiang,Q.C, "Morphologies of primary silicon in hypereutectic Al-Si alloys with melt overheating temperature and cooling rate",*Materials Science and Engineering A*, pp. 451-455, (2006).
8. Diewwanit,A., "Semi-solid processing of hypereutectic aluminum–silicon alloys", MIT, (1996).
9. Hga, T. and Kapranos,P., "Microstructure at Semi-solid condition of Al alloy Strip Cast using a Twin Roll Caster", *7th Int. Conf. on Semi-Solid Proc.Of Alloys and Composites*, Japan, (2002).
10. Hga, T. and Kapranos,P., "Rheocasting Processes using a Cooling Slope plate Low Superheat Casting", *7th Int. Conf. on Semi-Solid Proc. of Alloys and Composites*, Japan, (2002).
11. Birol,Y., "Cooling slope casting and thixoforming of hypereutectic A390 alloy", *Journal of Materials processing Technology*, pp. 200-203, (2008).
12. Birol,Y., "A357 thixoforming feedstock produced by cooling slope casing", *Journal of Materials processing Technology*, pp. 94-101, (2007).
13. Hekmat-Ardakan, Alireza.Ajersch, Frank."Effect of isothermal aging on the semi-solid microstructure of rheoprocessed and partially remelted of A390 alloy with 10% Mg addition", *Material Characterization*, pp.778-785, (2010).
14. Taghavi,F. and GhasemiA., "Study on the effects of the length and angle of inclined plate on the microstructure of A356 aluminum alloy", *Material and Design*, pp.1762-1767,(2009).
15. Birol,Y., "Semi-solid processing of the primary aluminum die casting alloy A365", *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 133-138, (2009).
16. Haga,T. and Suzuki,Sh., "Casting of aluminum alloy ingots for thixoforming using a cooling slope", *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 169-172, (2001).
17. Fredriksson, H. and Akerlind, A., "Materials Processing during Casting", John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, pp. 77-86, (2006).
18. Bian, X. and Wang,W., "Thermal-rate treatment and structure transformation of Al-13%Si alloy melt", *Materials Letters*, pp. 54-58, (2000).
19. Sun,Y., Wang, Q.and Geng,H., "Effects of complex modifying technique on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-Si alloys", *Journal of Materials Science*, pp. 2104-2109, (2012).
20. West, R. and Fredriksson, H., "On the mechanism of facettet growth", *Journal of Materials Science*, pp. 1061-1068, (1985).
21. Dai,H.S. and Liu,X.F., "Optimal holding temperatures and phosphorus additions for primary silicon refinement in Al-high Si alloys", *Materials Science and Technology*, pp. 1183-1188, (2009).
22. Langer, E., "ASM Handbook, Vol. 3", ASM International, USA, pp.1105, (1998).
23. Zhang,J., Fan, Z.and Zhou, L., "Microstructure development of Al-15% Mg₂Si in situ composite with mischmetal addition", *Materials Science and Engineering A*, pp. 104-112,(2000).

-
24. Nogita, K., Drennan, J. and Dahle, A., "Evaluation of Silicon Twinning in Hypoeutectic Al-Si alloys", *Materials Transactions*, pp. 625-628, (2003).
25. Chang, J., Moon, I. and Choi, C., "Refinement of cast microstructure of hypereutectic Al-Si alloys through the addition of rare earth metals", *Journal of Materials Science*, Vol. 33, pp. 5015-5023, (1998).
۲۶. قلم باز، م.، شاهمیری، م. و کریم خرازی، "بررسی اثر سطح شیبدار روی سیلیسیم اولیه و سیلیسیم یونکتیک در آلیاژ A390"، ششمین همایش علمی-دانشجویی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۵).
27. Jiang, Q.C., Xu, C.L., Lu, M. and Wang, H.Y., "Effect of new Al-P-Ti-TiC-Y modifier on primary silicon in hypereutectic Al-Si alloys", *Materials Letters*, pp. 624-628, (2005).
-

بازدهی جریان پالسی در فرایند پوشش دهی نانوذرات طلا از محلول دی‌سیانورات پتاسیم*

پریسا وحدت‌خواه^(۱)سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد^(۲)

چکیده

مقایسه‌ی اثر دو نوع زیرلایه و افزودنی نشان داد که هنگام پوشش دهی پالسی نانوذرات طلا، استفاده از اکسید ایندیم-قلع (به جای مس) و سیس‌تین (به جای یدید پتاسیم) سبب بهبود مرفولوژی، افزایش تعداد نانویلوورها و بازدهی جریان الکتریکی و خواص فتوکاتالیزری می‌شود. مطالعات میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که با افزایش فرکانس پالسی از ۵۰ به ۱۴۲/۸ هرتز و استفاده از یدید پتاسیم، نانوخوشه‌های طلا روی سطح مس ظاهر می‌شوند و ضخامت پوشش و بازدهی جریان افزایش می‌یابند، ولی با کاهش چگالی جریان از ۱۰ به ۲/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، ضخامت پوشش و بازدهی جریان کاهش می‌یابند. واژه‌های کلیدی نانوذرات طلا، رسوب دهی الکتریکی پالسی، سیس‌تین، یدید پتاسیم، مس، اکسید ایندیم-قلع.

Pulse Current Efficiency in Coating Process of Gold Nanoparticles from Potassium Dicyanoaurate Solution

P. Vahdatkhah

S.K. Sadrnezhad

Abstract

Comparison of the effects of two substrates and additives on pulse current electrodeposition of Au nanoparticles showed that using indium-tin oxide instead of Cu and cysteine instead of potassium iodide can improve morphology, current efficiency, photocatalytic effect and increase the number of nanocrystals. The examinations using the field-emission scanning-electron-microscope (FE-SEM) showed that Au nanoclusters appear on the Cu surface when pulse frequency increases from 50 to 142.8 Hz and potassium iodide additive is added, whereas both the coating thickness and the current efficiency increased with the frequency of the pulse current. As current density decreased, the deposition thickness and the cathodic current efficiency decreased from 10 to 2.5 mA/cm².

Key Word Gold nanoparticles, Pulse electrodeposition, Cysteine, Potassium iodide, Cu, Indium-Tin oxide.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۴/۲۹ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

(۲) نویسنده‌ی مسئول، استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

مقدمه

نانوذرات طلا به دلیل خواص منحصر به فرد از قبیل هدایت الکتریکی، زیست سازگاری، رفتار نوری و الکترونیکی تنظیم پذیر، فعالیت کاتالیزری، مقاومت به سایش و پایداری، مورد توجه محققین قرار گرفته اند [1-3]. بیشترین کاربرد نانوذرات طلا، در حسگرهای الکترونیکی، بیوحسگرها و الکترودهای مورد استفاده در سیستم های کاتالیزوری است. در صورتی که نانوذرات طلا روی مواد هادی نشاندن شوند، خواص الکتروکاتالیزری یگانه ای برگرفته از خصوصیات نانوذرات فلزی و نیز، زیرلایه ی هادی به دست می آورند؛ به طوری که می توانند در ساخت حسگرهای الکترونیکی، بیوحسگرها و الکترودهای کاتالیزوری به کار روند [4-8]. مثال قابل توجه، پوشش نانوذرات طلا بر اکسید ایندیم- قلع (AuNPs-ITO) است که به دلیل شفافیت نوری و هدایت الکتریکی خوب اکسید ایندیم- قلع همراه با پایداری شیمیایی بالا، به طور خاص به سینتیک انتقال ناهمگن الکترون کمک کرده و کاربردهای الکتروشیمیایی و الکتروکاتالیزری وسیعی را فراهم کرده است [1,2,5]. چند نمونه از کاربردهای این ماده عبارتند از اندازه گیری الکتروشیمیایی بیوملکول ها مانند اسید اوریک، شناسایی نوری غیرخطی و آشکارسازی طیف نگاری مانند طیف نگاری رزنانس پلاسمای سطحی [5].

شیوه های مختلفی برای رسوب دهی نانوذرات طلا روی اکسید ایندیم- قلع وجود دارند. راه کار کلی، خودمونتاژی بر اساس ملکول های پیونددهنده (Binder) است، ولی در این روش، هدایت و فعالیت کاتالیزری نانوذرات تحت تأثیر ملکول های پیونددهنده قرار می گیرند [8]. برای غلبه بر این مشکل، تاکنون بیش تر از روش رشد دانه ای (Seed-mediated growth) بیش تر از سایر روش ها بهره گرفته شده است [5,8]، اما این روش تا حدی پیچیده و زمان بر است. از روش های نشاندن با فرکانس رادیویی (Radio-Sputtering frequency) [1]، و لیتوگرافی نانوکروی

(Nanospherical lithography) [9]، نیز برای اتصال نانوذرات طلا روی اکسید ایندیم- قلع استفاده می شود. اخیراً هم رسوب دهی الکتروشیمیایی که روشی نسبتاً ساده، سریع، دارای انتخاب پذیری بالا و مقرون به صرفه است، به عنوان روشی مطلوب برای سنتز نانوذرات، به کار گرفته شده است [2,8,10].

برای رسوب دهی الکتروشیمیایی نانوذرات طلا بر اکسید ایندیم- قلع، قبلاً از ولتامتری چرخه ای (Cyclic voltammetry) [2,8,11]، پتانسیل پیمایی (Potential-sweeping) و پلکه پتانسیل (Potential-step) [7] استفاده شده است. در آب کاری طلا، جریان پالسی نسبت به جریان مستقیم، رسوب های براق تر و صاف تری نتیجه می دهد. ریز شدن دانه ها، کم شدن گاز، کاهش تخلخل، افزایش چسبندگی، کاهش مقاومت الکتریکی، یکنواخت شدن ضخامت و سختی، بهبود مقاومت به سایش، تسریع آب کاری و افزایش بازدهی جریان کاتدی در اثر آب کاری با جریان پالسی مشاهده شده است [12,13]. در آب کاری با جریان مستقیم، تنها عامل متغیر، چگالی جریان است؛ اما در آب کاری پالسی، زمان روشن شدن، زمان خاموش شدن و چگالی جریان پیک، سه متغیر مستقل قابل کنترل هستند [13].

نتایج تحقیقات قبلی نشان داده است که استفاده از افزودنی و نوع آن تأثیر به سزایی بر مورفولوژی سطحی نانوذرات رسوب داده شده بر سطح پلاتین دارد. استفاده از افزودنی سیس تئین، سبب تشکیل گمپلکسی با یون های طلا می شود و ذرات طلا را بر سطح پلاتین به طور مجزا رسوب می دهد [14]. به این ترتیب، تعداد نانوذرات طلای رسوب داده شده افزایش می یابد و ذرات دندردیتی شکل، تیغه ای و ناهموار حاصل می شوند [15]. وجود سیس تئین یا یون های یدید در محلول رسوب دهی الکتریکی، باعث تغییر قابل ملاحظه ای اندازه و جهت گیری نانوذرات طلا روی زیرلایه ی کربن شیشه ای می شود [16]. با حضور ۱۰۰ میکرومولار سیس تئین و یون یدید، نانوذرات طلا

استفاده شد. الکترودهی مسی ابتدا و قبل از هر مرحله‌ی آزمون، با سنباده‌ی ۳۰۰۰ سنباده زده شد و سپس، با استفاده از ذرات پودر آلومینا به قطر ۰/۳ و ۰/۵ میکرومتر تا رسیدن به سطح آینه‌ای پولیش شد. پس از آن، با اسید کلریدریک ۵ درصد به مدت ۲۰ ثانیه اسیدشویی شد و در نهایت، با آب مقطر و آستون شستشو و خشک شد. الکترودهی اکسید ایندیم-قلع نیز به ترتیب در محلول‌های آب صابون، آب مقطر و آستون به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فوق صوت قرار گرفت. در جدول (۲)، شرایط اعمالی و تغییرات بازدهی جریان در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا آورده شده است. شرایط اولیه در این پژوهش (نمونه‌ی یک)، بر اساس شرایط بهینه‌ی به دست آمده در تحقیق قبلی [۱۳]، انتخاب شد و با بررسی متغیرهای مختلف در جدول (۲)، رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا روی زیرلایه‌های مختلف انجام شد.

جدول ۲ شرایط اعمالی در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی

نانوذرات طلا (زمان کل آب‌کاری: ۱ دقیقه، چرخه‌ی کاری: ۳۰

درصد، غلظت طلا: ۰/۵ mM)

نمونه	چگالی جریان (mA/cm ²)	فرکانس (Hz)	افزودنی	زیرلایه
۱	۱۰	۵۰	سیستین	مس
۲	۱۰	۱۰۰	سیستین	مس
۳	۱۰	۱۴۲/۸	سیستین	مس
۴	۵	۵۰	سیستین	مس
۵	۲/۵	۵۰	سیستین	مس
۶	۱۰	۵۰	KI	مس
۷	۱۰	۵۰	سیستین	ITO

برای تعیین بازدهی جریان کاتدی، از نسبت ضخامت تجربی به ضخامت تئوری استفاده شد. ضخامت‌های تئوری و تجربی با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شوند [17]:

$$T = \frac{w \times 10000}{d \times A} \quad (1)$$

در این رابطه، w وزن ماده‌ی آب‌کاری شده (گرم)، d ، چگالی (گرم بر سانتی‌متر مکعب)، A مساحت

به ترتیب در محدوده اندازه‌ی ۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر در صفحه‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) و در محدوده اندازه‌ی ۱۰ تا ۴۰ نانومتر در صفحه‌ی (۱۱۱) روی کربن شیشه‌ای توسط محققین قبلی تشکیل شده‌اند [16].

در تحقیق حاضر، تأثیر زیرلایه‌های اکسید ایندیم-قلع و مس و دو نوع افزودنی سیستین و یدید پتاسیم بر مرفولوژی سطحی و بازدهی جریان کاتدی در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا از محلول دی‌سیانورات پتاسیم به طور کمی و در مقایسه با هم بررسی می‌شوند. اثر متغیرهای رسوب‌دهی مانند فرکانس پالس و چگالی جریان کاتدی بر مرفولوژی سطحی رسوب و بازدهی جریان الکتریکی با هم مقایسه و مقادیر بهینه معرفی می‌شوند. درک اثر این متغیرها می‌تواند تلاش برای بهبود خواص غیرخطی نوری و انتقال بار در پوشش نانوذرات طلا بر سطح زیرلایه‌ی اکسید ایندیم-قلع و مس را تسهیل کند و تعداد محصولات به دست آمده برای کاربردهای گوناگون با استفاده از پوشش طلا با ابعاد نانو را افزایش دهد.

مواد و روش انجام آزمایش

برای انجام عملیات آب‌کاری، از محلول نشان داده شده در جدول (۱) استفاده شد. غلظت طلا و افزودنی‌ها در محلول، به ترتیب ۰/۵ و ۰/۰۵ میلی‌مولار بود.

جدول ۱ شرایط محلول در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی

نانوذرات طلا

نام ترکیب	غلظت (گرم بر لیتر)	pH (تنبیت شده با KOH)
KAu(CN) ₂	۰/۱۰	≈۸/۵
K ₄ P ₂ O ₇	۱/۵۰	
C ₄ H ₆ O ₄	۰/۵۰	
C ₂ H ₂ O ₄	۰/۱۰	

در این تحقیق، از الکترودهای اکسید ایندیم-قلع و مس برای رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا

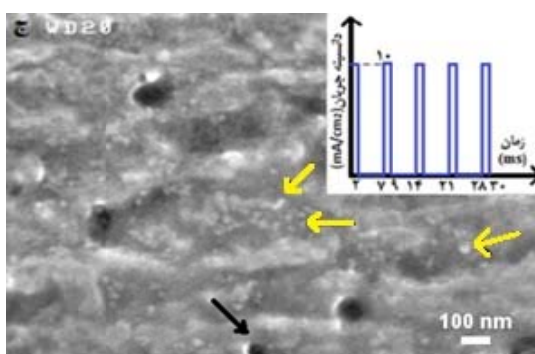
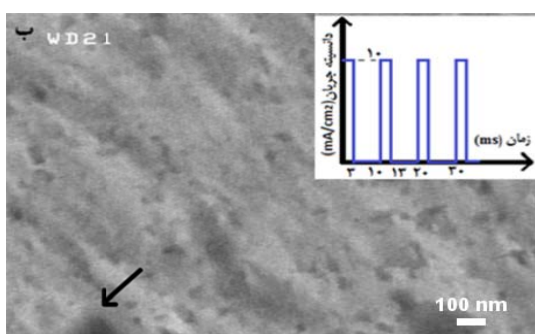
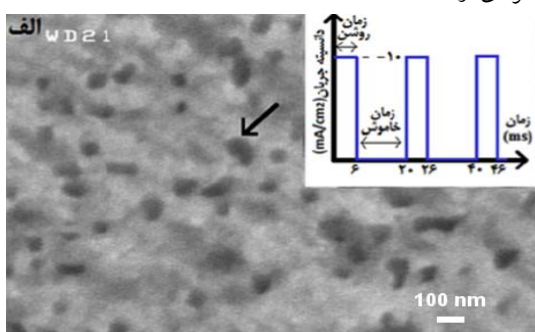
می‌یابد، بر بازدهی جریان کاتدی بیش از ۲۰۰ درصد افزوده می‌شود. اثر فرکانس بر ریزساختار پوشش‌های طلای رسوب داده شده، در شکل (۱) نشان داده شده است.

جدول ۳ درصد افزایش بازدهی جریان الکترودها نسبت به

نمونه‌ی اول

نمونه	۲	۳	۴	۵	۶
$\frac{(CE_n - CE_1)}{CE_1} \times 100$	۱۰۰	۲۱۶/۷	-۱۶/۷	-۳۳/۳	۱۵۰

CE_n : بازدهی جریان در نمونه‌ی n-ام و CE_1 : بازدهی جریان در نمونه‌ی اول.



شکل ۱ تصاویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکترود نانوذرات طلا روی مس در فرکانس (الف) ۵۰، (ب) ۱۰۰ و (پ) ۱۴۲/۸ هرتز. حفره‌ها و خوشه‌ها به ترتیب با پیکان‌های مشکی و زرد رنگ نشان داده شده‌اند.

(سانتی‌متر مربع) و ضخامت ماده‌ی رسوب داده شده است. برای به دست آوردن وزن تئوری ماده‌ی رسوب داده شده، از رابطه‌ی (۲) استفاده می‌شود [17]:

$$W = \frac{I_{av} \times t \times \text{atomic weight}}{96500 \times \text{valency}} \quad (2)$$

در رابطه‌ی (۲)، I_{av} جریان میانگین (جریان پیک×چرخه‌ی کاری) و t زمان واقعی (کل رسوب دهی) بر حسب ثانیه است. وزن تجربی ماده‌ی آب کاری شده روی الکترود نیز با به دست آوردن تفاوت وزن الکترود قبل و بعد از آب کاری به دست می‌آید. مطابق با تعریف بازدهی جریان، ضخامت با بازدهی نسبت مستقیم دارد. در این تحقیق، با توجه به زمان رسوب دهی و چرخه‌ی کاری مساوی در تمام آزمون‌ها، وزن نانوذرات طلای رسوب داده شده (تئوری) در تمام نمونه‌ها برابر بود. به همین دلیل، برای بررسی بهتر بازدهی جریان کاتدی الکترودها، وزن نانوذرات طلای رسوب داده شده (تجربی) با یکدیگر مقایسه شد و الکترود شماره‌ی ۱ به عنوان شرایط اولیه، مبنای مقایسه‌ی نمونه‌ها در نظر گرفته شد.

برای تعیین مقدار طلا در محلول سیانیدی طلا، از دستگاه طیف‌نگار جذب اتمی (AAS) مدل جی بی سی آوانتا پی ام (GBC Avanta PM) ساخت کشور استرالیا و برای بررسی تعیین مرفولوژی ریزساختار پوشش‌های ایجاد شده، از میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل هیتاچی اس ۴۱۶۰ (Hitachi S4160) ساخت کشور ژاپن استفاده شد. برای تحلیل تصویرهای گرفته شده توسط میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، از نرم افزار کلمکس (Clemex) استفاده شد.

نتایج و بحث

اثر فرکانس بر بازدهی جریان کاتدی و مرفولوژی سطحی الکترود. در جدول (۳)، درصد افزایش بازدهی جریان کاتدی در الکترودها نسبت به نمونه‌ی اول آورده شده است. مطابق با نتایج داده شده در جدول (۳)، وقتی فرکانس از ۱۰۰ به ۱۴۲/۸ هرتز افزایش

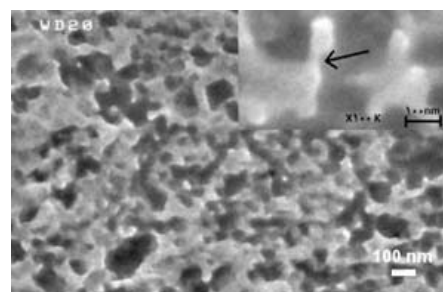
تئوری جوانه زنی، است که سازوکارهای جوانه زنی و رشد در کل زمان رسوب دهی، در الکترودها در حال وقوع است. رقابت بین این دو سازوکار، تعیین کننده ی اندازه، شکل، چگالی، توزیع و فاصله ی بین ذرات در نمونه ها می باشد [15]. با توجه به تئوری جوانه زنی، با افزایش فرکانس، ذرات ریز می شوند، ولی با توجه به مساحت مقطع پوشش روی الکتروود و چگالی ذرات رسوب کرده، زمانی که چگالی ذرات از حد بهینه بیشتر شود، به هم پیوستگی و افزایش اندازه ی ذرات مشاهده خواهد شد. در الکترودهای AuNPs-Cu نیز به دلیل بیشتر چگالی ذرات از حد بهینه با افزایش فرکانس، اندازه ی ذرات افزایش یافته است (شکل ۱).

تعداد زیادی از خوشه های کوچک نانوذرات طلای تشکیل شده روی سطح که به طور اتفاقی توزیع شده اند، در شکل (۱-ج) مشاهده می شود. خوشه، مجموعه ای از اتم ها یا مولکول های متصل به هم و یک جسم فیزیکی واسطه بین اتم ها یا مولکول های انفرادی و ماده ی متراکم است. خوشه ها به دلیل اندازه ی محدودی که دارند، خواص الکترونیکی، نوری، مغناطیسی و کاتالیزری ویژه ای دارند [19]. پس از ایجاد جوانه ها، خوشه های کوچکی ایجاد می شوند. با رشد این خوشه ها، ساختارهای بلوری متفاوتی می توانند به وجود آیند که منجر به تولید نانوبلورهای با شکل های متفاوت می شوند. بنابراین، با استفاده از خوشه ها، مشاهده ی تغییر خواص اساسی ماده با شکل گیری ساختارهای بلوری متفاوت از جوانه ها میسر است [20]. برخی از خوشه های دارای شکل مشخصه، با پیکان در شکل (۱-ج) نشان داده شده اند. چون خوشه ها به خوبی از هم جدا نشده اند، اندازه ی میانگین خوشه قابل اندازه گیری نیست.

با توجه به ضخامت پوشش در اطراف حفره ها که در شکل (۱) با پیکان مشخص شده است، افزایش ضخامت پوشش در این مناطق به خوبی قابل مشاهده است. این تأثیر با افزایش بازدهی جریان کاتدی داده شده در جدول (۳) منطبق است. نتایج

تصویرهای (۱-الف)، (۱-ب) و (۱-ج)، به ترتیب مربوط به نمونه های ۱، ۲ و ۳ هستند. منطقه ی روشن، مرفولوژی سطوح مربوط به پوشش نانوذرات طلا روی مس و مناطق تیره، تخلخل پوشش را نشان می دهد. مرفولوژی سطح رسوب به پتانسیل اعمالی، زمان رسوب دهی، ترکیب محلول و آماده سازی زیرلایه بستگی دارد [18]. فرکانس پالس بر غلظت یون های فلزی موجود در لایه ی نفوذ و اضافه ولتاژ سطحی تأثیر می گذارد. افزایش نوسان تناوبی مربوط به لایه ی نفوذ پالسی، با افزایش فرکانس پالس همراه است. با توجه به رابطه های (۱) و (۲) وزن و ضخامت تئوری ماده ی آب کاری شده و بازدهی نباید با فرکانس تغییر کنند؛ ولی وزن و ضخامت تجربی و بازدهی عملاً با فرکانس تغییر کنند، ولی با تغییر فرکانس، وزن تجربی ماده ی آب کاری شده، ضخامت تجربی و بازده تغییر می کنند که دلیل آن، افزایش غلظت یون های فلزی در لایه ی نفوذ است. با افزایش فرکانس تا حدود ۳ برابر (از ۵۰ به ۱۴۲/۸ هرتز)، وزن تجربی نانوذرات پوشش داده شده نیز تا حدود ۳ برابر افزایش می یابد.

با توجه به تئوری جوانه زنی، انتظار می رود با افزایش فرکانس پالس و افزایش سرعت جوانه زنی، رسوبات دانه ریز به دست آیند [12]؛ ولی با توجه به مرفولوژی سطوح نشان داده شده در شکل (۱)، افزایش فرکانس سبب افزایش ضخامت، چگالی و به هم پیوستگی ذرات می شود. در شکل (۲)، به هم پیوستگی ذرات و بزرگ شدن قطر آنها که با پیکان مشخص شده اند، به خوبی دیده می شود.



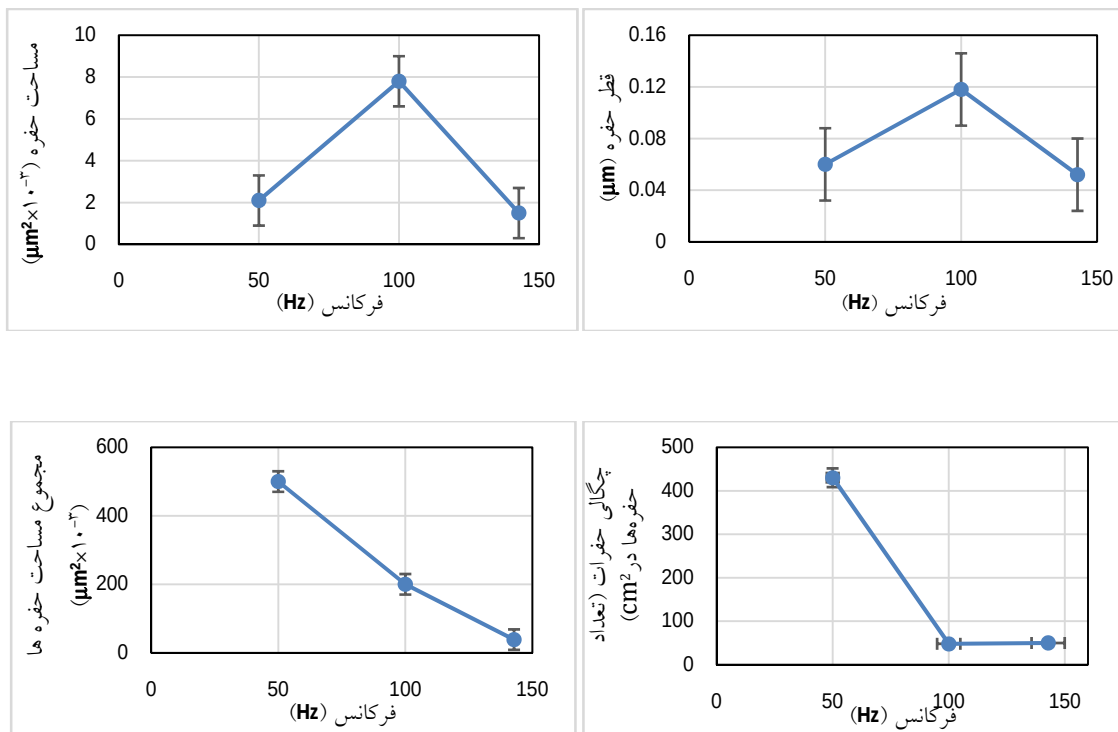
شکل ۲ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکتروود نانوذرات طلا روی مس ساخته شده در فرکانس ۱۴۲/۸ هرتز
دلیل وجود تناقض در مشاهدات عینی به نتایج

است، ولی از ۱۰۰ تا ۱۴۲/۸ هرتز میزان ثابتی داشته است. در واقع در فرکانس ۱۴۲/۸ هرتز، هم میزان کل تخلخل کاهش یافته است و هم قطر و مساحت حفره‌ها کوچک شده‌اند. این موضوع، نشان‌دهنده‌ی کیفیت سطحی بالای به‌دست‌آمده در این فرکانس است.

با افزایش فرکانس، به‌هم‌پیوستگی ذرات و توزیع باز قطر ذرات رخ می‌دهد. این اثر با افزایش فرکانس از ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز، منجر به کاهش مساحت کل حفره‌های سطحی و افزایش اندازه و مساحت حفره‌ها مطابق شکل (۱) می‌شود. اما با افزایش فرکانس از ۱۰۰ تا ۱۴۲/۸ هرتز، چگالی ذرات تولید شده به حدی زیاد است که افزون بر کاهش مساحت کل حفره‌های سطحی، مساحت و اندازه‌ی آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. مشاهدات عینی نشان می‌دهند که فرکانس ۱۵۰ هرتز، فرکانس مناسبی برای رسوب‌دهی نانوذرات طلا روی مس است.

حاصل از بررسی تأثیر فرکانس بر اندازه‌ی ذرات طلای پوشش داده شده، با مشاهدات به‌دست‌آمده در مرجع [3] مطابقت دارد. تأثیر افزایش فرکانس بر اندازه و مساحت حفره‌های سطحی برای الکتروود نانوذرات طلا روی مس، با استفاده از نرم‌افزار تحلیل تصویری کلمکس تعیین شد و نتایج حاصل در شکل (۳) آورده شده است.

مقایسه‌ی قطر، مساحت و چگالی حفره‌های موجود در نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ نشان می‌دهد که با افزایش فرکانس تا حدود ۱۵۰ هرتز، مساحت حفره‌ها در مجموع کاهش می‌یابد (شکل ۳). کمینه، بیشینه و میانگین قطر و مساحت حفره‌ها از فرکانس ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز افزایش و سپس، از ۱۰۰ تا ۱۴۲/۸ هرتز کاهش می‌یابد. چگالی حفره‌های سطحی نیز با افزایش فرکانس از ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز کاهش چشم‌گیری داشته



شکل ۳ تأثیر افزایش فرکانس بر قطر، مساحت و چگالی حفره‌های سطحی الکتروود نانوذرات طلا روی مس

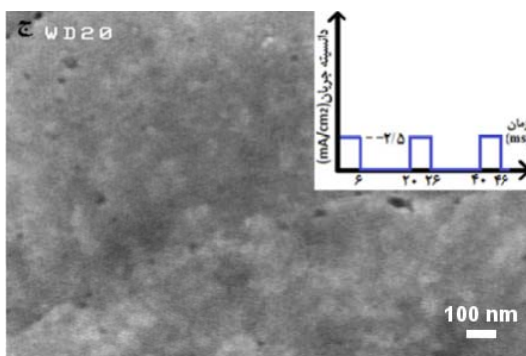
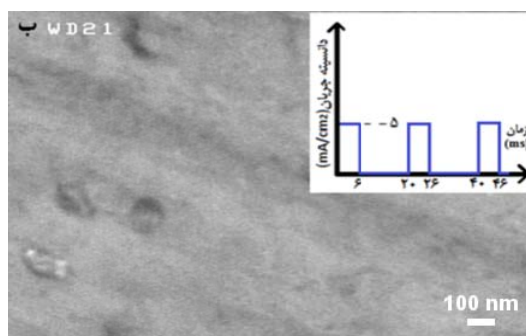
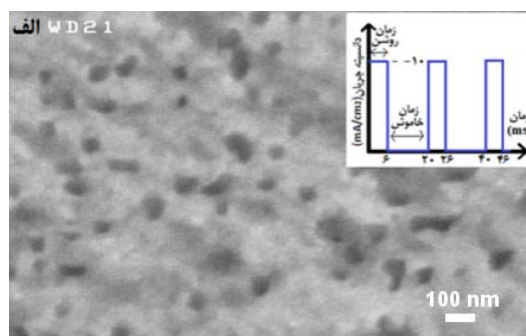
هم‌زمان با میزان تخلخل، کاهش می‌یابند. این نتیجه با رابطه‌ی (۲) هم‌خوانی دارد. با فرض یکسان بودن سطح الکترودهای پوشش داده شده، کاهش چگالی جریان را می‌توان مستقیماً به کاهش جریان پیک و وابسته کرد. طبق این رابطه، با کاهش جریان پیک، وزن ماده‌ی رسوب کرده، ضخامت پوشش نانوذرات طلا و در نتیجه، بازده جریان کاتدی کاهش خواهد یافت. ضخامت لایه‌ی نفوذی پالسی، افزون بر فرکانس، به چگالی جریان نیز مرتبط است. در نتایج تحقیقات قبلی نیز مشاهده شده است که چگالی جوانه‌زنی به‌طور نمایی با ولتاژ اضافی افزایش می‌یابد. رابطه‌ی بین چگالی جریان (i) و ولتاژ اضافی (η) با معادله‌ی تافل بیان می‌شود (رابطه‌ی (۳)). در این رابطه، a و b ثابت‌های تافل می‌باشند. وابستگی نمایی به دلیل توزیع انرژی فعال‌سازی، با مکان‌های جوانه‌زنی مرتبط است [4].

$$\eta = a + b \times \log i \quad (3)$$

با کاهش چگالی جریان، مکان‌های جوانه‌زنی برای نانوذرات طلا کاهش می‌یابند، ولی هم‌زمان با آن، رشد ذرات افزایش خواهد یافت. مطابق شکل (۴)، ذرات به‌گونه‌ای رشد کرده اند که سطح الکتروده را پوشانده‌اند و باعث کاهش تخلخل سطحی شده‌اند.

اثر افزودنی بر بازدهی جریان کاتدی و مورفولوژی سطحی الکتروده. شکل (۵-الف) و (۵-ب)، به ترتیب مربوط به نمونه‌های ۱ و ۶ هستند. در نمونه‌ی ۱، افزودنی سیستین و در نمونه‌ی ۶، افزودنی یدید پتاسیم استفاده شده است. در شکل (۵) مشاهده می‌شود که با افزودن یدید پتاسیم، تخلخل کاهش پیدا کرده است و تعداد زیادی از نانوحوشه‌ها در سطح تشکیل شده‌اند. برخی از این خوشه‌ها در شکل (۵-ب) با پیکان مشخص شده‌اند. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۳)، بازدهی جریان کاتدی و در نتیجه،

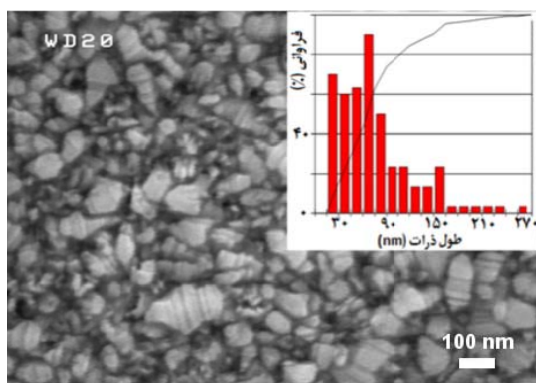
اثر چگالی جریان بر بازدهی جریان کاتدی و مورفولوژی سطحی الکتروده. در شکل (۴)، اثر چگالی جریان بر مورفولوژی پوشش قابل مشاهده است. تفاوت قابل توجه در شکل‌های (۴-ب) و (۴-ج) نسبت به (۴-الف)، کاهش تخلخل همراه با کاهش چگالی جریان و تشکیل لایه‌ی هموار است.



شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکتروده نانوذرات طلا روی مس در چگالی جریان (الف) ۱۰، (ب) ۵ و (ج) $2/5 \text{ mA/cm}^2$

همان‌گونه که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، با کاهش چگالی جریان، ضخامت و بازدهی کاتدی

مُرفولوژی پوشش، فرایند الکتروشیمیایی است، ولی زمانی که ضخامت رسوب کاهش می‌یابد، زیرلایه نقش بسیار مهمی در این زمینه ایفا می‌کند [22]. از آنجا که ضخامت تئوری در تمام نمونه‌ها به‌جز نمونه‌ی شماره‌ی ۵، برابر با 0.2 میکرومتر و برای نمونه‌ی ۵، برابر با 0.05 میکرومتر است، زیرلایه در مُرفولوژی پوشش مورد مطالعه در این تحقیق نقش اساسی دارد.

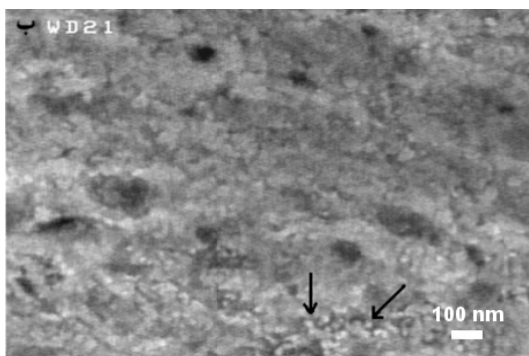
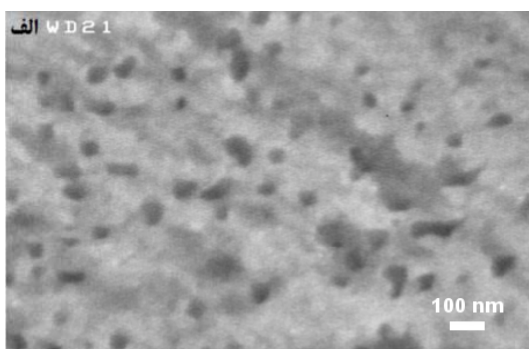


شکل ۶ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به الکتروُد AuNPs-ITO پس از فرایند پوشش دهی

مقاومت ویژه‌ی مس برابر با $16/8$ نانو اهم. متر و مقاومت زیر لایه (Sheet) اکسید ایندیم- قلع برابر با 15 اهم بر سانتی متر مربع است. این اعداد نشان‌دهنده‌ی این هستند که اکسید ایندیم- قلع نسبت به مس، از مقاومت الکتریکی بیش‌تری برخوردار است. گزارش‌ها در مراجع علمی حکایت از رابطه‌ی عکس بین مقاومت زیرلایه با اندازه‌ی ذرات طلا دارد [23,24].

همان‌طور که در تصویر به‌دست آمده توسط میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکتروُد نانوذرات طلا روی الکتروُد اکسید ایندیم- قلع مشاهده می‌شود (شکل ۶)، سطح پوشش مشتمل بر دو فاز است؛ یکی با دانه‌های کوچک و توزیع سطحی غیریکنواخت و دیگری، دارای دانه‌های بزرگ که بر روی بلورهای رشد کرده در فاز اول، شکل می‌گیرند. هیستوگرام اندازه‌ی نانوذرات طلا روی اکسید ایندیم- قلع، در شکل (۶) آمده است. با توجه به این

ضخامت رسوب در حضور افزودنی یدید پتاسیم بیش‌تر از سیس‌تئین است. بنابراین، افزودنی یدید پتاسیم بیش‌تر از سیس‌تئین با یون‌های طلا تشکیل کمپلکس می‌دهد و در نتیجه، افزایش چگالی جوانه‌زنی موجب کاهش تخلخل و تشکیل نانوخوشه‌ها بر سطح الکتروُد می‌شود.



شکل ۵ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکتروُد نانوذرات طلا روی مس در حضور افزودنی سیس‌تئین (الف) و یدید پتاسیم (ب)

اثر زیرلایه بر مُرفولوژی سطحی الکتروُد - همان‌گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، با تغییر زیرلایه از مس به اکسید ایندیم- قلع، بلورهای فراوانی با اندازه دانه‌های متنوع با گذشت زمان، رشد می‌کنند. سینتیک جوانه‌زنی و رشد بلورها در مراحل آغازین رسوب‌گذاری که بستگی به ترکیب محلول، پی‌اچ، دما و ماهیت زیرلایه دارد، بر خواص فیزیکی و مُرفولوژی رسوب تأثیر دارد [21]. هنگامی که ضخامت رسوب به 1 میکرومتر یا بیش‌تر می‌رسد، عامل اصلی در

۲- با افزایش فرکانس و افزودن یدید پتاسیم، ضخامت پوشش و بازدهی جریان کاتدی افزایش یافتند و نانوخوشه‌های طلا روی سطح مس مشاهده شدند.

۳- با کاهش چگالی جریان، ضخامت و بازدهی الکتریکی کاهش پیدا کرد.

۴- با تغییر زیرلایه از مس به اکسید ایندیم-قلع، مرفولوژی سطح بهبود یافت. این بهبود، با افزایش چگالی جوانه‌زنی و تنوع تعداد، اندازه و شکل بلورهای رشد کرده با گذشت زمان همراه بود که منجر به تولید نانوذرات طلا با میانگین اندازه‌ی ذرات ۷۵ نانومتر شد.

تشکر و قدردانی

به‌این وسیله، از همکاری ارزنده‌ی آقایان روزبه سیاوش مؤخر و محسن صالحی دولابی برای انجام این پژوهش و حمایت معاون پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف، قدردانی می‌شود.

هیستوگرام، کمینه، بیشینه و میانگین اندازه‌ی نانوذرات طلا به‌ترتیب ۲۰، ۳۰۰ و ۷۵ نانومتر است.

در شکل (۶)، سطح صاف و بلورین نانوذرات طلا مشاهده می‌شود که با سازوکار رشد جانبی غیریکنواخت ایجاد شده‌اند. رشد این سطوح صاف در مقیاس اتمی به‌وسیله‌ی حرکت پلکه‌ها روی سطوح صورت می‌گیرد. در واقع، فصل مشترک نفوذی از تعداد زیادی پلکه‌ی سطحی (تولید تعدادی پلکه از صفحه‌های فشرده) که شامل ناپیوستگی (jog) هستند، تشکیل می‌شود. چنین سطحی، ضریب جایابی (Accommodation factor) بسیار بالایی دارد و رشد آن به‌آسانی انجام می‌شود. با پیوستن یا ترک اتم‌ها در ناپیوستگی‌های موجود در این پلکه‌ها، حرکت این پلکه‌ها روی سطح بلور امکان‌پذیر می‌شود [25].

نتیجه‌گیری

۱- با افزایش فرکانس تا ۱۴۲/۸ هرتز، کاهش چگالی جریان تا ۲/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و استفاده از افزودنی یدید پتاسیم، تخلخل کاهش یافت.

مراجع

1. Ballarin, B., Cassani, M. C., Maccato, C. and Gasparotto, A., "RF-sputtering preparation of gold-nanoparticle-modified ITO electrodes for electrocatalytic applications," *Nanotechnology*, Vol. 22, p. 275711, (2011).
2. Dai, X. and Compton, R. G., "Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium tin oxide film coated glass: Application to the detection of arsenic(III)," *Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, Vol. 22, pp. 567-70, (2006).
3. Sarvestani, R. K. and Williams, J. D., "Frequency-Dependent Control of Grain Size in Electroplating Gold for Nanoscale Applications," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 13, pp. D37-D39, (2010).
4. Olson, T. S., Atanassov, P. and Brevnov, D. A., "Electrodeposition of Gold Particles on Aluminum Substrates Containing Copper," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 1243-1250, (2004).
5. Oyama, M., "Wet Chemical Preparations and Electrochemical Applications of Metal Nanoparticle-

- Attached Indium Tin Oxide Electrodes," *Review of Polarography*, Vol. 53, pp. 3-18, (2007).
6. Mei Gao, D., Sun, Y. Y., Zhao, Q., Bo Hu, J. and Long Li, Q., "Determination of hemoglobin at a novel NH₂/ITO ion implantation modified electrode," *MicrochimicaActa*, Vol. 160, pp. 241-246, (2008).
 7. Tang, Y.-Y. and Chen, P.-Y., "Gold Nanoparticle-electrodeposited Electrodes Used for p-Nitrophenol Detection in Acidic Media: Effect of Electrodeposition Parameters on Particle Density, Size Distribution, and Electrode Performance," *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol. 58, pp. 723-731, (2011).
 8. Wang, L., Mao, W., Ni, D., Di, J., Wu, Y. and Tu, Y., "Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium/tin oxide film coated glass and its application for electrochemical biosensor," *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, pp. 673-676, (2008).
 9. Sun, F., Cai, W., Li, Y., Duan, G., Nichols, W., Liang, C., Koshizaki, N., Fang, Q. and Boyd, I., "Laser morphological manipulation of gold nanoparticles periodically arranged on solid supports," *Applied Physics B*, Vol. 81, pp. 765-768, (2005).
 10. Ustarroz, J., Gupta, U., Hubin, A., Bals, S. and Terryn, H., "Electrodeposition of Ag nanoparticles onto carbon coated TEM grids: A direct approach to study early stages of nucleation," *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, pp. 1706-1709, (2010).
 11. Choi, Y.-B., Kim, H., Han, G., Kim, H.-H. and Kim, S., "Voltammetric detection of trimethylamine using immobilized trimethylamine dehydrogenase on an electrodeposited goldnanoparticle electrode," *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, Vol. 16, pp. 631-637, (2011).
 12. QI-XIA, Y., "The effects of duty cycle and frequency on the crystal size of pulse-plated gold," *Plating and surface finishing*, Vol. 76, pp. 52-53, (1989).
۱۳. سیاوش موخر، ر، "آبکاری پالسی طلای خالص و آلیاژی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۸۹).
14. Dolati, A., Imanieh, I., Salehi, F. and Farahani, M., "The effect of cysteine on electrodeposition of gold nanoparticle," *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 176, pp. 1307-1312, (2011).
 15. Sakai, N., Fujiwara, Y., Arai, M., Yu, K., and Tatsuma, T., "Electrodeposition of gold nanoparticles on ITO: Control of morphology and plasmon resonance-based absorption and scattering," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 628, pp. 7-15, (2009).
 16. El-Deab, M. S., Sotomura, T. and Ohsaka, T., "Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au (100)-like gold nanoparticles," *Electrochemistry Communications*, Vol. 7, pp. 29-34, (2005).
 17. Shanthi, C., Barathan, S., Jaiswal, R. and Arunachalam, R. "Study of surface morphology in DC and pulse plating of silver alloy," *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, Vol. 16, p. 128, (2009).

18. Li, Y. and Lasia, A., "Study of gold deposition on copper by electrochemical and microscopic techniques," *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 27, pp. 643-650, (1997).
 19. Kashtanov, P., Hippler, R., Smirnov, B. and Bhattacharyya, S., "Thermal fragmentation of nano-size clusters on surfaces," *EPL (Europhysics Letters)*, Vol. 90, p. 16001, (2010).
 20. Binns, C., "Materials produced by assembling gas-phase nanoclusters," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 8, pp. 203-209, (2004).
 21. Li, Y., Chrzanowski, W. and Lasia, A., "Nucleation and crystal growth in gold electrodeposition from acid solution Part I: Soft gold," *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 26, pp. 843-852, (1996).
 22. Paunovic, M., Schlesinger, M. and Snyder, D. D., "Fundamental Considerations," in *Modern Electroplating*, ed: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1-32, (2010).
 23. Bu, L., Wang, W. and Wang, H., "Effect of the substrate on the electrodeposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films," *Materials Research Bulletin*, Vol. 43, pp. 1808-1813, (2008).
 24. Bouraiou, A., Aida, M., Tomasella, E. and Attaf, N., "ITO substrate resistivity effect on the properties of CuInSe_2 deposited using two-electrode system," *Journal of materials science*, Vol. 44, pp. 1241-1244, (2009).
 25. Abbaschian, R. and Reed-Hill, R. E., "Physical Metallurgy Principles", 3rd ed., pp. 441, Tehran: Nopardazan Publisher, (2002).
-

تأثیر میزان کربنات سدیم و فعال سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت*

کاظم شیبانی تدرجی^(۱) محمد حسن عباسی^(۲) مرتضی شمعیان^(۳)

چکیده

در این پژوهش، سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم بررسی شده است. برای این منظور، مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با سه نسبت مولی مختلف ۱:۴:۲، ۱:۴:۳ و ۱:۴:۴ هر کدام به مدت ۴۰ ساعت فعال سازی شد. الگوهای پراش پرتوی ایکس از نمونه های فعال سازی شده نشان دادند که با انجام آسیاکاری بر روی نمونه ها با نسبت های مختلف کربنات سدیم تا ۴۰ ساعت، هیچ واکنشی درون محفظه ی آسیاکاری رخ نمی دهد. افزون بر این، تأثیر فعال سازی مکانیکی بر کاهش اندازه ی ذرات مولیبدنیت در سه مخلوط با نسبت های مختلف کربنات سدیم با استفاده از روش ویلیامسون- هال بررسی شد و مشخص شد که افزایش میزان کربنات سدیم درون مخلوط سبب کاهش تأثیر فعال سازی مکانیکی بر اندازه ی ذرات مولیبدنیت می شود. به منظور بررسی فرایند احیاء، آزمون آنالیز حرارتی همزمان با سه نرخ حرارت دهی خطی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه ی سانتی گراد بر دقیقه بر روی نمونه ها انجام شد و مشخص شد که افزایش کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری سبب افزایش دمای واکنش احیاء می شود. نتایج حاصل از آزمون آنالیز حرارتی به سه روش سینتیکی فریدمن، کسینجر، و اوزاوا تحلیل شد و دیده شد که انرژی فعال سازی واکنش احیاء با افزایش میزان کربنات سدیم افزایش می یابد.

واژه های کلیدی مولیبدنیت، احیای کربوترمی، سینتیک، کربنات سدیم، فعال سازی مکانیکی.

The Effects of Mechanical Activation and Sodium Carbonate on Kinetics of Carbothermic Reduction of Molybdenite

K. Sheybani M.H. Abbasi M. shamanian

Abstract In this research, kinetics of carbothermic reduction of molybdenite in the presence of different amounts of sodium carbonate has been studied. Mixed powders consisting of molybdenite, graphite and sodium carbonate with three mole-ratios of 1:4:2, 1:4:3 and 1:4:4 were mechanically activated for 40 hours. The results of X-ray diffraction on activated samples showed that no reaction occurs in different samples during milling. The effect of mechanical activation on reduction of molybdenite particle size in three mixtures having different amounts of sodium carbonate was investigated by the Williamson-Hall method. The results indicated that the grain size of molybdenite increases with increasing the amount of sodium carbonate in different samples. To study the kinetics of carbothermic reduction of molybdenite in the presence of different amounts of sodium carbonate, simultaneous thermal analysis (STA) with heating rates of 10, 15 and 20 °C/min was carried out on activated samples. The results were evaluated using the Friedman, Kissinger and Ozawa approaches and it was found that the temperature and activation energy of molybdenite carbothermic reduction in the presence of sodium carbonate increase with an increase in the amount of sodium carbonate in different samples.

Key Word Molybdenite, Carbothermic reduction, Kinetics, Sodium Carbonate, Mechanical activation.

* نسخه ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۶/۱ و نسخه ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده ی مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

مقدمه

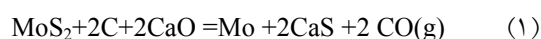
مولیبدن و آلیاژهای آن، از جمله مواد فلزی ارزشمندی هستند که در صنایع مختلف نظیر صنایع شیمیایی، صنایع فولاد، انرژی هسته‌ای و صنایع الکتریکی کاربردهای وسیعی دارند. مولیبدنیت، منبع اصلی و مهم‌ترین کانی برای استحصال مولیبدن به‌شمار می‌آید. با توجه به اهمیت مولیبدن و آلیاژهای آن، همواره مطالعه و بررسی به‌منظور بهبود فرایندهای استحصال و تولید این فلز مورد توجه بوده است.

در بین روش‌های صنعتی و آزمایشگاهی متعددی که برای استحصال مولیبدن از کُنسانتره مولیبدنیت (MoS_2) وجود دارند، روش تشویه (Roasting) مرسوم‌ترین است. در این روش، پس از تشویه مولیبدنیت و خالص‌سازی اکسید به‌وجود آمده، احیای اکسید خالص توسط هیدروژن برای تولید مولیبدن انجام می‌شود [۱]. این روش، عیب‌های متعددی از جمله آلودگی زیست محیطی به‌دلیل تولید و پخش SO_2 ، هزینه بالا به‌دلیل طولانی بودن زمان تشویه در کوره‌های طبقه‌ای و هدر رفتن مولیبدن به‌دلیل فرار بودن ترکیب‌های اکسیدی، دارد [۲-۴]. به‌همین دلیل، در سال ۱۹۹۳ احیای کربوترمی مولیبدنیت مورد توجه قرار گرفت. احیای مستقیم مولیبدنیت توسط کربن، از نقطه نظر ترمودینامیکی میسر نیست، زیرا ثابت تعادل این واکنش کوچک است و انجام واکنش به دمای بسیار بالایی نیاز دارد [۵]. از این‌رو، استفاده از عواملی که بتوانند جنبه‌های ترمودینامیکی احیا را تقویت کنند، مطرح شده است. استفاده از مواد جاذب گوگرد، یکی از این عوامل است. در واقع، استفاده از مواد جاذب گوگرد می‌تواند دو پیامد مثبت به‌شرح زیر برای واکنش احیای مستقیم مولیبدنیت داشته باشد [۶ و ۷]:

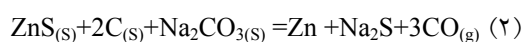
۱- غلبه بر مشکل انتشار SO_2 و جلوگیری از آلودگی محیط با توجه به جذب گوگرد

۲- افزایش ثابت تعادل واکنش و مهیا کردن شرایط ترمودینامیکی انجام واکنش احیا
اکسید کلسیم (آهک) و کربنات کلسیم عوامل

جاذب گوگرد به‌حساب می‌آیند. در واقع، استفاده از آهک این امکان را می‌دهد تا واکنش احیای کربوترمی که از لحاظ ترمودینامیکی در دماهای زیر 1300°C امکان پذیر نیست، با تشکیل فاز میانی CaMoO_4 انجام‌پذیر شود [۸-۱۱]. معادله کلی واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک به‌شکل زیر است:



در تحقیق دیگری که توسط بیرالوند و همکاران انجام شده است، اکسید منیزیم به‌عنوان ماده‌ی جاذب گوگرد در موضوع احیای کربوترمی مولیبدنیت استفاده شده است. در این تحقیق، مشخص شده است که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم امکان‌پذیر است و فرایند احیا با تشکیل فازهای میانی MgMoO_4 و MoO_2 پیش می‌رود. اکسید مولیبدن و مولیبدات منیزیم تولید شده، در مرحله‌ی بعدی احیا توسط گاز مُنوکسید کربن به مخلوط Mo ، Mo_2C و MgS تبدیل می‌شود [۱۲ و ۱۳]. برای احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد، عمدتاً از عوامل جاذب گوگرد مانند آهک و ترکیب‌های آن و اکسید منیزیم استفاده شده است و سایر عوامل جاذب گوگرد از جمله اکسید و کربنات‌های فلزات قلیایی، به‌منظور احیای کربوترمی مولیبدنیت استفاده نشده‌اند. با مطالعه و بررسی سولفید فلزات دیگر از جمله سولفید روی، مشخص شده است که احیای کربوترمی این سولفیدها در حضور کربنات فلزات قلیایی نظیر کربنات سدیم، به‌خوبی امکان‌پذیر است و جذب گوگرد توسط سدیم به‌خوبی صورت می‌گیرد [۱۶-۱۴]. واکنش احیای کربوترمی سولفید روی در حضور کربنات سدیم، به‌شکل زیر است:



با توجه به واکنش (۲)، مشخص است که احیای کربوترمی سولفیدها از جمله سولفید روی، در حضور

قطر ۲۰ میلی‌متر استفاده شد. عملیات فعال‌سازی در مدت زمان ۴۰ ساعت انجام گرفت. برای بررسی تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت در هر یک از مخلوط‌ها و بررسی کرنش شبکه، از روش ویلیامسون-هال و از نرم‌افزارهای X-pert و سیگماپلات استفاده شد. از دستگاه میکروسکپ الکترونی روبشی نیز برای بررسی مرفولوژی و اندازه‌ی ذرات قبل و بعد از فعال‌سازی استفاده شد. به‌منظور انجام آنالیز حرارتی غیر هم‌دما بر روی مخلوط پودری، از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) استفاده شد. آزمون‌ها در محیط گاز آرگون با خلوص بالا و با سرعت‌های گرمایش ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. وزن اولیه‌ی تمام نمونه‌ها تقریباً برابر با ۳۰ میلی‌گرم انتخاب شد. آزمون‌های فازشناسی، به‌کمک دستگاه پراش پرتوی ایکس مدل Philips X-pert با سرعت روبش $0.05^\circ/\text{s}$ انجام شد. برای بررسی سینتیک فرایند احیاء، از روش‌های فریدمن، کسینجر و اوزاوا استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی ساختاری نمونه‌های فعال‌سازی شده - در شکل (۱)، الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت‌های مولی ۱:۴:۲، ۱:۴:۳ و ۱:۴:۴ که به‌مدت ۴۰ ساعت آسیاکاری شده‌اند، نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش پرتوی ایکس در نمونه‌ی فعال‌سازی نشده و نمونه‌های فعال‌سازی شده با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم، نشان داد که با افزایش میزان کربنات سدیم و انجام فعال‌سازی مکانیکی تا ۴۰ ساعت، هیچ فاز جدیدی در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود، به‌بیان دیگر، هیچ واکنش شیمیایی یا تغییر فازی در فرایند آسیاکاری درون محفظه‌ی آسیا انجام نشده است. نکته‌ی مشهودی که در الگوهای پراش دیده می‌شود این است که با انجام فعال‌سازی مکانیکی در تمامی نمونه‌ها، شدت پیک‌های مولیبدنیت کاهش و

کربنات سدیم امکان‌پذیر است و سدیم به‌عنوان عامل مناسبی برای جذب گوگرد، باعث جذب گوگرد و تشکیل سولفید سدیم می‌شود. به‌طور مشابه، می‌توان واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم را به‌صورت زیر نوشت:



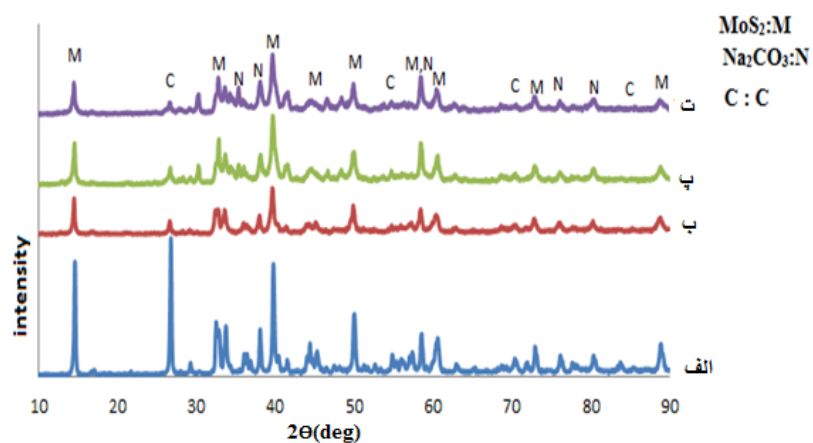
مهم‌ترین مشکلی که در واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد وجود دارد، سرعت کم این واکنش در دماهای زیر 1300°C است. از جمله عواملی که می‌توانند بر سینتیک واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد مؤثر باشند، فرایند فعال‌سازی مکانیکی (به‌منظور ایجاد ذرات ریز با سطح فعال و انرژی درونی بالا برای بالا بردن سرعت انجام واکنش) و میزان و نوع عامل جاذب گوگرد مصرفی می‌باشند [۱۷]. در این پژوهش، از کربنات سدیم به‌عنوان ماده‌ی جاذب گوگرد استفاده شده است و تأثیر هم‌زمان فعال‌سازی مکانیکی و مقادیر کربنات سدیم مصرفی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور این عامل جاذب گوگرد بررسی شده است.

روش تحقیق

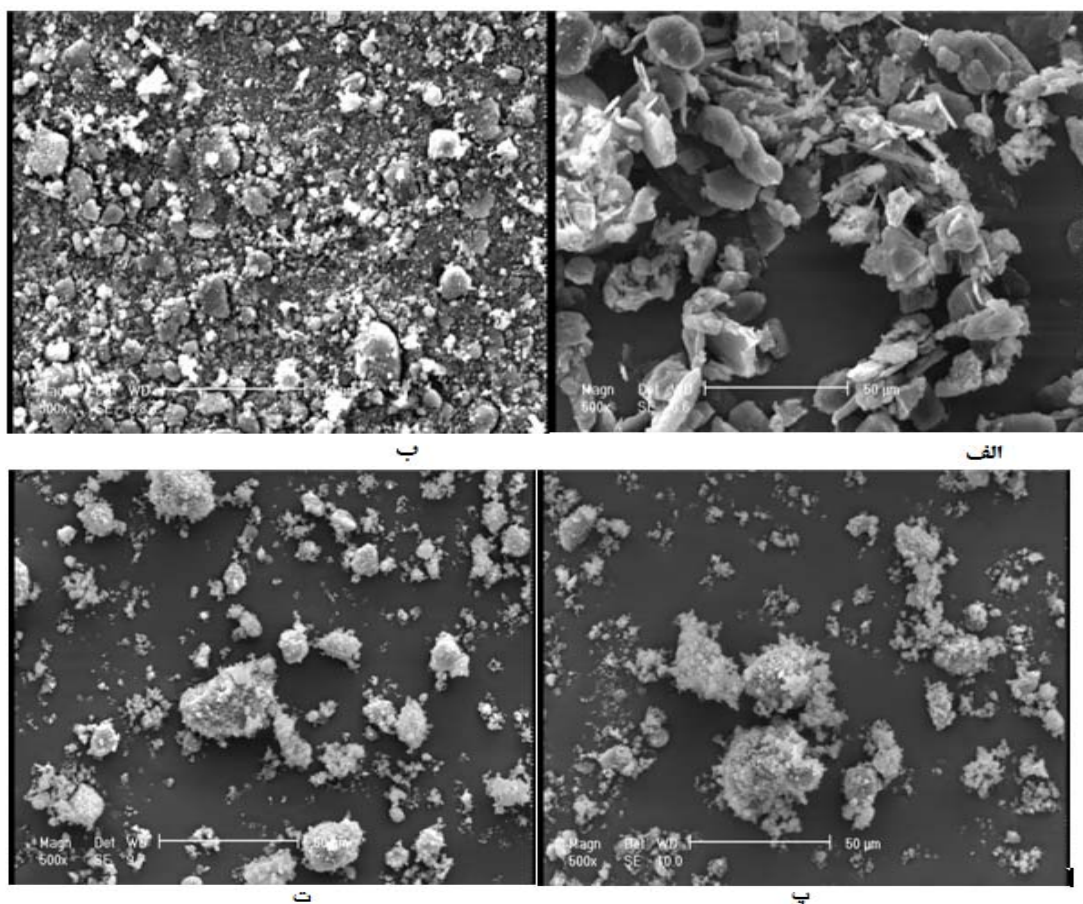
در این تحقیق، از پودر مولیبدنیت با خلوص ۹۹/۹ درصد محصول شرکت مرک آلمان، گرافیت با خلوص ۹۹/۹ درصد محصول شرکت یونی‌کم و کربنات سدیم با خلوص ۹۹/۹ درصد محصول شرکت مرک آلمان استفاده شده است.

مخلوط‌های MoS_2 ، C و Na_2CO_3 با سه نسبت مولی ۱:۴:۲، ۱:۴:۳ و ۱:۴:۴ تهیه شد. برای فعال‌سازی نمونه‌ها، از آسیای گلوله‌ای نوع سیاره‌ای ساخت شرکت رستک آلمان، با سرعت حرکت ۳۰۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر برابر با ۱۵ به ۱ و گلوله‌های فولادی کروم سخت شده‌ی ضد سایش به

پهنای آن‌ها افزایش یافته است. کاهش ارتفاع و پهن شدگی پیک‌ها، به دلیل ریزش دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه رخ داده است [۱۸].



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس؛ الف) نمونه‌ی فعال‌سازی نشده، ب) مخلوط ۱ : ۴ : ۲ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی، پ) مخلوط ۱ : ۴ : ۳ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی و ت) مخلوط ۱ : ۴ : ۴ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی



شکل ۲ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی؛ الف) فعال‌سازی نشده، ب) مخلوط ۱ : ۴ : ۲ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی، پ) مخلوط ۱ : ۴ : ۳ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی و ت) مخلوط ۱ : ۴ : ۴ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی

دانه و کرنش داخلی، داشتن پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفاع آن لازم است. به‌منظور بالا بردن دقت و حذف خطا در اندازه‌گیری پهنای پیک‌ها، از نرم‌افزار سیگماپلات که نرم‌افزاری پیشرفته برای رسم نمودار و برازش آن است، استفاده شد.

ابتدا برای بررسی تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت در یک نسبت ثابت از کرنات سدیم، مخلوط پودرهای مولیبدنیت، گرافیت و کرنات سدیم با نسبت ۱:۴:۲ به‌مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شد. نمودار تغییرات $B\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای نمونه‌های با زمان‌های مختلف فعال‌سازی رسم شد و اندازه‌ی دانه‌ی مولیبدنیت، کرنش شبکه و عامل فعال‌سازی (ε/d) در زمان‌های مختلف محاسبه شدند. نتایج این محاسبات، در جدول (۱) قابل مشاهده‌اند.

همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، انجام فعال‌سازی بر روی مخلوط پودری در یک نسبت ثابت از مواد اولیه سبب کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت و افزایش کرنش شبکه در آن شده است. برای بررسی تأثیر میزان کرنات سدیم، سه مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کرنات سدیم با نسبت‌های مولی مختلف از کرنات سدیم، به‌مدت ۴۰ ساعت فعال‌سازی شدند و تأثیر میزان کرنات سدیم بر فعال‌شدن و کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت مشاهده شد. نتایج محاسبات مربوط به این سه نسبت مولی، در جدول (۲) آمده است. با مقایسه‌ی نسبت کرنات سدیم در نمونه‌های فعال‌سازی شده در جدول (۲) که هر سه به یک میزان آسیاکاری شده‌اند، در می‌یابیم که با افزایش میزان کرنات سدیم، اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت افزایش و عامل فعال‌سازی کاهش یافته است. در شکل (۳)، تأثیر میزان کرنات سدیم بر اندازه‌ی دانه‌ی مولیبدنیت پس از ۴۰ ساعت فعال‌سازی نشان داده شده است. برای توجیه این‌که چرا با افزایش میزان کرنات سدیم از تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت کاسته شده است،

شکل (۲)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی مربوط به مخلوط آسیاکاری نشده (الف) و نمونه‌های آسیاکاری شده به‌مدت ۴۰ ساعت با درصدهای مختلفی از کرنات سدیم در بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با انجام آسیاکاری نمونه‌های با درصدهای مختلف کرنات سدیم تا ۴۰ ساعت، خردشدگی ذرات پودر و افزایش سطح ویژه‌ی آن‌ها رخ داده است. با افزایش میزان کرنات سدیم، اگر چه خرد شدن ذرات هم اتفاق افتاده است، ولی پدیده‌ی غالب تجمع ذرات خرد شده و تشکیل کلوخه‌ها می‌باشد. همان‌گونه که در تصویرهای (۲-پ) و (۲-ت) مشاهده می‌شود، با افزایش میزان کرنات سدیم، ذرات تا اندازه‌ای در یک‌دیگر فرو رفته‌اند. در واقع، ذرات کرنات سدیم و گرافیت با در بر گرفتن ذرات مولیبدنیت، به ایجاد ساختار مرکب کمک کرده‌اند. در ادامه، با افزایش نسبت مولی کرنات سدیم، مشاهده می‌شود که ذرات به‌شدت در هم درگیر شده‌اند و اندازه‌ی کلوخه‌های تشکیل شده در این حالت بزرگ‌تر شده است.

محاسبه‌ی اندازه‌ی دانه‌های بلوری مولیبدنیت در

مخلوط‌های با نسبت‌های مختلف کرنات سدیم. با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون- هال و الگوی پراش پرتوی ایکس، می‌توان اندازه‌ی دانه و کرنش ذرات پودر آسیا شده را به‌دست آورد. رابطه‌ی ویلیامسون- هال به‌شکل زیر می‌باشد:

$$B \cos\theta = 0.9\lambda/d + 2\varepsilon \sin \theta \quad (۴)$$

در این رابطه، λ طول موج پرتوی ایکس، d اندازه‌ی دانه و B پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفاع آن (بر حسب رادیان) و θ زاویه‌ی براگ می‌باشد. همان‌طور که از نوع معادله مشخص است، اگر داده‌های مربوط به $B\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای چند پیک در الگوی پراش پرتوی ایکس در زاویه‌های مختلف رسم شود، تغییرات به‌صورت خطی خواهد بود و شیب آن کرنش و عرض از مبدا آن اندازه‌ی دانه خواهد بود. برای تعیین اندازه‌ی

بالا، به عنوان یک عامل ساینده در فرایند آسیاکاری عمل می کند، در حالی که کربنات سدیم و گرافیت به دلیل استحکام بسیار پایین تر، به عنوان یک عامل روان کار عمل می کند، به طوری که مانع از تأثیر سایش بر فعال سازی مکانیکی می شود. بنابراین، افزایش میزان کربنات سدیم به دلیل استحکام کم تر شبکه ی بلوری، می تواند باعث کم شدن تأثیر فعال سازی مکانیکی بر اندازه ی دانه های مولیبدنیت شود. به عبارت دیگر، آهک اثر افزایشی بر میزان فعال شوندگی مولیبدنیت دارد، در حالی که کربنات سدیم از شدت فعال شوندگی مولیبدنیت می کاهد.

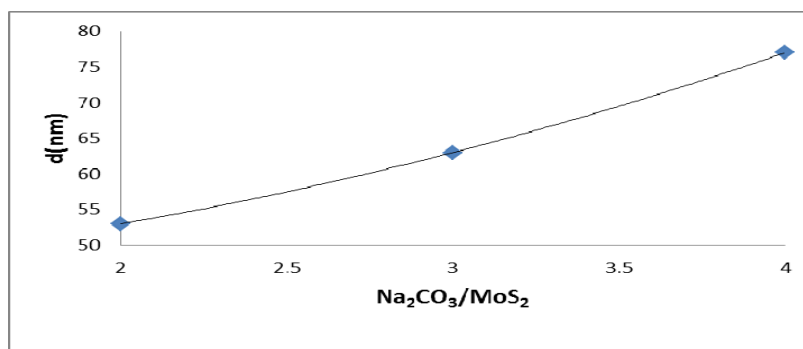
می توان به مقایسه ی آهک و کربنات سدیم پرداخت. در مقایسه ی بین آهک و کربنات سدیم به عنوان دو عامل جاذب گوگرد، آهک به دلیل استحکام بسیار بالای شبکه ی بلوری، حتی پس از ۱۰۰ ساعت فعال سازی هم هیچ گونه تغییری در پیک های مربوط به الگوی پراش پرتوی ایکس خود بروز نمی دهد [۹]. بنابراین، حضور آهک در مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و آهک در مقایسه با کربنات سدیم در مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم، می تواند به شدت موجب افزایش عامل فعال سازی مولیبدنیت شود. در واقع، آهک با یک شبکه ی سخت و متراکم و با سختی بسیار

جدول ۱ مقایسه ی کرنش و اندازه ی دانه ی مولیبدنیت با افزایش زمان فعال سازی

زمان فعال سازی (ساعت)	اندازه ی دانه ی بلوری مولیبدنیت (d, نانومتر)	کرنش شبکه (ϵ , درصد)	عامل فعال سازی (ϵ/d)
صفر	۹۹	۰/۳۵	۰/۰۰۳۵
۱۰	۹۲	۰/۳۸	۰/۰۰۴۱
۲۰	۷۰	۰/۴	۰/۰۰۵۷
۴۰	۵۵	۰/۴۳	۰/۰۰۷۸

جدول ۲ مقایسه ی اندازه ی دانه ی مولیبدنیت و میزان کرنش در نمونه های با نسبت های مختلف کربنات سدیم

نسبت مولیبدنیت: گرافیت: کربنات سدیم	اندازه ی دانه ی بلوری مولیبدنیت (d, نانومتر)	کرنش شبکه (ϵ , درصد)	عامل فعال سازی (ϵ/d)
۱ : ۴ : ۲ و ۴۰ ساعت فعال سازی	۵۳	۰/۸۷	۰/۰۱۶
۱ : ۴ : ۳ و ۴۰ ساعت فعال سازی	۶۳	۰/۸	۰/۰۱۲
۱ : ۴ : ۴ و ۴۰ ساعت فعال سازی	۷۷	۰/۸	۰/۰۱



[شکل ۳ تأثیر نسبت مولی کربنات سدیم به مولیبدنیت بر اندازه ی دانه ی مولیبدنیت پس از ۴۰ ساعت فعال سازی]

کاهش تماس بین ذرات احیاء کننده ی کربن و ذرات مولیبدنیت می شود و این می تواند دمای انجام واکنش را افزایش و سرعت آن را کاهش دهد [۷].

بررسی سینتیک احیاء در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم - روش های بدون مدل در محاسبه ی عوامل سینتیکی بر این اساس استوار هستند که سازوکار واکنش با تغییر سرعت گرمایش تغییری نمی کند. با این فرض، سرعت واکنش در کسر معینی از پیشرفت واکنش تنها تابع دما خواهد بود. در اغلب موارد، از عامل کسر تبدیل α در محاسبات سینتیکی واکنش های در حالت جامد استفاده می شود. این عامل مطابق با رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$\alpha = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_f) \quad (5)$$

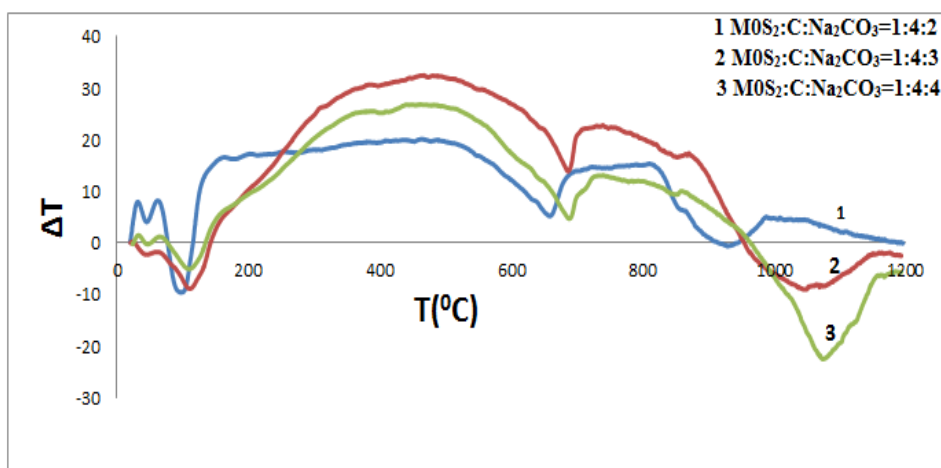
که در آن، W_0 ، W_t و W_f به ترتیب وزن اولیه ی نمونه، وزن نمونه در زمان t و وزن نهایی نمونه می باشد. نمودار تغییرات کسر انجام واکنش احیاء بر حسب دما برای نمونه ای با سه نسبت مولی مختلف از کربنات سدیم با نرخ حرارت دهی 20°C/min ، در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، مشخص است که افزودن کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری به مخلوط پودری سبب افزایش دمای شروع و پایان واکنش احیاء شده است. افزون بر این، با رسم نمودار کسر انجام واکنش بر حسب دما در سه نرخ حرارت دهی برای هر نمونه، مشخص می شود که روند تغییرات کسر انجام واکنش با توجه به سرعت های گرمایش 10 ، 15 و 20°C/min درجه ی سانتی گراد بر دقیقه، مشابه یکدیگر است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش در کسر معینی از پیشرفت واکنش تنها تابع دما بوده است. با توجه به این موضوع، استفاده از روش های بدون مدل برای این نمونه ها صحیح است.

احیاء

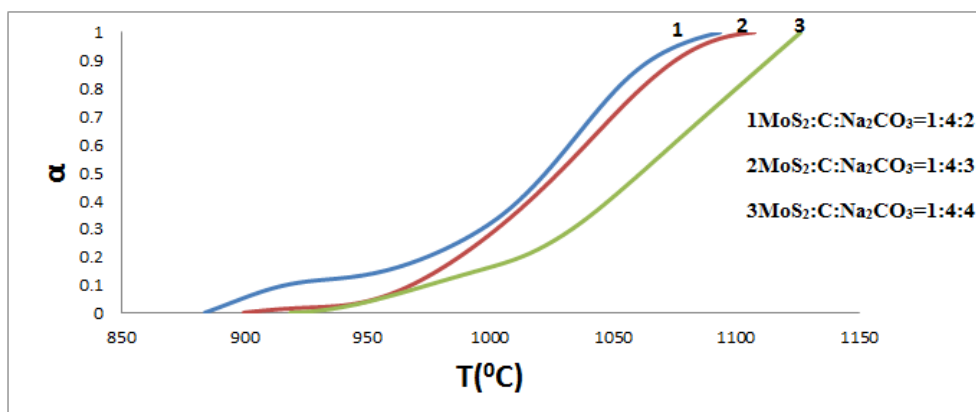
با توجه به تأثیر فعال سازی مکانیکی بر فعال شدن دانه های مولیبدنیت (جدول (۱))، سه مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با درصدهای مختلف کربنات سدیم به مدت 40 ساعت آسیاکاری شدند و پس از آن، به منظور بررسی احیای کربوترمی مولیبدنیت با نسبت های مولی مختلف از کربنات سدیم، مخلوط C ، MoS_2 و Na_2CO_3 با سه نسبت مولی $1:2:4$ ، $1:3:4$ و $1:4:4$ که هر سه به مدت 40 ساعت فعال سازی شده بودند، از دمای محیط تا دمای 1200°C در محیط گاز آرگون با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی هم زمان با نرخ حرارت دهی 10 ، 15 و 20°C/min درجه ی سانتی گراد بر دقیقه گرم شدند. در شکل (۴)، نمودارهای آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) مربوط به سه مخلوط پودری با نرخ حرارت دهی 10°C/min نشان داده شده اند. با توجه نتایج نشانه داده شده در شکل ۴، مشخص است که حضور کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری سبب افزایش دمای شروع و پایان واکنش احیا شده است. این رفتار می تواند ناشی از دو عامل مهم به شرح زیر باشد:

۱- با توجه به محاسبات مربوط به فعال سازی مکانیکی، مشاهده شد که افزایش کربنات سدیم درون مخلوط تأثیر منفی بر فعال سازی مولیبدنیت داشته است و از کاهش اندازه ی دانه های مولیبدنیت حین فرایند آسیاکاری جلوگیری کرده است. بنابراین، با افزایش میزان کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری، دمای واکنش احیاء افزایش می یابد.

۲- تحقیق انجام شده در مورد آهک و کربنات کلسیم نیز نشان می دهد که با افزایش میزان آهک و کربنات کلسیم بیش از میزان استوکیومتری، سرعت انجام واکنش کاهش و دمای آن افزایش می یابد. دلیلی که محققان در این مورد ذکر کرده اند این است که افزایش عامل جاذب گوگرد بیش از مقدار استوکیومتری سبب



شکل ۴ نمودار آنالیز حرارتی افتراقی مربوط به نمونه‌های با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم و ۴۰ ساعت فعال‌سازی شده با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ °C/min



شکل ۵ نمودار تغییرات کسر انجام واکنش مخلوط پودری با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم

نمودارهای $\ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha]$ بر حسب $1/T$ برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور سه مقدار مختلف کربنات سدیم در مقادیر مختلف α رسم شد و مقادیر انرژی فعال‌سازی واکنش احیاء در این شرایط محاسبه شد. نتایج این محاسبات برای سه نسبت مولی مختلف مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم، در جدول (۳) آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، مقادیر انرژی فعال‌سازی واکنش احیاء برای مقادیر α بین ۰/۲ تا ۰/۸ در هر مخلوط، تقریباً ثابت می‌باشند. بنابراین، با توجه به مقادیر انرژی فعال

روش بدون مدل فریدمن. مدل کسر تبدیل برابر که توسط فریدمن پیشنهاد شده است، مطابق با رابطه‌ی زیر است:

$$\ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha] = \ln[A \cdot f(\alpha)] - (E/RT)_\alpha \quad (6)$$

در این روش، آزمایش در سرعت‌های گرمایش متفاوت انجام می‌شود و مقدار $d\alpha/dT$ در مقادیر مختلف α محاسبه می‌شود. با رسم نمودارهای $\ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha]$ بر حسب $1/T$ به‌ازای مقدار ثابت α ، می‌توان به‌سادگی مقادیر E_α را به‌دست آورد.

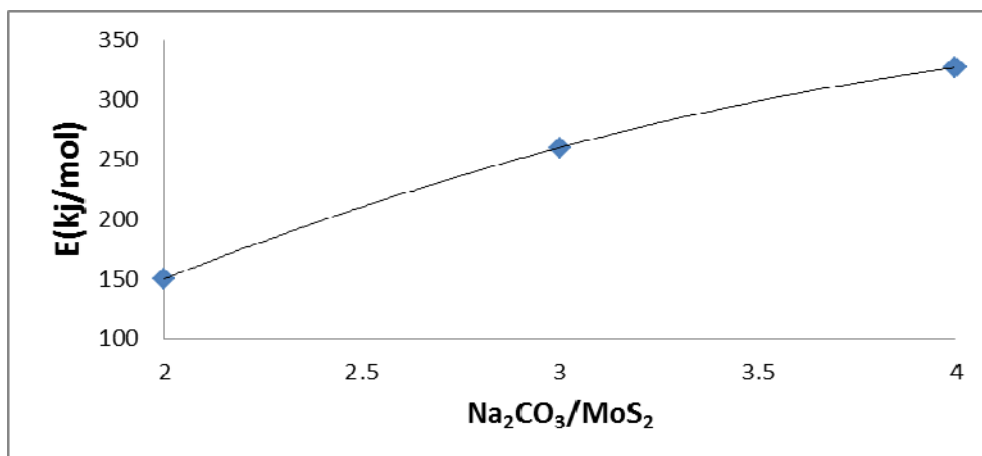
فعال‌سازی واکنش احیاء از حدود 150 kJ/mol به 327 kJ/mol افزایش پیدا کرده است. با توجه به این‌که زمان فعال‌سازی در هر سه نمونه برابر با ۴۰ ساعت بوده است، علت افزایش انرژی فعال‌سازی با افزایش مقدار کربنات سدیم را می‌توان به عامل تأثیر میزان کربنات سدیم بر فعال شدن دانه‌های مولیبدنیت نسبت داد. به عبارت دیگر، چون با افزایش میزان کربنات سدیم در مخلوط پودری از تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت کاسته شده و دمای واکنش افزایش یافته است، انرژی فعال‌سازی واکنش احیاء نیز با افزایش مقدار کربنات سدیم افزایش یافته است.

سازی که در یک محدوده‌ی α تقریباً ثابت مانده است و نیز، با توجه به نمودارهای آنالیز حرارتی در شکل (۵)، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان کربنات سدیم در مخلوط‌های پودری، سازوکار واکنش ثابت می‌ماند و تنها مقادیر انرژی فعال‌سازی و دمای واکنش ها تغییر می‌کنند. در شکل (۶)، نمودار تغییرات انرژی فعال‌سازی بر حسب نسبت مولی کربنات سدیم به مولیبدنیت برای مخلوط‌های با ۴۰ ساعت فعال‌سازی نشان داده شده است. با توجه نتایج این شکل، مشخص است که انرژی فعال‌سازی واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با افزایش میزان کربنات سدیم افزایش یافته است. به عبارت دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم از نسبت ۲ به ۴، انرژی

جدول ۳ مقادیر انرژی فعال‌سازی در نسبت‌های مختلف کربنات سدیم

به دست آمده با استفاده از روش فریدمن

α	۰/۱	۰/۲	۰/۲۵	۰/۳	۰/۴	۰/۶	۰/۸	۰/۹
E1:4:2 (kJ/mol)	۲۳۱	۱۹۸	۱۵۳	۱۴۹	۱۳۸	۱۳۶	۱۶۰	۱۹۸
E1:4:3 (kJ/mol)	۳۳۴	۲۸۶	۲۶۳	۲۶۶	۲۵۸	۲۶۰	۲۶۵	۳۱۱
E1:4:4 (kJ/mol)	۳۵۱	۳۳۶	۳۳۴	۳۳۹	۳۲۶	۳۴۰	۳۴۶	۳۶۰



شکل ۶ نمودار تغییرات انرژی فعال‌سازی بر حسب نسبت مولی کربنات سدیم به مولیبدنیت برای مخلوط‌های با ۴۰ ساعت فعال‌سازی

قابل توجه، نزدیک بودن مقادیر انرژی فعال سازی در این روش با دو روش قبلی (فریدمن و کسینجر) می باشد. در روش اوزاوا نیز مقادیر انرژی فعال سازی به ازای نسبت های مختلف کربنات سدیم در محدوده α بین $0/2$ تا $0/8$ ، تقریباً ثابت بود. این نتایج، ثابت بودن سازوکار واکنش با افزایش مقدار کربنات سدیم را تأیید می کند. در جدول (۴)، مقادیر انرژی فعال سازی احیاء برای مخلوط هایی با نسبت مولی مختلف که با استفاده از سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا به دست آمده اند، با یکدیگر مقایسه شده اند. با توجه به نتایج نشاد داده شده در جدول (۴)، مشخص است که مقادیر انرژی فعال سازی به دست آمده با استفاده از سه روش برای هر ترکیب، بسیار به هم نزدیکند و در هر سه روش، این انرژی با افزایش مقدار کربنات سدیم افزایش یافته است. دلیل های به دست آمدن این نتایج را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱- همان طور که در تصویرهای میکروسکپ الکترونی شکل (۲) مشاهده می شود، افزایش میزان کربنات سدیم با توجه به تشکیل کلوخه ها و کاهش انرژی آسیاکاری به منظور فعال سازی ذرات، می تواند از تأثیر فعال سازی مکانیکی بر ذرات مولبدنیت کاسته و سبب بالارفتن دمای واکنش احیاء و انرژی فعال سازی شود.

۲- با مقایسه ی کربنات سدیم و آهک، می توان گفت که کربنات سدیم به دلیل نداشتن استحکام کافی نمی تواند در فرایند آسیاکاری به عنوان یک عامل ساینده عمل کند. بنابراین، شبیه به گرافیت به عنوان یک عامل روان کار عمل می کند و افزایش آن، موجب کاهش تأثیر فعال سازی مکانیکی بر مولبدنیت می شود.

۳- در تحقیقات انجام گرفته پیرامون تأثیر افزایش آهک و کربنات کلسیم نیز دیده شده است که افزایش عامل جاذب گوگرد بیش از مقدار استوکیومتری سبب افزایش انرژی فعال سازی و دمای واکنش می شود.

روش بدون مدل کسینجر. روش دیگری که در تحلیل غیر هم دما استفاده می شود، روش کسینجر می باشد. در این روش، برای محاسبه ی انرژی فعال سازی از معادله ی (۷) استفاده می شود:

$$\ln(\beta_i / T_m^2) = C - (E/RT_m) \quad (7)$$

با تعیین نمودارهای DTA با سرعت های گرمایش مختلف و به کمک معادله ی (۷)، می توان انرژی فعال سازی را برای واکنش احیاء محاسبه کرد [۱۹]. نمودارهای تغییرات $\ln(\beta_i / T_m^2)$ بر حسب $1/T_m$ برای واکنش احیاء کربوترمی مولبدنیت در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم رسم شد. با توجه به شیب این نمودارها، مقادیر انرژی فعال سازی واکنش احیاء نیز مطابق با روش فریدمن، روند منظمی را طی کرده است و با افزایش میزان کربنات سدیم، این مقادیر افزایش یافته اند. مقادیر انرژی فعال سازی برای نسبت های $1:4:2$ ، $1:4:3$ و $1:4:4$ ، به ترتیب برابر با 252 ، 333 و 333 کیلوژول بر مول به دست آمد که بسیار نزدیک به مقادیر به دست آمده از روش فریدمن می باشند.

روش بدون مدل اوزاوا. در این روش، از تقریب معادله ی (۸) برای محاسبه ی انرژی فعال سازی در یک کسر تبدیل مشخص استفاده می شود:

$$\ln(\beta_i) = C - (E_a/RT) \quad (8)$$

به کمک این رابطه، به آسانی می توان مقادیر E_a را با توجه به نمودارهای تغییرات $\ln(\beta_i)$ بر حسب $1/T$ به ازای مقدار مشخصی از α تعیین کرد. شیب هر خط برابر با $-E/R$ می باشد [۲۰]. نمودار تغییرات $\ln(\beta_i)$ بر حسب $1/T$ برای سه مقدار مختلف کربنات سدیم و به ازای کسر معینی از انجام واکنش های مختلف رسم و مقادیر انرژی فعال سازی واکنش احیاء در مقادیر مختلف α محاسبه شد. نتایج حاصل از روش اوزاوا نیز افزایش انرژی فعال سازی واکنش احیاء را با افزایش میزان کربنات سدیم به خوبی تأیید می کند. نکته ی دیگر

است که در بین عوامل مختلف جاذب گوگرد، کربنات سدیم کم‌ترین انرژی فعال‌سازی را دارد. در واقع، سدیم به دلیل فعالیت شیمیایی بیش‌تر، تمایل بیش‌تری به جذب گوگرد دارد. تمایل بیش‌تر سدیم به واکنش با گوگرد و جذب آن، می‌تواند سبب کاهش دمای واکنش احیاء و انرژی فعال‌سازی واکنش احیاء شود. ترمودینامیک عامل دیگری است که می‌تواند بر احیای مولیبدنیت در حضور این عوامل جاذب گوگرد مؤثر باشد. در جدول (۶)، مقادیر ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد برای فرایند احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور این سه عامل جاذب گوگرد در دمای 1200°C با یک‌دیگر مقایسه شده‌اند [۲۱]. همان‌طور که در این جدول (۶) مشاهده می‌شود، احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم کم‌ترین مقدار ΔG^0 و بیش‌ترین مقدار ثابت تعادل را دارد. بنابراین، برای احیای مولیبدنیت در حضور این عامل جاذب گوگرد، نیروی محرکه‌ی بالاتری از نقطه نظر ترمودینامیکی وجود دارد.

جدول ۴ مقادیر انرژی فعال‌سازی احیاء در مخلوط‌های با نسبت‌های مولی مختلف با استفاده از سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا

	$E_{1:4:2}$ (kJ/mol)	$E_{1:4:3}$ (kJ/mol)	$E_{1:4:4}$ (kJ/mol)
روش فریدمن	۱۵۳	۲۶۰	۳۲۷
روش کسینجر	۱۵۱	۲۵۲	۳۳۳
روش اوزاوا	۱۴۶	۲۶۰	۳۳۵

مقایسه‌ی عوامل مختلف جاذب گوگرد. در تحقیقاتی که در زمینه‌ی احیای کربوترمی مولیبدنیت انجام شده است، عمدتاً از آهنک و اکسید منیزیم به‌عنوان عوامل جاذب گوگرد استفاده شده است. در این پژوهش‌ها، فرایند احیاء با سه نرخ حرارت‌دهی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه و در نسبت استوکیومتری از مواد انجام شده است. به‌همین دلیل، نتایج این تحقیقات در جدول (۵) با نتایج پژوهش حاضر در نسبت استوکیومتری از مواد اولیه (۱:۴:۲) مقایسه شده است. با توجه به نتایج موجود در جدول (۵)، مشخص

جدول ۵ مقایسه‌ی انرژی فعال‌سازی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل مختلف جاذب گوگرد

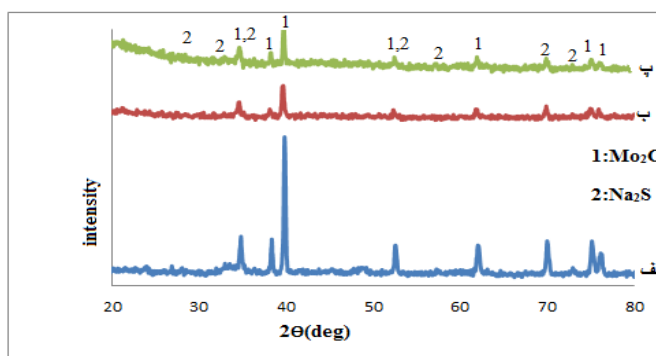
انرژی فعال‌سازی احیاء ، نوع عامل جاذب گوگرد	زمان فعال‌سازی (ساعت)	
	صفر	۴۰
E_{CaO} (kJ/mol)	۴۹۸	۲۵۰
E_{MgO} (kJ/mol)	۴۲۵	۲۹۰
$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (kJ/mol)	۲۲۰	۱۴۹

جدول ۶ ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل مختلف جاذب گوگرد در دمای 1200°C

ΔG^0 (kJ/mol)	ثابت تعادل (K)	واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت
-۱۸۰/۸	$2/57 \times 10^6$	$\text{MoS}_2 + 2\text{C} + 2\text{CaO} = \text{Mo} + 2\text{CaS} + 2\text{CO}(\text{g})$
-۱۲/۷	$2/82$	$\text{MoS}_2 + 2\text{C} + 2\text{MgO} = \text{Mo} + 2\text{MgS} + 2\text{CO}(\text{g})$
-۳۳۴/۶	$7/32 \times 10^{11}$	$\text{MoS}_2 + 4\text{C} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Mo} + 2\text{Na}_2\text{S} + 6\text{CO}(\text{g})$

نهایی ایجاد نشده است. به بیان دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری، هیچ واکنش جدید یا تغییر فاز جدیدی در الگوی پراش پرتوی ایکس محصولات مشاهده نشده است و محصولات احیاء همان کاربید مولیبدن و سولفید سدیم هستند. بنابراین، جذب گوگرد توسط سدیم به خوبی صورت گرفته است و با افزایش میزان کربنات سدیم، محصول احیاء همان کاربید مولیبدن باقی مانده و تغییری در محصولات مشاهده نمی شود. بررسی ترمودینامیک واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم نیز این موضوع را تأیید می کند که با توجه به مقادیر ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد مربوط به واکنش های احیای کربوترمی مولیبدنیت، احتمال تشکیل کاربید مولیبدن به دلیل بزرگ تر بودن ثابت تعادل و منفی تر بودن مقدار ΔG^0 ، بیش از احتمال تشکیل مولیبدن می باشد. تغییرات انرژی آزاد استاندارد و ثابت تعادل واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در جدول (۷) آمده اند.

فازیابی محصولات احیاء در سه مخلوط با نسبت های مختلف کربنات سدیم. برای تحلیل و بررسی محصولات فرایند احیاء با توجه به نمودار آنالیز حرارتی شکل (۴)، مخلوط های پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت های مولی ۱:۴:۲، ۱:۴:۳ و ۱:۴:۴ که به مدت ۴۰ ساعت فعال سازی شده بودند، به ترتیب تا دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد (دماهایی که در آن ها واکنش به طور کامل انجام شده است) با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه در محیط گاز آرگون به تدریج گرم شدند. پس از اتمام واکنش احیاء، از محصولات واکنش در نسبت های مولی فوق الذکر پراش پرتوی ایکس گرفته شد. شکل (۷)، الگوی پراش محصولات احیاء به ازای نسبت های مولی مختلف از کربنات سدیم را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم منجر به تشکیل کاربید مولیبدن و سولفید سدیم شده است. نکته ی قابل توجه دیگر این است که با افزایش میزان کربنات سدیم، تغییری در نوع محصول



شکل ۷ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء در نسبت های مولی مختلف از کربنات سدیم؛

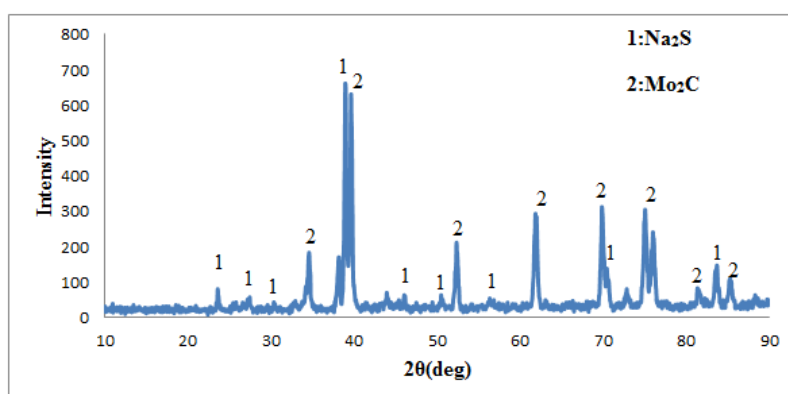
(الف) ۱: ۴: ۲، (ب) ۱: ۴: ۳ و (پ) ۱: ۴: ۴)

جدول ۷ مقادیر ثابت تعادل و تغییر انرژی آزاد استاندارد واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم

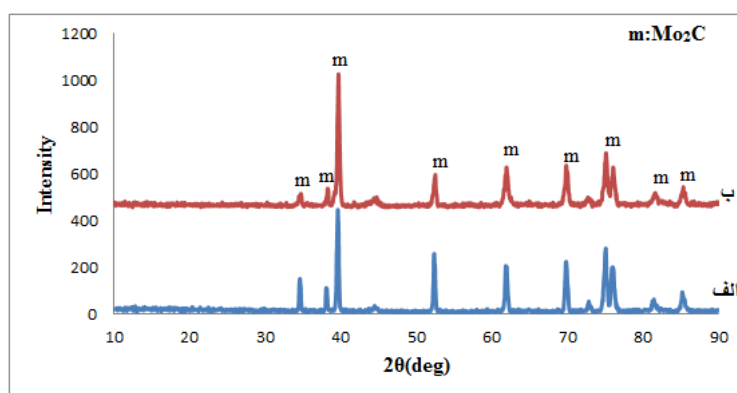
واکنش	دما ($^{\circ}\text{C}$)	ثابت تعادل (K)	ΔG^0 (kJ/mol)
$2\text{MoS}_2 + 9\text{C} + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Mo}_2\text{C} + 4\text{Na}_2\text{S} + 12\text{CO(g)}$	۹۰۰	$4/74 \times 10^7$	-۱۷۲
	۱۰۰۰	$4/81 \times 10^{14}$	-۳۵۷/۸
	۱۱۰۰	$5/05 \times 10^{20}$	-۵۴۴/۲
$\text{MoS}_2 + 4\text{C} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Mo} + 2\text{Na}_2\text{S} + 6\text{CO(g)}$	۹۰۰	$3/19 \times 10^2$	-۵۶/۲۲
	۱۰۰۰	$1/24 \times 10^6$	-۱۴۸/۵۲
	۱۱۰۰	$1/5 \times 10^9$	-۲۴۱/۲۶

تولید کاربید مولیبدن و جداسازی آن از سولفید سدیم - برای دستیابی به کاربید مولیبدن به صورت تک جزئی، می توان از حلال هایی که سولفید سدیم در آنها قابل حل است، استفاده کرد. در این پژوهش، از دو حلال آب داغ و اسیدکلریدریک استفاده شد و محصولات با یکدیگر مقایسه شدند. پس از انحلال محصولات احیاء (سولفید سدیم و کاربید مولیبدن) درون این حلال ها، سولفید سدیم حل شد و به صورت محلول در آمد، در حالی که کاربید مولیبدن به صورت رسوب و غیر قابل حل باقی ماند. در شکل (۸)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء قبل از انحلال نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، محصولات احیاء شامل کاربید مولیبدن و سولفید سدیم بوده است. افزون بر این، پیک اصلی

سولفید سدیم در زاویه ی $2\theta = 38/9^\circ$ به وضوح قابل تشخیص است. شکل (۹)، الگوی پراش پرتوی ایکس محصولات احیاء پس از انحلال درون آب داغ و اسیدکلریدریک را نشان می دهد. با مقایسه ی شکل های (۸) و شکل (۹)، دیده می شود که پس از انحلال درون آب داغ و اسیدکلریدریک، پیک های مربوط به سولفید سدیم حذف شده اند و پیک اصلی سولفید سدیم در زاویه ی $2\theta = 38/9^\circ$ (شکل (۸)) در شکل (۹) وجود ندارد. افزون بر این، با مقایسه ی الگوهای پراش مربوط به رسوب باقی مانده از آب داغ و اسیدکلریدریک، دیده می شود که در هر دو حالت سولفید سدیم به خوبی از بین رفته است و محصول باقی مانده کاربید مولیبدن است. پیک های موجود در شکل (۹)، به طور کامل پیک های کاربید مولیبدن مطابقت دارد.



شکل ۸ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء قبل از انحلال



شکل ۹ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء پس از انحلال؛ الف) درون HCl، ب) درون آب داغ

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق را می توان به صورت زیر جمع بندی کرد:

۱- بررسی الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه های مولیبدنیت (گرافیت و کربنات سدیم با سه نسبت مولی ۱: ۲: ۴، ۱: ۳: ۴ و ۱: ۴: ۴ که به مدت ۴۰ ساعت فعال سازی شده بودند) نشان داد که با افزایش میزان کربنات سدیم و انجام فعال سازی تا ۴۰ ساعت، هیچ فاز جدید یا واکنش شیمیایی حین وقوع فرایند آسیاکاری درون محفظه ی آسیاکاری انجام نمی شود.

۲- تأثیر فعال سازی مکانیکی بر اندازه ی دانه های مولیبدنیت در نسبت های مختلف از کربنات سدیم با استفاده از روش ویلیامسون- هال و نرم افزار سیگماپلات بررسی شد. با انجام ۴۰ ساعت فعال سازی بر روی سه نمونه ی مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت مولی ۱: ۲: ۴، ۱: ۳: ۴ و ۱: ۴: ۴، اندازه ی دانه ی مولیبدنیت در این مخلوط ها به ترتیب ۵۳، ۶۳ و ۷۷ نانومتر به دست آمد. به عبارت دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم از تأثیر فعال سازی مکانیکی بر کاهش اندازه ی دانه های مولیبدنیت کاسته شد.

۳- عامل فعال سازی (ε/d) برای نمونه های با نسبت های مولی متفاوت از کربنات سدیم محاسبه شد. با افزایش نسبت مولی کربنات سدیم درون مخلوط ها، عامل فعال سازی کاهش یافت.

۴- تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از نمونه ی فعال نشده و نمونه های فعال سازی شده با نسبت های مختلف کربنات سدیم نشان دادند که افزایش مقدار کربنات سدیم سبب تشکیل کلوخه و ایجاد ساختار مرکب می شود.

۵- انجام آنالیز حرارتی هم زمان بر روی نمونه های فعال سازی شده با نسبت های مولی مختلف از کربنات سدیم نشان داد که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور نسبت های مختلف از کربنات سدیم امکان پذیر

است و با افزایش میزان کربنات سدیم، دمای شروع و پایان واکنش احیاء افزایش می یابد.

۶- سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم به سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا بررسی شد و مشاهده شد که با انجام ۴۰ ساعت فعال سازی بر روی سه نمونه ی مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت های مولی ۱: ۲: ۴، ۱: ۳: ۴ و ۱: ۴: ۴، انرژی فعال سازی واکنش احیاء در حدود ۱۵۰، ۲۶۰ و ۳۳۰ کیلوژول بر مول می باشد. به عبارت دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم در مخلوط های پودری، انرژی فعال سازی واکنش احیاء افزایش یافت.

۷- بررسی فازی محصولات احیاء در نمونه های مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با سه نسبت مولی ۱: ۲: ۴، ۱: ۳: ۴ و ۱: ۴: ۴ که به مدت ۴۰ ساعت فعال سازی شده بودند، نشان داد که محصولات احیاء شامل کاربید مولیبدن و سولفید سدیم می باشند و با افزایش میزان کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری، تغییری در نوع محصولات احیاء مشاهده نمی شود.

فهرست علائم

MoS ₂	مولیبدنیت
MoO ₃	اکسید مولیبدن
CaO	آهک
CaCO ₃	کربنات کلسیم
MgO	اکسید منیزیم
Na ₂ CO ₃	کربنات سدیم
Na ₂ S	سولفید سدیم
d	اندازه ی دانه (نانومتر)
SEM	میکروسکپ الکترونی روبشی
DTA	آنالیز حرارتی افتراقی
XRD	پراش پرتوی ایکس
TGA	آنالیز حرارتی وزن سنجی

hr	زمان (ساعت)	STA	آنالیز حرارتی هم‌زمان
ε	کرنش شبکه	Mo ₂ C	کاربید مولیبدن

مراجع

1. Werner V., Hugo M., "Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenumoxides", *International Journal of Refractory Metals*, Vol. 20, pp. 261-269, (2002).
2. Cao Zh., Zhong H., "A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate", *Hydrometallurgy*, Vol. 99, pp. 2-6, (2009).
3. Ialik E., "Kinetic analysis of reduction of MoO₃ to MoO₂", *Catalysis Today*, Vol. 169, pp. 85-92, (2011).
4. Gupta, C.K, Extractive metallurgy of molybdenum, CRC press, USA, (1992).
5. Prasad P.M., Mankhand T.R., "Lime-scavenged reduction of molybdenite", *Minerals Engineering*, Vol. 6, No.8-10, pp.857-871, (1993).
۶. ابول پور، ب، افصحی، م، "بررسی اثر ریز ساختار آهک بر مدل سازی واکنش احیای هیدروژنی مولیبدن دی سولفید" نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ص ص ۲۵-۴۱، (۱۳۹۰).
7. Padilla R., Ruiz M.c., Sohin H.Y., "Reduction of Molybdenite with carbon in the presence of lime", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 28B, pp.265-274, (1997).
۸. آذر دودران، ه، عباسی م. ح، پنجه پور، م، "بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک در شرایط هم‌دما" مجموعه مقالات دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، (۱۳۸۷).
۹. آذر دودران، ه، بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۸).
۱۰. لقمانی دوین، ن، بررسی تأثیر آهن و کار مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۰).
۱۱. لقمانی ن، عباسی م. ح، احمدیان م، "بررسی تأثیر حضور آهن بر سینتیک احیای مکانوشیمیایی مولیبدنیت" مجموعه مقالات اولین همایش ملی مس، ص ص ۵۱۶-۵۲۴، کرمان (۱۳۹۰).
۱۲. بیرالوند، خ، عباسی، م. ح، سعیدی، ع، "بررسی ترمودینامیکی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم" مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۱، شماره ۱، (۱۳۹۱).
۱۳. بیرالوند، خ، تأثیر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدهای قلیایی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۰).
14. Lin C., Chen H., "Carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of sodium carbonate", *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 39, pp. 457-465, (2008).
15. Huang C., Lin C., "Kinetics of the carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of the calcium oxide", *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 38, pp. 143-149, (2007).
16. Lin C., Peng Y., "The effects of catalysts on the carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of calcium oxide", *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol.38, pp.91-

- 93, (2007).
17. Huping H., Qiyuan Ch., Zhoulan Y., "Structural change of mechanically activated molybdenite and the effect of mechanical activation on molybdenite", *Materials Transactions*, Vol. 35B, pp. 1203-1207, (2004).
 18. Balaz P., Tokacs L., Luxova m., "Mechanochemical processing of sulphidic minerals", *International Journal Process*, Vol. 74, pp. 365-371, (2004).
 19. Kissinger H., "Reaction kinetics in differential thermal analysis", *Anal.chemical*, Vol.29, pp.1702-1706, (1957).
 20. Ozawa T., "A new method of analyzing thermogravimetric data", *chemical.society*, Vol.38, pp.1881-1887, (1965).
 21. Roine A., : outokumpu HSC chemistry software, ver. 5.1, (2002).
-

ساخت نانوبیوماده‌ی مرکب سه جزئی هیدروکسی آپاتایت، آلومینا و تیتانیا به روش تفجوشی و بررسی زیست‌فعالی و سمیت سلولی آن برای کاربردهای ارتوپدی*

محبوبه محمودی^(۱) پیمان محمودی هاشمی^(۲) رعنا ایمانی^(۳)

چکیده

در این مطالعه، دو نانوبیوماده‌ی مرکب پایه سرامیکی از جنس هیدروکسی آپاتایت (HA) Al_2O_3 و TiO_2 با خواص زیست‌سازگاری و مکانیکی قابل توجه و قابلیت تشکیل آپاتایت بر روی سطح، با روش فشردن سرد و تفجوشی ساخته شد. استحکام فشاری نمونه‌های تولیدی ارزیابی شد. نتایج حاصل از آزمون تعیین استحکام، افزایش استحکام فشاری نمونه‌ی A (حاوی ۵۰ درصد وزنی ذرات تیتانیا، ۳۰ درصد وزنی هیدروکسی آپاتایت و ۲۰ درصد وزنی آلومینا) را نسبت به نمونه‌ی B (حاوی ۵۰ درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتایت، ۳۰ درصد وزنی ذرات تیتانیا و ۲۰ درصد وزنی آلومینا) نشان دادند. افزون بر این، از نتایج آزمون تعیین تخلخل نتیجه شد که نمونه‌ی A دارای تخلخل کم‌تری نسبت به نمونه‌ی B می‌باشد. برای بررسی زیست‌فعالی، نمونه‌ها به مدت زمان ۷ روز در محلول شبیه‌سازی شده‌ی بدن (SBF) غوطه‌ور شدند. نتایج حاصل از این آزمون نشان دادند که نمونه‌ی B توانایی بیش‌تری را برای تشکیل ترکیبات نوع کلسیم فسفات بر روی سطح نسبت به نمونه‌ی A دارد. هم‌چنین، آزمون‌های آزمایشگاهی برون تنی و تعیین سمیت سلولی (MTT)، چسبیدن و پهن‌شدگی سلول‌های MG-67 (استئوبلاست) را بر روی سطح نمونه‌ها نشان دادند. از نتایج این آزمون‌ها، افزایش رشد و تکثیر سلول‌ها بر روی نمونه‌ی B نسبت به نمونه‌ی A نتیجه شد. در نهایت، آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD)، بررسی‌های میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM)، آزمون تعیین عنصری (ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSIS (EDX) و آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) به‌ترتیب برای شناسایی فازها، مطالعه‌ی ریزساختار، تعیین درصد عناصر و شناسایی پیوندهای تشکیل شده در نمونه‌ها انجام شدند. افزون بر این، برای جلوگیری از ایجاد ریزترک و تشکیل فازهای ثانویه، عملیات تفجوشی نمونه‌ها در دمای 1000°C انجام شد. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که هر دو نانوبیوماده‌ی مرکب، با توجه به خواص متفاوتی که دارند، می‌توانند برای کاربرد به‌عنوان ماده‌ی کاشتنی در دندان‌پزشکی و ارتوپدی استفاده شوند.

واژه‌های کلیدی نانوبیوماده‌ی مرکب، تفجوشی، هیدروکسی آپاتایت، تیتانیا، آلومینا، زیست‌فعالی، سمیت سلولی.

Fabrication of TiO_2 - Al_2O_3 -HA Nanobiocomposite by Sintering and Evalution of in Vitro Bioactivity and Cell Toxicity for Orthopedic Applications

M. Mahmoodi P. M. Hashemi R. Imani

Abstract

For the purposes of this study, Hydroxyapatite (HA)- Al_2O_3 - TiO_2 nanobiocomposites with significant mechanical properties, biocompatibility and capability to form surface apatite were fabricated by cold pressing and sintering. Samples were examined for their compressive strengths. The results of compression experiments showed that sample A (50 wt.% TiO_2 -30 wt.% HA- 20 wt.% Al_2O_3) was superior compared with sample B (30 wt.% TiO_2 -50 wt.% HA- 20 wt.% Al_2O_3). In addition, the examination of porosity in samples' surfaces showed that sample A has less porosity than sample B. In vitro bioactivity of the nanobiocomposites in a simulated body fluid (Simulated Body Fluid (SBF)) was also investigated. After immersing the samples in the SBF solution for 7 days, sample B exhibited greater ability to form calcium phosphate compounds on the surface. In vitro studies showed that MG-67 osteoblast-like cells were attached and spread on the samples' surfaces. The results showed that cells proliferated in greater numbers on the B sample compared to the A sample. Finally, X-Ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopic examinations, energy-dispersive X-ray Analysis (EDX), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were performed in order to identify different phases, to study the microstructures, to determine concentration of different elements, and to identify the bonds formed in samples, respectively. To prevent the formation of microcracks and secondary phases, sintering operation was conducted at 1000°C . Based on the results obtained and considering desirable properties of samples, both nanobiocomposites can be used in dental implants and orthopedic applications.

Key Word Nanobiocomposite, Sintering, Hydroxyapatite, Alomina, Titania, Bioactivity, Cell toxicity.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۷/۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۵/۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، استادیار گروه مهندسی پزشکی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی.

(۲) دانشجوی دکتری، گروه مهندسی پزشکی، پردیس علوم و تحقیقات یزد، دانشگاه آزاد اسلامی.

(۳) دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پزشکی.

مقدمه

توسعه بیومواد جدید برای کاربردهای درمانی، یکی از دغدغه های اصلی محققان می باشد. ارتوپدی، یکی از دسته علمی است که به منظور التیام و جایگزینی اجزای از بین رفته، معمولاً به چنین موادی نیاز دارد [1,2]. امروزه، مواد مصنوعی مختلف از جمله مواد مرکب، به عنوان جایگزین استخوان برای غلبه بر مشکلات مربوط به ترمیم عیب های استخوان، به کار می روند [3-5]. استخوان یک ماده ی مرکب طبیعی است که بخش معدنی آن را هیدروکسی آپاتیت کربناتی تشکیل می دهد و با الیاف کلاژن تقویت شده است [6-8]. در بسیاری از شکستگی ها و عیب های استخوانی، به مواد جایگزین یا پر کننده برای ترمیم بافت استخوان نیاز است. بنابراین، نمی توان ماده ای را یافت که به تنهایی خواص شیمیایی و مکانیکی استخوان را داشته باشد. مواد مرکب بیوپزشکی، اغلب به منظور فراهم کردن زیست سازگاری و رفتار مکانیکی مناسب طراحی می شوند [9,10].

هیدروکسی آپاتیت (HA)، سرامیکی است که برای کاشتنی های ارتوپدی و دندان استفاده می شود. این ماده، یک سرامیک زیست سازگار است که از نظر ترکیب شیمیایی بسیار شبیه به بخش معدنی استخوان و دندان است. این ماده می تواند پیوند مناسبی با بافت استخوانی برقرار کند. البته، کاربرد هیدروکسی آپاتیت به دلیل چقرمگی و استحکام خمشی پایین، در محل های تحت بار مکانیکی محدود است [11-13]. به همین دلیل، از آن به عنوان پر کننده در نقص های کوچک استخوانی و پوشش بر روی ایمپلنت های فلزی مانند تیتانیم، استفاده می شود [14,15]. در تحقیقات اخیر، بهبود فرایند استخوان سازی و تثبیت کاشتنی ها به روش های گوناگون از جمله پلاسما اسپری و لیزر گزارش شده است [16-18].

امروزه، تولید مواد مرکب با هیدروکسی آپاتیت در ابعاد نانومتری، امکان طراحی مواد نوین با ساختاری شبیه به استخوان را فراهم آورده است. چنین مواد نوینی، یکنواختی شیمیایی بالایی در پوشش ها ایجاد

می کند و تولید مواد مرکب چگال در دمای تفجوشی پایین را میسر می سازد، ولی ساخت مواد مرکب هیدروکسی آپاتیت در دماهای بالا، عمل کرد آن ها را محدود می کند، زیرا در اثر وقوع واکنش های سطحی بین هیدروکسی آپاتیت و ماده ی تقویت کننده در ماده ی مرکب در فرایند ساخت آن در دماهای بالا، فازهای جدیدی تشکیل می شوند که بر خواص آن تأثیر می گذارد. افزون بر این، فازهای کلسیم فسفات مانند تری کلسیم فسفات (TCP) و تترا کلسیم فسفات (TTCP) که فازهایی ترد با استحکام کم می باشند، در نتیجه ی تجزیه ی هیدروکسی آپاتیت به وجود می آیند که سبب تضعیف خواص مکانیکی آن می شود [19,20]. مواد مرکب زیست فعال با تشکیل لایه ی هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح خود، می توانند به استخوان زنده متصل شوند. بنابراین، در گزارش های اخیر، مواد مرکب بر پایه ی هیدروکسی آپاتیت با تقویت کننده هایی مانند TiO_2 ، Al_2O_3 و ZrO_2 برای بهبود خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت، علاقه ی محققین را به خود جلب کرده است [21-24].

بیوسرامیک Al_2O_3 (آلومینا)، مقاومت به سایش و چقرمگی شکست را افزایش می دهد، در حالی که زیست سازگاری به دلیل ماهیت خنثی بودن آن، حفظ می شود. افزون بر این، این ماده قادر است تا مقاومت حرارتی مواد مرکب را به طور چشم گیری افزایش دهد [21].

TiO_2 (تیتانیا) تقویت کننده ی متداول دیگری در مواد مرکب است. حضور این بیوسرامیک در حالی که زیست سازگار، ضدباکتریال و فوتوکاتالیست است، موجب افزایش مقاومت به خوردگی مواد کاشتنی نیز می شود [25]. افزون بر این، اضافه شدن TiO_2 به عنوان تقویت کننده در مواد مرکب هیدروکسی آپاتیت بر ساختار آن ها تأثیر می گذارد و خواص بهبود می یابند [26]. اخیراً گزارش هایی مبنی بر ساخت مواد مرکب $\text{Ag-TiO}_2/\text{HA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به عنوان غشاء [27] و $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [28]، HA/TiO_2 [29] و $\text{HA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [30] برای کاربردهای پزشکی ارائه شده اند، اما گزارش ها و مقاله های مرتبط با ساخت مواد مرکب سه فازي HA-

زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری دو نانوبیوماده‌ی مرکب سه فازی $\text{HA-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ با درصدهای وزنی متفاوت هیدروکسی آپاتایت و TiO_2 در دمای پایین تفجوشی برای کاربرد در کاشتنی‌های دندانپزشکی و اُرتوپدی می‌باشد.

مواد و روش‌های آزمایش ساخت نانوبیوماده‌ی مرکب

برای ساخت نانو بیوماده‌ی مرکب، یک قالب استوانه‌ای از جنس فولاد به قطر ۲ cm به‌منظور فشردن سرد مواد اولیه به‌کار رفت. سپس، پودرهای رتیل TiO_2 ، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و هیدروکسی آپاتایت به‌ترتیب با اندازه‌های ۲۰ nm، ۸۰ nm و ۲ μm به‌عنوان مواد اولیه‌ی تشکیل دهنده‌ی بیوماده‌ی مرکب و چسب سیلیکات سدیم برای افزایش چسبندگی ذرات، از شرکت مرک خریداری شد. دو نمونه با درصدهای وزنی متفاوت مطابق با جدول (۱)، ساخته شد. در نمونه‌ی B، ذرات هیدروکسی آپاتایت با ۵۰ درصد وزنی به‌عنوان فاز زمینه و ذرات تیتانیا و آلومینا به‌عنوان فاز تقویت کننده، به‌ترتیب با ۳۰ و ۲۰ درصد وزنی ترکیب شدند. نمونه‌ی A با ۵۰ درصد وزنی ذرات تیتانیا به‌عنوان فاز زمینه و به‌ترتیب با ۳۰ و ۲۰ درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتایت و آلومینا به‌عنوان فاز تقویت کننده، مخلوط شد.

جدول ۱ درصد وزنی مواد تشکیل دهنده‌ی نانوبیوماده‌ی مرکب

نمونه	Al_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	HA (%)
A	۲۰	۵۰	۳۰
B	۲۰	۳۰	۵۰

برای ساخت نانوبیوماده‌ی مرکب، ابتدا پودرها با درصدهای وزنی متفاوت (جدول ۱) با سیلیکات سدیم مخلوط شدند و برای رسیدن به یکنواختی بیش‌تر، به‌مدت ۱۰ دقیقه به‌هم زده شدند. سپس، ۴ گرم از پودر مخلوط شده درون قالب استوانه‌ای ریخته شد و مخلوط توسط پرس سرد تک‌محوری با فشار

$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ برای کاربردهای پزشکی محدودند. Al_2O_3 یکی از بهترین تقویت کننده‌ها در مواد مرکب بیوسرامیکی HA می‌باشد، ولی به‌دلیل ایجاد فازهای جدید در فصل مشترک آن‌ها در دماهای بالاتر از ۱۲۰۰ °C تا ۱۴۰۰ °C، کاربرد آن محدود شده است. در برخی از موارد، شکل‌گیری فازهای جدید هنگام ساخت مواد مرکب سبب افت خواص مکانیکی و حتی خواص بیولوژیکی ماده‌ی مرکب می‌شود. بنابراین، باید توجه داشت که ساخت ماده‌ی مرکب در دماهای بالای تفجوشی باعث ایجاد تغییرات فازی زیادی در آن می‌شود [30].

هیدروکسی آپاتایت به‌طور گسترده به‌عنوان بیوماده در کاربردهای پزشکی استفاده می‌شود. این ماده به‌تنهایی می‌تواند بیواکتیو و تمایل به جذب مواد زیستی نظیر پروتئین را افزایش دهد، اما از نقطه نظر خواص مکانیکی (چقرمگی شکست) و استحکام چسبندگی هنگام پوشش‌دهی بر روی زیر لایه‌ی تیتانیومی، ضعیف است. در تحقیقات انجام شده گزارش شده است که حضور TiO_2 در کنار هیدروکسی آپاتایت در ماده‌ی مرکب پوشش داده شده بر روی زیر لایه‌ی تیتانیومی، نه تنها سبب افزایش استحکام چسبندگی به زیر لایه می‌شود، بلکه مقاومت به خوردگی تیتانیم را نیز افزایش می‌دهد [23]. افزون بر این، بدون این‌که توانایی تشکیل آپاتایت به‌خطر بیافتد، سختی سطح را نیز افزایش می‌دهد. حضور Al_2O_3 در سطح ماده‌ی مرکب، در فرایند کلسینه شدن تأثیری نخواهد داشت. از سوی دیگر، چقرمگی شکست و استحکام هیدروکسی آپاتایت با افزوده شدن ۲۰ درصد Al_2O_3 به آن، تا دو برابر افزایش می‌یابد [30]. TiO_2 به‌عنوان تقویت کننده به‌کار رفته در ماده‌ی مرکب، قابلیت جذب آب و تشکیل گروه‌های Ti-OH بر روی سطح را دارد و این در نهایت، منجر به تشکیل هسته‌های آپاتایت و بلورین در محلول شبیه سازی شده بدن (Simulated Body Fluid (SBF می‌شود. بنابراین، این تقویت کننده در چسبندگی استخوان به قطعه‌ی کاشتنی نقش مؤثری را بازی می‌کند [26]. هدف از انجام این تحقیق، ساخت، مقایسه‌ی خواص،

الگوی پراش پرتوی ایکس از نمونه‌ها

آزمون تعیین الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) (Philips, X'PertPro) با هدف شناسایی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های ماده‌ی مرکب و بررسی میزان بلورینگی آن‌ها انجام گرفت. فازهای موجود در نمونه‌ها به کمک نرم افزار (Panalytical Software X'Pert High score Plus) [32] PDF-2 و پوشه‌ی مشخص شدند.

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای تشکیل شده در ماده‌ی مرکب ساخته شده، از طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) در محدوده‌ی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ (FT-IR Spectrometers) ساخت شرکت Bruker) استفاده شد. ابتدا نمونه‌های A و B با پودر KBr (با نسبت $1/100$ KBr / نمونه) آسیا شدند و پس از آن با استفاده از دستگاه فشار، نمونه‌هایی به شکل قرص نازک تهیه و در دستگاه FTIR برای بررسی پیوندهای ایجاد شده قرار داده شدند.

غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول SBF

به منظور ارزیابی رفتار زیست‌فعالی نانوبیوماده‌ی مرکب در محیط آزمایشگاه، محلول SBF با استفاده از دستورالعمل ارائه شده توسط کوکوبو (KOKUBO)، آماده‌سازی شد [33]. در جدول (۲)، ترکیب‌های SBF که شبیه به پلاسمای خون انسان است، مشاهده می‌شود. نمونه‌ها پس از تف‌جوشی، در ۶۰ میلی‌لیتر مایع شبیه‌سازی شده‌ی بدن غوطه‌ور شدند و به مدت ۷ روز در آنکوباتور در دمای مشابه با دمای بدن (37°C)، با ۹۸ درصد رطوبت و حضور ۵ درصد گاز CO_2 قرار گرفتند. افزون بر این، هر روز محلول SBF بر روی نمونه‌ها با محلول تازه جای‌گزین می‌شد. در نهایت و پس از پایان آزمایش، مرفولوژی سطحی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

معادل 150 kg/cm^2 ($14/7 \text{ MPa}$) فشرده شد. در مرحله‌ی بعد، نمونه‌های به دست آمده به مدت ۲ ساعت در کوره‌ای با دمای 150°C خشک شدند. برای افزایش استحکام ماده‌ی مرکب، نمونه‌ها در دمای 1000°C به مدت ۴۰ دقیقه تف‌جوشی و سپس، تا دمای اتاق سرد شدند.

بررسی ریزساختار نمونه‌ها

ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکپ الکترونی روشی (SEM) نوع SEM, VEGA II, Tescan, USA بررسی شد. تصاویرهای سطح مقطع افقی نمونه‌ها قبل و بعد از قرارگیری در محلول SBF (مایع شبیه‌سازی شده‌ی بدن)، در بزرگنمایی‌های مختلف به دست آمد. افزون بر این، درصد عناصر موجود در نمونه‌ها با انجام آزمون ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSIS (EDX) و نحوه‌ی توزیع عناصر در آن‌ها، با انجام آزمون نقشه پرتو ایکس (X-RAY MAP) ارزیابی شد.

اندازه‌گیری تخلخل ظاهری و چگالی نمونه‌ها

چگالی حجمی و تخلخل ظاهری نمونه‌های تف‌جوشی شده، توسط روش آرشمیدس اندازه‌گیری شد. برای انجام آزمایش، نمونه‌ها در آب غوطه‌ور شدند و چگالی آن‌ها با استفاده از پیکنومتر محاسبه شد [31].

استحکام فشاری

به منظور انجام آزمون فشار، نمونه‌ها به شکل استوانه‌هایی به ارتفاع ۱۵ و قطر ۲۰ میلی‌متر تهیه شدند و پس از تف‌جوشی در دمای 1000°C ، در دستگاه کشش-فشار یونیورسال (STM Series) قرار داده شدند. نمونه‌های استوانه‌ای به صورت تک‌محوری با سرعت جابجایی فک برابر با ۰/۵ میلی‌متر بر دقیقه فشرده شدند. برای هر آزمون فشار، ۵ نمونه تحت آزمایش قرار گرفتند و مقدار میانگین به دست آمده، به عنوان استحکام فشاری گزارش شد.

جدول ۲ غلظت یون‌های محلول SBF و پلاسمای خون انسان (mmol/L)

نمونه	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
SBF	۱۴۲/۰	۰/۵	۲/۵	۱/۵	۴/۲	۱۴۷/۸	۱/۰	۰/۵
پلاسمای خون	۱۴۲/۰	۰/۵	۲/۵	۱/۵	۲۷/۰	۱۰۳/۰	۱/۰	۰/۵

آزمون کشت سلول در محیط آزمایشگاه

برای انجام آزمون تعیین سمیت سلولی و تعیین تکثیر سلولی، از رده‌ی سلولی MG67 تهیه شده از آنیستیتو پاستور ایران استفاده شد. با توجه به ابعاد نمونه‌های آزمون، از صفحه‌ی کشت سلول ۲۴ خانه استفاده شد. محیط کشت سلول مورد استفاده، DULBECO'S MODIFIED EAGLE MEDIUM FBS (DMEM) به همراه ۱۰ درصد سرم جنین گاوی بود [34]. ابتدا ۱ میلی‌لیتر از محیط کشت حاوی سرم، درون چاهک‌های مورد نظر ریخته شد و پس از آن، نمونه‌های A و B که در اتوکلاو استریل شده بودند، درون این چاهک‌ها قرار داده شدند. پس از کسب اطمینان از غوطه‌وری کامل نمونه‌ها درون محیط کشت و قرارگیری صحیح آن‌ها به نحوی که بیش‌ترین فضای ممکن از کف چاهک را بپوشانند، تعداد ۳۰۰۰۰ سلول به همراه ۱ میلی‌لیتر از محیط کشت حاوی سرم به چاهک‌ها اضافه شد. در این آزمون، یک چاهک بدون نمونه و حاوی همین تعداد سلول به عنوان کنترل منفی، در نظر گرفته شد. نمونه‌ها به همراه سلول‌ها به مدت ۳ روز درون آنکوباتور با ۵ درصد CO₂ و ۹۸ درصد رطوبت قرار داده شدند و محیط کشت آن‌ها یک روز در میان عوض می‌شد.

مُرفولوژی سلول‌ها

مُرفولوژی سلول‌ها پس از مدت ۳ روز کشت، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. به همین منظور، پس از طی زمان ۷۲ ساعت از تماس نمونه‌ها و سلول‌ها، محیط کشت تخلیه شد و نمونه‌ها تحت شرایط استریل از درون ظرف کشت خارج و به

ظرف دیگری برای انجام فرایند تثبیت سلول‌ها منتقل شدند. برای تثبیت سلول‌ها، از محلول گلوآرآلدهید ۲/۵ درصد استفاده شد. ابتدا نمونه‌ها با بافر فسفات استریل دو مرتبه شسته شدند. سپس، هر نمونه درون ۲ میلی‌لیتر محلول گلوآرآلدهید به مدت ۱/۵ ساعت قرار داده شد. نمونه پس از خروج از درون گلوآرآلدهید، دوباره با بافر فسفات شسته شد و در ادامه، فرایند آب‌گیری از نمونه‌ها انجام شد. آب‌گیری از نمونه‌ها، با استفاده از محلول الکل اتانول با غلظت‌های به ترتیب ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ درصد انجام شد. نمونه‌ها به ترتیب در ۲ میلی‌لیتر از محلول‌های الکل به مدت زمان ۵ دقیقه قرار گرفتند و در نهایت، در الکل ۱۰۰ درصد به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از انجام آب‌گیری، رطوبت سطحی نمونه‌ها در هوای محیط گرفته شد و نمونه‌ها در دمای ۴ °C تا زمان انجام آزمون، نگهداری شدند [34].

آزمون تعیین میزان رشد و سمیت سلولی (MTT)

میزان تکثیر و زنده‌مانی سلول‌های استئوبلاست رده سلولی (MG67) روی سطح نمونه‌ها توسط آزمون MTT ارزیابی شد. به همین منظور، ۲۰ میکرولیتر محلول MTT با غلظت ۵ میلی‌گرم در میلی‌لیتر به چاهک‌های حاوی نمونه و کنترل اضافه شد. پس از گذشت ۴ ساعت قرارگیری در آنکوباتور، محیط کشت تخلیه شد و ۲۰۰ میکرولیتر دی‌متیل سولفوکسید (Dimethyl Sulfoxide, DMSO) جای‌گزین شد. ۱۰ دقیقه زمان برای حل شدن بلورهای رنگ تشکیل شده کافی بود. پس از گذشت ۱۰ دقیقه، ۲۰۰ میکرولیتر محلول از هر چاهک برداشته شد و درون

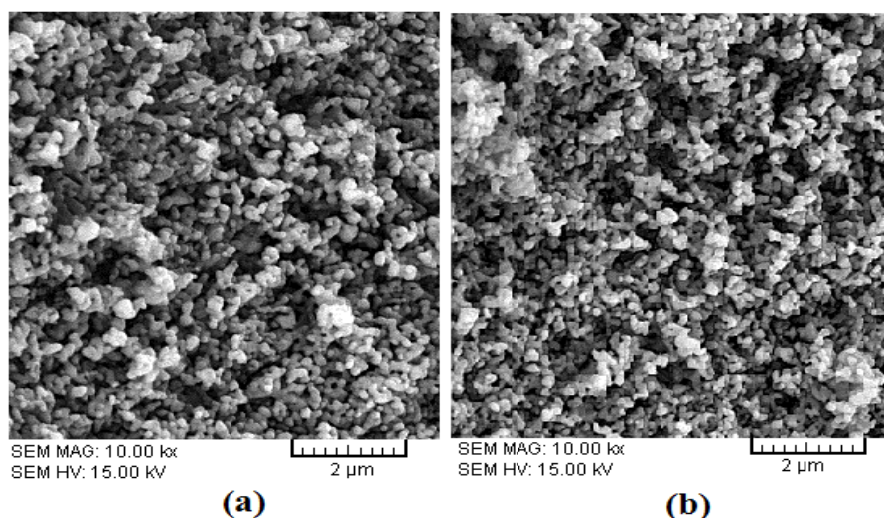
نمونه کاملاً تفجوشی شده است. بنابراین، ذرات به خوبی با یکدیگر اتصال برقرار کرده‌اند و نمونه‌ها از تراکم و تخلخل مناسبی برخوردارند. البته، اندازه‌ی ذرات پس از تفجوشی متغیر است. اندازه‌ی میانگین تخلخل در سطح نمونه‌های A و B برابر با ۱۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر است. تفاوت موجود در ضریب انبساط حرارتی مواد تشکیل‌دهنده‌ی ماده‌ی مرکب حین حرارت‌دهی و سرد کردن، می‌تواند منجر به تشکیل ریزترک در آن‌ها شود [36]. در این مطالعه، برای جلوگیری از تشکیل ریزترک، نمونه‌ها در دمای 1000°C به مدت ۴۰ دقیقه تفجوشی شدند. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، هیچ‌گونه ترکی در سطح نمونه‌ها وجود ندارد. در جدول (۳)، درصد وزنی عناصر شیمیایی موجود در سطح نانوبیومواد مرکب مشاهده می‌شود.

صفحه‌ی با ۹۶ چاهک قرار گرفت. جذب نوری چاهک‌ها، با استفاده از دستگاه الیزاریدر (BioTek, Elx808, USA) با طول موج ۵۷۰ نانومتر خوانده شد [35]. آزمون‌های آماری در این مقاله، به کمک نرم‌افزار اکسل با روش تجزیه و تحلیل آماری One-Way ANOVA انجام شد.

نتایج و بحث

بررسی رئولوژی و خواص مکانیکی نمونه‌ها

مواد مرکب پیشرفته با چگالی کم، استحکام مکانیکی بالا و زیست‌سازگاری عالی، به عنوان کاشتنی‌های مناسب در کاربردهای ارتوپدی و دندان‌پزشکی به کار برده می‌شوند. با مشاهده‌ی تصویرهای SEM، ریزساختار و رئولوژی سطح نمونه‌های نانوبیوماده‌ی مرکب A و B بررسی شدند. تصویرهای شکل (۱)، نشان می‌دهند که سطح هر دو

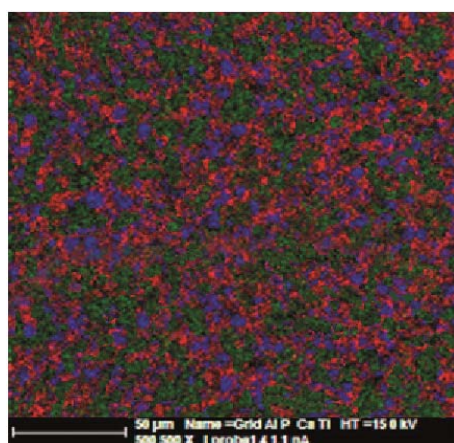


شکل ۱ تصویرهای SEM از نمونه‌ی A (a) و نمونه‌ی B (b) قبل از غوطه‌وری در محلول SBF

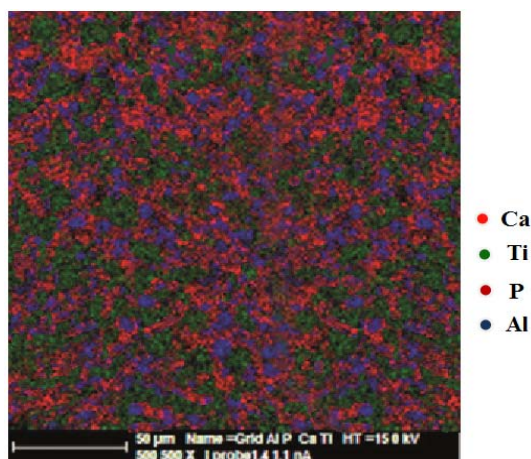
جدول ۳ درصد وزنی عناصر شیمیایی در سطح نمونه‌ها قبل از غوطه‌وری در محلول SBF

نمونه	Ca (wt.%)	Ti (wt.%)	O ₂ (wt.%)	P (wt.%)	Al (wt.%)
A	۷/۷۶	۲۶/۵۳	۵۳/۷۷	۴/۴۵	۷/۴۹
B	۱۳/۴۳	۱۸/۹۱	۵۳/۳۸	۷/۱	۷/۱۸

نانو که باعث پرشدن حفره‌ها و فضاها ی خالی بین ذرات می‌شود، دارای با مدول یانگ ۶۴MPa نسبت به نمونه B با مدول یانگ ۳۹MPa دارای استحکام بالاتری می‌باشد. از طرف دیگر، کاهش استحکام و مدول یانگ نمونه‌ی B نسبت به نمونه‌ی A را می‌توان به تشکیل بیش‌تر فاز بتا- تری‌کلسیم فسفات نسبت داد.



(a)



(b)

شکل ۲ تصویرهای نقشه پرتو ایکس (X-RAY MAP) از نمونه‌ی

A (a) و نمونه‌ی B (b)

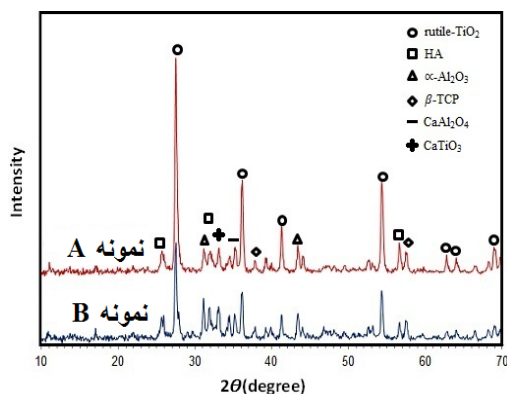
جدول ۴ درصد تخلخل و چگالی نمونه‌ها

نمونه	تخلخل ظاهری (%)	چگالی (gr/cm^3)
A	۳۱/۳۰	۲/۰۱۶
B	۴۱/۹۹	۱/۹۹۴

از طرفی، تصویرهای نقشه پرتو ایکس (X-RAY MAP) نشان می‌دهند که عناصر تشکیل‌دهنده نانویوماده‌ی مرکب (Al و Ti, P, Ca) در تمام ساختار به‌صورت یکنواخت پراکنده شده‌اند و یکنواختی خواص در نواحی مختلف نمونه برقرار شده است (شکل ۲). درصد تخلخل و چگالی نمونه‌ها، در جدول (۴) مشاهده می‌شود. نمونه‌ی B دارای توزیع اندازه‌ی ذرات بهتر، سطح یکنواخت‌تر و درصد تخلخل بیش‌تری (۴۱/۹۹ درصد) نسبت به نمونه‌ی A (با تخلخل ۳۱/۳۰ درصد) می‌باشد. در نتیجه، در نمونه‌ی B با افزایش درصد تخلخل، فضای خالی برای رشد و تغذیه‌ی سلول‌های استخوانی فراهم می‌باشد و با افزایش میزان هیدروکسی آپاتایت در آن، خاصیت بیواکتیویته و استئوکنداکتیویته این ماده‌ی کاشتنی افزایش می‌یابد [37]. افزون بر این، نمونه‌های A و B به‌ترتیب دارای چگالی ۲/۰۱۶ و ۱/۹۹۴ گرم بر سانتی متر مکعب می‌باشند. بنابراین، چگالی هر دو نمونه بسیار نزدیک به چگالی استخوان ($۱/۸۵\text{ gr/cm}^3$) می‌باشد. البته، چگالی نمونه‌ی A به‌دلیل به‌کار بردن TiO_2 در آن در مقایسه با نمونه‌ی B اندکی افزایش یافته است. استفاده از ذرات هیدروکسی آپاتایت به‌عنوان فاز زمینه و افزودن ذرات تیتانیا و آلومینا به‌عنوان فاز تقویت‌کننده به‌ترتیب به‌میزان تا ۳۰ و ۲۰ درصد وزنی در نمونه‌ی B، باعث بهبود زیست‌فعالی ماده‌ی کاشتنی در مناطقی که نیاز به بهبود فرایند استخوان‌سازی و تثبیت ماده‌ی کاشتنی و افزایش چسبندگی بیوماده‌ی مرکب به استخوان می‌باشد، می‌شود.

نتایج حاصل از آزمون فشار بر روی نمونه‌های نانویوماده‌ی مرکب A و B، در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. استحکام شکست فشاری نمونه‌های A و B به‌ترتیب برابر با ۳ MPa و ۲/۷ MPa می‌باشد. اندازه‌ی ذرات و نحوه‌ی توزیع مواد تشکیل‌دهنده‌ی مواد مرکب در استحکام آن‌ها مؤثرند. نمونه‌ی A به‌دلیل دارا بودن درصد وزنی بالاتری از TiO_2 و اندازه‌ی ذرات در حد

فصل مشترک آن‌ها تشکیل شده است. البته، مقدار β -TCP در نمونه‌ی B به دلیل وجود درصد بیش‌تری از هیدروکسی آپاتیت، بیش از نمونه‌ی A می‌باشد.

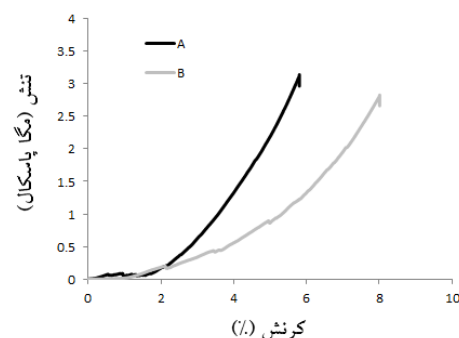


شکل ۴ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های نانوبیوماده‌ی

مرکب نمونه‌ی A (a) و نمونه‌ی B (b)

اگر چه هیدروکسی آپاتیت در محیط بدن ثابت و پایدار است، اما حضور فازهای ثانویه باعث حل شدن آن و در نتیجه، تخریب قطعه‌ی کاشتنی در بدن موجود زنده می‌شود. بنابراین، افزایش دمای تفجوشی و به دنبال آن، افزایش بلورینگی، برای عمر بیش‌تر قطعه‌ی کاشتنی ضروری است [36]. از طرفی، دمای بالای تفجوشی 800°C منجر به تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتیت به β -TCP و $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ می‌شود. حضور این مواد در ماده‌ی مرکب سبب کاهش زیست‌سازگاری قطعه‌ی کاشتنی می‌شود. افزو بر این، β -TCP با قرارگیری نمونه‌ها در محیط‌های بیولوژیکی نظیر پلاسمای خون، ناپایدار است و به مرور زمان تخریب می‌شود. از این رو، دلیل افت استحکام ماده‌ی مرکب پس از قرارگیری در محلول SBF را می‌توان حضور این فاز دانست [36]. در این تحقیق، فاز β -TCP به مقدار ناچیز در ساختار هر دو نمونه‌ی نانوبیوماده‌ی مرکب در نتیجه‌ی حرارت‌دهی نمونه‌ها در دمای 1000°C ، مشاهده شد، ولی این مقدار نمی‌تواند تأثیر چندانی بر زیست‌سازگاری نمونه‌ها داشته باشد.

نانوآلومینا به عنوان بهترین ماده‌ی تقویت‌کننده در بیوسرامیک‌های هیدروکسی آپاتیت به‌شمار می‌رود. این ماده استحکام شکست و سختی ماده‌ی مرکب را



شکل ۳ نمودار تنش - کرنش نمونه‌ها

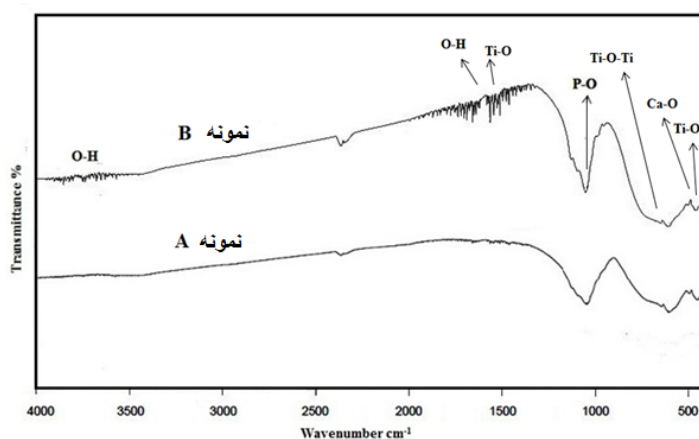
بررسی‌های ریزساختاری

صفحه‌های بلوری و فازهای موجود در نمونه‌ها به کمک آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) تعیین شد. با انجام این آزمون، فازهای موجود در نمونه‌های A و B قبل از قرارگیری در محلول SBF مشاهده شد (شکل ۴). قله‌های مربوط به هیدروکسی آپاتیت در نزدیکی‌های زاویه‌های $2\theta = 26^{\circ}$ و $2\theta = 32^{\circ}$ به ترتیب در صفحه‌های (۲۰۱) و (۲۱۱) آشکار می‌شود. افزون بر این، پیک β -TCP در نزدیکی زاویه‌ی $2\theta = 31.5^{\circ}$ و در صفحه‌ی (۲۲۱) دیده می‌شود که بسیار نزدیک به پیک مربوط به هیدروکسی آپاتیت است. پیک مربوط به TiO_2 با دامنه‌ی بزرگ، در اطراف زاویه‌ی $2\theta = 36^{\circ}$ با صفحه‌ی بلوری (۱۱۰) مشاهده می‌شود. دامنه‌ی پیک TiO_2 در نمودار پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی A بلندتر است. آلومینا، تقویت‌کننده‌ی دیگری در نانوبیوماده‌ی مرکب است که در نزدیکی‌های زاویه‌های $2\theta = 38^{\circ}$ و $2\theta = 58^{\circ}$ دارای صفحه‌های بلوری (۱۱۰) و (۱۱۶) می‌باشد. افزون بر این، فاز آلومینات کلسیم (CaAl_2O_4) در زاویه‌های $2\theta = 35.5^{\circ}$ و $2\theta = 57^{\circ}$ فاز CaTiO_3 در نزدیکی زاویه‌ی $2\theta = 32.5^{\circ}$ در هر دو نمونه، دارای پیکی با دامنه‌ی کوتاه می‌باشد. فصل مشترک بین هیدروکسی آپاتیت، Al_2O_3 و TiO_2 با تشکیل فازهای جدید CaTiO_3 ، CaAl_2O_4 و β -TCP ایجاد می‌شود [۱۹]. نتایج نشان می‌دهند که پس از ۴۰ دقیقه تفجوشی هر دو نمونه در دمای 1000°C ، تنها مقدار ناچیزی از فازهای β -TCP، CaAl_2O_4 و CaTiO_3 در

طول موج 1042 cm^{-1} در نمونه‌ی B، دارای دامنه‌ی بزرگ‌تری نسبت به نمونه‌ی A می‌باشد و این، وجود درصد بیش‌تری از هیدروکسی آپاتایت را در نمونه‌ی B ثابت می‌کند. افزون بر این، پیک‌های موجود در طول موج‌های 1413 cm^{-1} و 1483 cm^{-1} در نمونه‌های A و B را می‌توان به گروه‌های Ti-O نسبت داد. پیک‌های ظاهر شده در طول موج‌های 410 cm^{-1} ، 678 cm^{-1} ، 500 cm^{-1} و 680 cm^{-1} به گروه‌های Ti-O-Ti مربوطند [39]. هم‌چنین، پیک مشاهده شده در طول موج 545 cm^{-1} را می‌توان به Al-O-Al و پیک‌های موجود در طول موج‌های 602 cm^{-1} ، 678 cm^{-1} و 699 cm^{-1} را به Al_2O_3 نسبت داد [40]. پیک مورد نظر در طول موج‌های 463 cm^{-1} و 560 cm^{-1} مربوط به Ca-O و پیک حاضر در طول موج 1439 cm^{-1} مربوط به Ca-OH می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در نزدیکی‌های طول موج‌های 1650 cm^{-1} و 3570 cm^{-1} نیز نشان‌دهنده‌ی حرکت‌های کششی یون‌های هیدروکسیل موجود در شبکه‌ی هیدروکسی آپاتایت می‌باشد [41].

افزایش می‌دهد، ولی در فرایندهای دما بالا (1400°C) - 1200°C) حین مراحل تولید به دلیل افزایش سطح و وسعت منطقه‌ی واکنش، فازهای جدیدی از جمله فاز آلومینات کلسیم ایجاد می‌شود که باعث افت خواص مکانیکی ماده‌ی مرکب می‌شود و کاربرد آن را محدود می‌کند [30]. در این مطالعه، به دلیل تف‌جوشی نمونه‌های نانوبیوماده‌ی مرکب در دمای 1000°C ، فاز آلومینات کلسیم در ریزساختار به مقدار ناچیز مشاهده شد.

به منظور کسب اطمینان از انجام واکنش بین اجزای تشکیل‌دهنده‌ی نانوبیومواد مرکب، آزمون FTIR انجام شد. در شکل (۵)، طیف FTIR مربوط به نمونه‌های A و B در محدوده طول موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است. حضور پهن‌ترین پیک در نمونه‌های A و B قبل از غوطه‌وری در محلول SBF، نشان‌دهنده‌ی وجود گروه‌های فسفاتی (پیوند کششی P-O) در طول موج 1042 cm^{-1} می‌باشد. وجود این پیک، حضور هیدروکسی آپاتایت را در نمونه‌های ماده‌ی مرکب را نشان می‌دهد [38]. پیک موجود در



شکل ۵ طیف FTIR مربوط به نمونه‌های نانوبیوماده‌ی مرکب

جدول ۵ درصد وزنی عناصر موجود در سطح نانوبیومواد مرکب پس از غوطه‌وری در محلول SBF

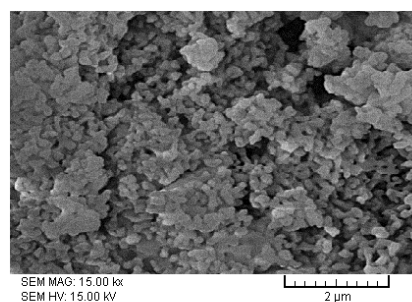
نمونه	Ca (%)	Ti (%)	O ₂ (%)	P (%)	Al (%)
A	۱۸/۲۶	۲۰/۷۵	۴۷/۶۱	۹/۷۴	۳/۶۴
B	۲۵/۶	۸/۳۳	۴۹/۲۶	۱۴/۶۲	۲/۱۹

زیست‌فعالی بیوسرامیک‌ها به دلیل توانایی آن‌ها در تشکیل هیدروکسی آپاتیت در محیط‌های فیزیولوژیک (SBF) می‌باشد [43,44]. در این مطالعه، تشکیل آپاتیت و سایر انواع کلسیم فسفات بر روی نانوبیومواد مرکب سرامیکی ارزیابی شده است و ارتباط بین تشکیل آپاتیت و زیست‌فعالی بیوسرامیک‌ها تعیین شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمون (EDX) (جدول ۵)، مشاهده می‌شود که میزان کلسیم و فسفر بعد از غوطه‌وری نمونه‌ها در مقایسه با قبل از غوطه‌وری آن‌ها در محلول SBF (جدول ۳)، به‌میزان چشم‌گیری افزایش یافته است و این در حالی است که نسبت کلسیم به فسفر در نمونه‌ها تغییر چندانی نکرده است. غلظت یون کلسیم از یک طرف با تشکیل لایه آپاتیت در محلول SBF و از سوی دیگر، با میزان رهاش آن از نمونه‌ی ماده‌ی مرکب کنترل می‌شود [45].

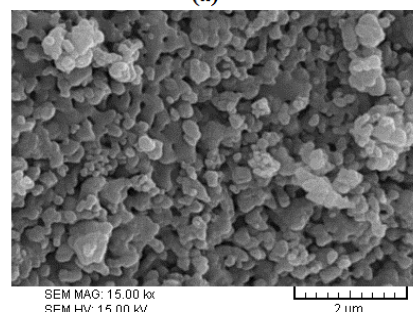
تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی در شکل (۷)، چسبندگی، رشد، پهن‌شدگی و مرفولوژی سلول‌های MG-67 بر روی نمونه‌ها را پس از ۳ روز کشت نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، سلول‌ها به‌خوبی در سطح هر دو نمونه گسترش یافته‌اند و سلول‌ها از طریق ترشحات ریز سلولی مثل فلوپدیا، به‌یکدیگر و به ماده‌ی زمینه چسبیده‌اند، با این تفاوت که سطح نمونه‌ی B با تعداد سلول‌های بیش‌تری نسبت به نمونه‌ی A و به‌طور کامل با سلول‌های دارای ترشحات فلوپیدیای بزرگ چسبیده به سطح پوشیده شده است. افزون بر این، رشد سلولی درون حفره‌های نمونه‌ی B رخ داده است، در حالی که بر روی سطح نمونه‌ی A، رشد سلولی کم‌تر است و سلول‌ها پراکنده‌اند. سلول‌ها بر روی تمام سطح نمونه‌ی A به دلیل بزرگ شدن حفره‌ها، به تلاقی کامل نرسیده‌اند. در این حالت، سلول‌ها بر روی سطح یک خوشه‌ی چند لایه پل ارتباطی تشکیل داده‌اند.

مطالعه زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری نمونه‌ها

رفتار زیست‌فعالی و تشکیل فاز کلسیم فسفات بر روی سطح نانوبیو مواد مرکب در محلول SBF توسط میکروسکپ SEM و آزمون ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSIS (EDX) ارزیابی شد. در شکل (۶)، تصویرهای SEM مربوط به نمونه‌های A و B پس از غوطه‌وری در محلول SBF نشان داده می‌شود. با بررسی نتایج غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول SBF، تشکیل جوانه‌های آپاتیت بر روی هر دو نمونه مشاهده می‌شود، اما تفاوت چشم‌گیری در میزان توانایی تشکیل جوانه‌های آپاتیت در نمونه‌ی B نسبت به نمونه‌ی A وجود دارد. درصد بیش‌تر هیدروکسی آپاتیت در نمونه‌ی B، دلیلی بر پوشانده شدن تمام سطح آن توسط جوانه‌های آپاتیت است، در حالی که این جوانه‌ها در نمونه‌ی A به‌طور پراکنده در نقاط مختلف تشکیل شده‌اند. اخیراً، محققان [42]، گزارش کرده‌اند که افزایش میزان هیدروکسی آپاتیت در ترکیبات مواد مرکب باعث ترغیب تشکیل جوانه‌های آپاتیت بر روی سطح نمونه‌ها درون محلول SBF می‌شود.

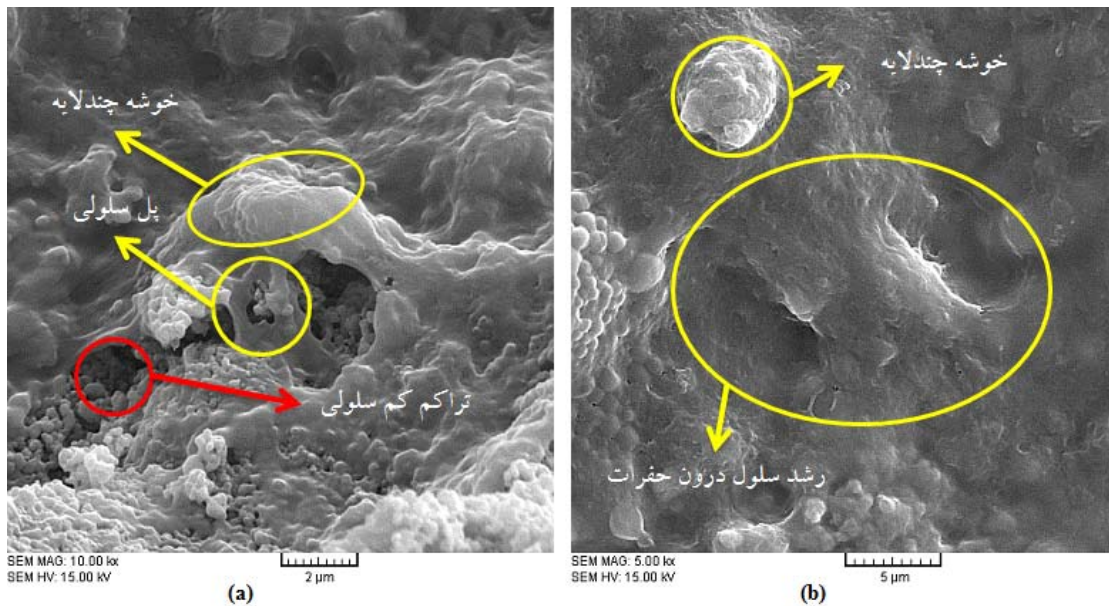


(a)

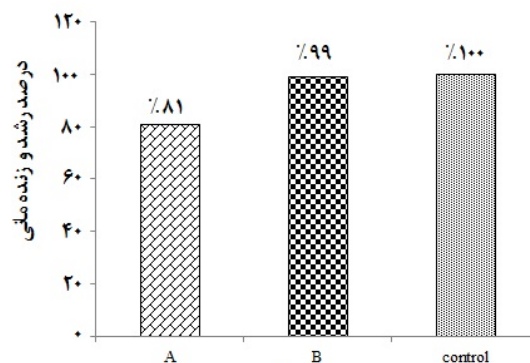


(b)

شکل ۶ تصویرهای SEM از نمونه‌ی A (a) و نمونه‌ی B (b) پس از غوطه‌وری در محلول SBF



شکل ۷ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان‌دهنده ی مرفولوژی سلول‌های MG-67 پس از ۳ روز کشت در نمونه‌ی A (a) و در نمونه‌ی B (b)



شکل ۸ نتایج آزمون MTT مربوط به سلول‌های MG-67 پس از ۳ روز کشت بر روی نمونه‌ها

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوبیوماده‌ی مرکب TiO_2 - Al_2O_3 -HA با خواص مطلوب به‌روشن فشردن سرد و تف‌جوشی ساخته شد. افزون بر این، تشکیل فازهایی از نوع کلسیم فسفات بر روی سطح نانوبیومواد مرکب در محلول SBF بررسی شد. بر روی سطح نمونه‌ی B، درصد وزنی بیش‌تری از هیدروکسی آپاتایت و فازهای نوع کلسیم فسفات نسبت به نمونه‌ی A تشکیل شد. ایجاد سطحی بدون ریزترک، کاهش احتمال ایجاد فازهای جدید از جمله CaAl_2O_4 و β -TCP و جلوگیری از ایجاد فاز α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ از دیگر نتایج

برای تعیین کمی تکثیر سلول‌های استخوانی در هر دو نمونه‌ی A و B، آزمون MTT انجام شد. در شکل (۸)، درصد زنده‌مانی سلول‌ها در نمونه‌ها پس از ۳ روز کشت نشان داده شده است. در مدت زمان کشت، تکثیر سلول‌های بیش‌تری بر روی نمونه‌ی B در مقایسه با نمونه‌ی A مشاهده شد. درصد رشد و زنده ماندن سلول‌ها بر روی سطح نمونه‌ی B با بیش‌ترین میزان تخلخل، ۹۹ درصد و در روی سطح نمونه‌ی A برابر با ۸۱ محاسبه شد. نتایج به‌دست آمده بیان‌گر زیست‌سازگاری عالی هر دو نمونه با توجه به تکثیر ۱۰۰ درصدی نمونه‌ی کنترل منفی هستند.

مناطق که نیاز به بهبود فرایند استخوان سازی، تثبیت قطعه ی کاشتنی، پرکننده استخوان و افزایش چسبندگی بیوماده ی مرکب به استخوان می باشد، به کار برده شود. این در حالی است که نمونه ی A در مناطقی که نیاز به پوشش به منظور افزایش زیست سازگاری، چسبندگی و استحکام ماده ی کاشتنی می باشد، می تواند استفاده شود.

قدردانی و تشکر

نویسندگان این مقاله، از مدیریت و کارکنان آزمایشگاه مواد گروه متالورژی و مکانیک در دانشگاه آزاد واحد یزد، به دلیل حمایت از انجام این کار تحقیقاتی و همکاری در انجام آزمایش ها، تشکر می نمایند.

این مطالعه می باشد. افزون بر این، استحکام فشاری نمونه ی A بیش از نمونه ی B و مدول یانگ آن تقریباً ۱/۵ برابر بزرگ تر از نمونه ی B بود. نتایج آزمون برون تنی *in vitro* نشان دادند که سلول ها بر روی سطح هر دو نمونه پس از ۳ روز به شکلی مطلوب پهن شده اند، با این تفاوت که بیش ترین رشد سلولی بر روی سطح نمونه ی B رخ داده بود. بنابراین، نتایج آزمون تعیین میزان سمیت سلولی، بیان گر زیست سازگاری عالی نمونه های A و B و توانایی بهبود چسبندگی و تکثیر سلولی بودند. به این ترتیب، نشان داده شد که هر دو نانوبیوماده ی مرکب با توجه به خواص متفاوتی که دارند، می توانند برای کاربردهای متفاوت اُرتوپدی و دندان پزشکی مفید باشند. بنابراین، نمونه ی B با داشتن زیست فعالی مناسب برای ماده ی کاشتنی، می تواند در

مراجع

1. Dorozhkin, S.V., "Bioceramics of calcium orthophosphates", *Biomaterials.*, Vol. 31, pp. 1465-1485, (2010).
2. Bellucci, D., Cannillo, V., Sola, A., Chiellini, F., and Gazzarri, M., Migone, C., "Macroporous Bioglass®-derived scaffolds for bone tissue regeneration", *Ceramics International.*, Vol. 37, pp. 1575-1585, (2011).
3. Lee, S.-H., and Shin, H., "Matrices and scaffolds for delivery of bioactive molecules in bone and cartilage tissue engineering", *Advanced Drug Delivery Reviews.*, Vol. 59, pp. 339-359, (2007).
4. Uemura, T., Dong, J., Wang, Y., Kojima, H., Saito, T., Iejima, D., Kikuchi, M., Tanaka, J., and Tateishi, T., "Transplantation of cultured bone cells using combinations of scaffolds and culture techniques", *Biomaterials.*, Vol. 24, pp. 2277-2286, (2003).
5. Yoneda, M., Terai, H., Imai, Y., Okada, T., Nozaki, K., Inoue, H., Miyamoto, S., and Takaoka, K., "Repair of an intercalated long bone defect with a synthetic biodegradable bone-inducing implant", *Biomaterials.*, Vol. 26, pp. 5145-5152, (2005).
6. Olszta, M.J., Cheng, X., Jee, S.S., Kumar, R., Kim, Y.-Y., Kaufman, M.J., Douglas, E.P., and Gower, L.B., "Bone structure and formation: A new perspective", *Materials Science and Engineering: R: Reports.*, Vol. 58, pp. 77-116, (2007).
7. Sun, F., Zhou, H., and Lee, J., "Various preparation methods of highly porous hydroxyapatite/polymer nanoscale biocomposites for bone regeneration", *Acta Biomaterialia.*, Vol. 7, pp. 3813-3828, (2011).
8. Nandakumar, A., Cruz, C., Mentink, A., Tahmasebi Birgani, Z., Moroni, L., van Blitterswijk, C., and

-
- Habibovic, P., "Monolithic and assembled polymer–ceramic composites for bone regeneration", *Acta Biomaterialia*, Vol. 9, pp. 5708-5717, (2013).
9. Chen, Q.Z., Wong, C.T., Lu, W.W., Cheung, K.M.C., Leong, J.C.Y., and Luk, K.D.K., "Strengthening mechanisms of bone bonding to crystalline hydroxyapatite in vivo", *Biomaterials*, Vol. 25, pp. 4243-4254, (2004).
 10. Rath, P.C., Besra, L., Singh, B.P., and Bhattacharjee, S., "Titania/hydroxyapatite bi-layer coating on Ti metal by electrophoretic deposition: Characterization and corrosion studies", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3209-3216, (2012).
 11. Swetha, M., Sahithi, K., Moorthi, A., Srinivasan, N., Ramasamy, K., and Selvamurugan, N., "Biocomposites containing natural polymers and hydroxyapatite for bone tissue engineering", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 47, pp. 1-4, (2010).
 12. Zhou, H., and Lee, J., "Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, pp. 2769-2781, (2011).
 13. Balani, K., Anderson, R., Laha, T., Andara, M., Tercero, J., Crumpler, E., and Agarwal, A., "Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro", *Biomaterials*, Vol. 28, pp. 618-624, (2007).
 14. Sadat-Shojai, M., Atai, M., Nodehi, A., and Khanlar, L.N., "Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: Synthesis and application", *Dental Materials*, Vol. 26, pp. 471-482, (2010).
 15. Sato, M., Sambito, M.A., Aslani, A., Kalkhoran, N.M., Slamovich, E.B., and Webster, T.J., "Increased osteoblast functions on undoped and yttrium-doped nanocrystalline hydroxyapatite coatings on titanium", *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 2358-2369, (2006).
 16. Topić, M., Ntsoane, T., and Heimann, R.B., "Microstructural characterisation and stress determination in as-plasma sprayed and incubated bioconductive hydroxyapatite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 3633-3641, (2006).
 17. Khosroshahi, M.E., Mahmoodi, M., and Saeedinasab, H., "In vitro and in vivo studies of osteoblast cell response to a titanium-6 aluminium-4 vanadium surface modified by neodymium:yttrium–aluminium–garnet laser and silicon carbide paper", *Lasers Med Sci*, Vol. 24, pp. 925-939, (2009).
 18. Khosroshahi, M.E., Tavakoli, J., and Mahmoodi, M., "Analysis of Bioadhesivity of Osteoblast Cells on Titanium Alloy Surface Modified by Nd:YAG Laser", *J Adhes.*, Vol. 83, pp. 151-172, (2007).
 19. Aminzare, M., Eskandari, A., Baroonian, M.H., Berenov, Razavi Hesabi, A. Z., Taheri, M., and Sadrnezhad, S.K., "Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 2197-2206, (2013).
 20. Andronescu, E., "Ceramics in substitutive and reconstructive surgery: Edited: P. Vincenzini, Faenza, Italy Materials Science Monographs Volume 69 Publisher: Elsevier Science Publisher, Sara
-

- Burgerhartstraat 25, P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam The Netherlands, (ISBN 0-444-89060-2)", *Microelectronics Reliability*, Vol. 33, pp. 767, (1993).
21. Kalmodia, S., Goenka, S., Laha, T., Lahiri, D., Basu, B., and Balani, K., "Microstructure, mechanical properties, and in vitro biocompatibility of spark plasma sintered hydroxyapatite–aluminum oxide–carbon nanotube composite", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 30, pp. 1162–1169, (2010).
22. Kratschmer, T., and Aneziris, C.G., "Amorphous zones in flame sprayed alumina–titania–zirconia compounds", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 181-188, (2011).
23. Wen, C.E., Xu, W., Hu, W.Y., and Hodgson, P.D., "Hydroxyapatite/titania sol–gel coatings on titanium– zirconium alloy for biomedical applications", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 403-410, (2007).
24. Sopyan, I., Fadli, A., and Mel, M., "Porous alumina–hydroxyapatite composites through protein foaming – consolidation method", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 8, pp. 86-98, (2012).
25. Cho, J., Schaab, S., Roether, J., and Boccaccini, A., "Nanostructured carbon nanotube/TiO₂ composite coatings using electrophoretic deposition (EPD)", *J Nanopart Res.*, Vol. 10, pp. 99-105, (2008).
26. Beherei, H.H., Mohamed, K.R., and El-Bassyouni, G.T., "Fabrication and characterization of bioactive glass (45S5)/titania biocomposites", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 1991-1997, (2009).
27. Ning, M., Xinfei, F., Xie, Q., and Yaobin, Z., "Ag–TiO₂/HAP/Al₂O₃ bioceramic composite membrane: Fabrication, characterization and bactericidal activity", *Journal of Membrane Science*, Vol. 336, pp. 109–117, (2009).
28. Habibpanah, A.A., Pourhashem, S., and Sarpoolaky, H., "Preparation and characterization of photocatalytic titania– alumina composite membranes by sol–gel methods", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 2867-2875, (2011).
29. Enayati-Jazi, M., Solati-Hashjin, M., Nemati, A., and Bakhshi, F., "Synthesis and characterization of hydroxyapatite/titania nanocomposites using in situ precipitation technique", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 51, pp. 877-885, (2012).
30. Viswanath, B., and Ravishankar, N., "Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites", *Scripta Materialia*, Vol. 55, pp. 863-866, (2006).
31. Wan, Y., Wu, H., Cao, X., and Dalai, S., "Compressive mechanical properties and biodegradability of porous poly(caprolactone)/chitosan scaffolds", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp. 1736-1741, (2008).

32. David, B., Pizúrová, N., Schneeweiss, O., Klementová, M., Šantavá, E., Dumitrache, F., Alexandrescu, R., and Morjan, I., "Magnetic properties of nanometric Fe-based particles obtained by laser-driven pyrolysis", *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, Vol. 68, pp. 1152-1156, (2007).
33. Kokubo, T., Kim, H.M., Miyaji, F., Takadama, H., and Miyazaki, T., "Ceramic-metal and ceramic-polymer composites prepared by a biomimetic process", *Composites Part A: Applied Science and Manufac.*, Vol. 30, pp. 405-409, (1999).
34. Kim, H., Kong, Y., Bae, C., Noh, Y., and Kim, H., "Sol-gel derived fluor-hydroxyapatite biocoatings on zirconia substrate", *Biomaterials.*, Vol. 25, pp. 2919-2926, (2004).
35. Huang, Y., Hsiao, P., and Chai, H., "Hydroxyapatite extracted from fish scale: Effects on MG63 osteoblast-like cells", *Ceramics International.*, Vol. 37, pp. 1825-1831, (2011).
36. Kwok, C.T., Wong, P.K., Cheng, F.T., and Man, H.C., "Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition", *Applied Surface Science.*, Vol. 255, pp. 6736-6744, (2009).
37. Harle, J., Kim, H.-W., Mordan, N., Knowles, J.C., and Salih, V., "Initial responses of human osteoblasts to sol-gel modified titanium with hydroxyapatite and titania composition", *Acta Biomaterialia.*, Vol. 2, pp. 547-556, (2006).
38. Salehi, S., and Fathi, M.H., "Fabrication and characterization of sol-gel derived hydroxyapatite/zirconia composite nanopowders with various yttria contents", *Ceram Int.*, Vol. 36, pp. 1659-1667, (2010).
39. Cordeiro, D., Vasconcelos, L., and Costa, V., "Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel", *Materials Sciences and Applications.*, Vol. 2, pp. 1375-1382, (2011).
40. Kumara, K., Singh, A.K., and Rai, S.B., "Laser excited long lasting luminescence in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}+\text{Nd}^{3+}$ phosphor", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, Vol. 102, pp. 212-218, (2013).
41. Barinov, S.M., Rau, J.V., Cesaro, S.N., and Durisin, J., "Carbonate Release from Carbonated Hydroxyapatite in the Wide Temperature Range", *Journal of Materials Science Materials in Medicine.*, Vol. 17, pp. 597-604, (2006).
42. Kong, L., Gao, Y., Lu, G., Gong, Y., Zhao, N., and Zhang, X., "A study on the bioactivity of chitosan/nano-hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering", *European Polymer Journal.*, Vol. 42, pp. 3171-3179, (2006).
43. Fujibayashi, S., Neo, M., Kim, H.-M., Kokubo, T., and Nakamura, T., "A comparative study between in vivo bone ingrowth and in vitro apatite formation on $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glasses", *Biomaterials.*, Vol. 24, pp. 1349-1356, (2003).
44. Rámila, A., and Vallet-Regí, M., "Static and dynamic in vitro study of a sol-gel glass bioactivity", *Biomaterials.*, Vol. 22, pp. 2301-2306, (2001).

-
45. Martínez, A., Izquierdo-Barba, I., and Vallet-Regí, M., "Bioactivity of a CaO-SiO₂ Binary Glasses System", Chemistry of Materials., Vol. 12, pp. 3080-3088, (2000).
-

تهیه‌ی پوشش مناسب برای مقاومت سیم‌پیچی شده‌ی نیکل-کروم و بررسی گرانروی و کشش سطحی آن*

مهدی محسنی^(۱) علیرضا میرحبیبی^(۲) حسین فصاعی^(۳)

چکیده

در پژوهش حاضر، برای یافتن پوشش مناسب، ترکیب‌های مختلفی از میناها بررسی شد. نتایج نشان دادند که ترکیب حاوی یک درصد وزنی اکسید کبالت و سه درصد وزنی اکسید کروم (E_6-3Cr) با دمای پخت $840^\circ C$ ، ترکیب بهینه‌ای می‌باشد. با بررسی رفتار ذوب ترکیب بهینه به کمک میکروسکپ حرارتی و اندازه‌گیری دماهای انتقال به حالت شیشه‌ای، T_g و نرم‌شوندگی، T_s و دیلاتومتری، ثابت‌های معادله‌ی VFT تعیین شد. نتایج نشان دادند که گرانروی پوشش مذاب در دمای پخت برابر با $10^{3.8} Pa.s$ ، زاویه‌ی تماس یا ترشوندگی مذاب با زیرپایه‌ی سرامیکی 135° و کشش سطحی مذاب برابر با $245.1 mN/m$ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی مقاومت سیم‌پیچی شده، مینا، نیکل-کروم، گرانروی، کشش سطحی.

Preparation of an Appropriate Coating for Ni-Cr Wire-Wound Resistor and Investigation on its Viscosity and Surface Tension

M. Mohseni A. Mirhabibi H. Ghasaei

Abstract

In the present work, attempts have been made to find appropriate coating by testing different compounds. Results showed that the optimum enamel is a compound with 1 wt.% cobalt oxide, 3 wt.% chromium oxide (in addition to hundred percent) with the firing temperature of $840^\circ C$. Constants of VFT equation were determined by examination of melting behavior of the optimum enamel and measurement of the transition and softening temperatures (T_g and T_s). Results also showed that in the firing temperature, the viscosity of coating is $10^{3.8} Pa.s$, the contact angle (wetting of melt with the ceramic substrate) is 135° and the surface tension of the melt is $245.1 mN/m$.

Key Word Wire-wound resistor, Enamel, Ni-Cr, Viscosity, Surface tension.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۷/۳ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۹/۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) نویسنده‌ی مسئول، دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) مربی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

مقاومت‌های الکتریکی سیم‌پیچی شده به دلیل طراحی ویژه، دارای توان بالاتری نسبت به سایر مقاومت‌های الکتریکی هستند. این نوع از مقاومت‌ها از یک هسته‌ی سرامیکی و یک سیم‌پیچ فلزی تشکیل شده‌اند. سیم مورد استفاده از انواع المنت‌های دارای مقاومت الکتریکی، به‌ویژه آلیاژهای نیکل-کرم، و هسته‌ی سرامیکی به‌شکل لوله یا میله می‌باشد. پُرسلان‌های الکتریکی و استاتی، متداول‌ترین هسته‌های سرامیکی به‌کار رفته در این مقاومت‌ها هستند. از مهم‌ترین کاربردهای این مقاومت‌ها می‌توان به استفاده از آن‌ها در صنایع نظامی و استفاده به‌عنوان منبع تأمین گرما اشاره کرد [1-3].

برای محافظت در برابر عوامل محیطی مانند رطوبت و صدمات مکانیکی، لازم است تا مقاومت پوشش داده شود [1,4,5]. میناهای شیشه‌ای و شیشه‌سرامیکی، متداول‌ترین پوشش به‌کار رفته در این نوع مقاومت‌ها می‌باشند [5,6].

با توجه به تغییر ساختار سیم نیکل-کروم (تاب‌کاری سیم) در دماهای بالاتر از 870°C و در نتیجه، تغییر مقاومت الکتریکی آن، پوشش اعمال شده می‌باید دارای دمای پختی کم‌تر از این دما باشد [6,7]. عامل مهم دیگری که در پوشش‌دهی آلیاژهای نیکل-کروم مهم است، نفوذ سریع و انحلال کروم موجود در آلیاژ به‌درون پوشش است که می‌تواند تأثیر مهمی بر ترکیب فاز و ریزساختار حاصل داشته باشد [8]. از جمله کارهایی که می‌توان برای حل این مشکل انجام داد، استفاده از میناهای غنی از اکسید کروم [9]، و اکسایش اولیه‌ی آلیاژ پیش از استفاده از مینا می‌باشد [10]. میناهای به‌کار رفته در تحقیقات انجام شده غالباً حاوی اکسید کروم می‌باشند. محدوده تغییرات اکسید کروم در این میناها کم‌تر از یک تا چهار درصد وزنی گزارش شده است. افزون بر دلیل فوق‌الذکر برای استفاده از اکسید کروم در این میناها، می‌توان به افزایش چسبندگی مینا به سیم و جلوگیری از انحلال

سیم حین پخت مینا هم اشاره کرد. از اکسید کبالت نیز به‌عنوان عامل چسبندگی مینا به فلز در این میناها استفاده شده است [11-13]. جدول (۱)، برخی از میناهای گزارش شده در مراجع را نشان می‌دهد [1,4,5,۱۴].

از سوی دیگر، شکل هندسی زیرپایه‌ی سرامیکی احتمال ریزش مینا حین پخت را افزایش می‌دهد. در نتیجه، گرانروی پوشش در دمای پخت بسیار مهم است. به‌همین دلیل، در پژوهش حاضر گرانروی پوشش نیز بررسی شده است.

در بررسی رفتار ذوب لعاب‌های سرامیکی، چند نقطه‌ی مشخص اهمیت دارند. با افزایش دما بعد از نقطه‌ی T_g ، ذرات تف‌جوشی می‌شوند و گرانروی به‌سرعت کاهش می‌یابد. با افزایش دما و عبور از نقطه‌ی T_s ، کاهش بیش‌تری در گرانروی قابل مشاهده است و لعاب رفتاری مشابه با یک مایع با گرانروی بالا از خود بروز می‌دهد. در پیک دمایی پخت لعاب، گرانروی آن به‌صورت ایده‌آل در بازه‌ی $10^4 - 10^3 \text{ Pa.s}$ می‌باشد. وابستگی گرانروی به دما در شیشه‌ها و لعاب‌های سرامیکی بعد از دمای T_g و دماهای بالا، با استفاده از معادله‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\log \eta = A + B/T \quad (1)$$

که در آن، η گرانروی مذاب و A و B ثابت هستند. بعد از دمای T_g ، گرانروی حقیقی بزرگ‌تر از آن‌چیزی است که از معادله‌ی (۱) به‌دست می‌آید، زیرا انرژی فعال‌سازی برای جریان ویسکوز ثابت نیست. در معادله‌ی وُگل-فالچر-تامان (VFT, Vogel-Flucher-Tamman)، ثابت T_0 به معادله‌ی (۱) اضافه می‌شود:

$$\log \eta = A + B / (T - T_0) \quad (2)$$

ثابت‌های معادله‌ی VFT را می‌توان با استفاده از سه نقطه‌ی دمایی مرجع (T_g ، T_s و $T_{1/2}$) و معادله‌های (۳)، (۴) و (۵) به‌دست آورد.

که ارتفاع نمونه نصف عرض آن و زاویه تماس آن با سطح 90° باشد [15,16]. فوجینو و همکاران، پراب‌هو و همکاران و شارترسیس و همکاران، گران‌روی و کشش سطحی شیشه‌های سیلیکات سربی و بُروسیلیکات سربی را بررسی کرده‌اند [17-19].

در پژوهش حاضر، ترکیب مینای مناسب برای پوشش‌دهی مقاومت‌های الکتریکی سیم‌پیچی شده و شرایط پخت آن بررسی شده است. از سوی دیگر، با توجه به این‌که خواص میناهای مذکور تاکنون مطالعه نشده‌اند و در منابع موجود تنها اطلاعاتی در مورد ترکیب آن‌ها وجود دارد، در این پژوهش برای نخستین بار رفتار ذوب مینای مناسب که یکی از خواص مهم در پوشش‌دهی است، بررسی شده است.

$$T_0 = \frac{12T_g - 3.55T_{1/2} + (9.25T_s - 12T_g) \frac{T_{1/2}-T_g}{T_s-T_g}}{8.45 - 2.75 \frac{T_{1/2}-T_g}{T_s-T_g}} \quad (3)$$

$$A = (9.25T_s - 12T_g + 2.75T_0) / (T_s - T_g) \quad (4)$$

$$B = (T_g - T_0) (12 - A) \quad (5)$$

گران‌روی مذاب را می‌توان با استفاده از اندازه‌گیری-های دیلاتومتری و میکروسکپ حرارتی و بر اساس سه نقطه دمای مرجع تخمین زد. این سه نقطه عبارتند از $\eta = 10^{12}$ Pa.s در نقطه‌ی T_g ، $\eta = 10^{9/25}$ Pa.s در نقطه‌ی T_s و $\eta = 10^{3/50}$ Pa.s در نقطه‌ی $T_{1/2}$ (دمایی که در آن، نمونه در میکروسکپ حرارتی به‌شکل نیم‌کره در می‌آید). شکل نیم‌کره زمانی ایجاد می‌شود

جدول ۱ ترکیب شیمیایی میناهای گزارش شده در مراجع بر حسب درصد وزنی

اکسید (wt.%)	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉
PbO	۵۶/۶۹	۵۶/۶۹	۵۶/۶۹	۵۹/۵۲	۳۹	۵۰	۳۱/۰۹	-	۴۸/۲۹
SiO ₂	۱۲/۵۸	۱۲/۵۸	۱۲/۵۸	۲۶/۹۶	۲۱/۵	۲۰	۳۳/۹۲	۱۰/۲	۲۷/۵۹
Al ₂ O ₃	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۲/۸۱	۷	۱۲	۲/۹۷	۱۳/۸	۵/۵۲
ZnO	۹/۵۴۵	۹/۵۴۵	۹/۵۴۵	-	۱۲/۵	-	۲/۳۵	۱۷	۴/۴
B ₂ O ₃	-	۸/۴۱۱	۸/۴۱۱	۶/۵۳	۲۰	۱۴	۲۰/۱۹	۳۷/۷	۱۴/۲
Na ₂ O	۳/۲۰۹	۳/۲۰۹	۳/۲۰۹	۰/۶۹	-	۲	-	۴	-
MgO	-	-	-	۰/۶	-	-	۱/۱۶	۱/۵	-
K ₂ O	-	-	-	۱/۵۹	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	۰/۸	-	-	-	۷/۶	-
BaO	-	-	-	-	-	-	۴/۴۴	-	-
NaF	-	-	-	-	-	-	۱/۲۱	-	-
CaF ₂	-	-	-	-	-	-	۲/۲۴	-	-
CoO	-	-	-	۰/۵	-	۱	۰/۴۳	۰/۷	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	۱	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	۷/۵	-
SnO ₂	۸/۵۷۹	۸/۵۷۹	۸/۵۷۹	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	۸/۴۱۱	-	۰/۵ علاوه بر ۱۰۰	-	-	-	-	-	-
مرجع	شاهد	شاهد	شاهد	[۱]	[۵]	[۱۲]	[۱]	[۴]	[۱۴]

روش‌های آزمایش

در این پژوهش، از سیمی از نوع تجاری با ترکیب $90\text{Ni}-10\text{Cr}$ و زیرپایه‌ی چینی الکتریکی صنعتی استفاده شد. برای ساخت پوشش‌ها، ابتدا فریت پوشش‌ها تهیه شد (انتخاب ترکیب فریت‌های مناسب، با بهره‌گیری از نتایج تحقیقات مشابه (جدول (۱)) صورت گرفت). کار ساخت فریت، درون بوت‌های شاموتی و در محدوده دمای 1200°C تا 1300°C و با استفاده از کوره‌ی گازی با توقف ۳۰ دقیقه‌ای در این دما، انجام شد. سرد کردن مذاب آن‌ها، در هوا و بر روی یک صفحه‌ی فولادی انجام شد.

برای تهیه‌ی دوغاب پوشش‌ها، فریت‌های تهیه شده ابتدا توسط آسیای ماهواره‌ای آسیا شدند و سپس از درون آلکی با میس ۲۰۰ عبور داده شدند. در مرحله‌ی بعد، پودر فریت تهیه شده با ۰/۱ درصد وزنی چسب کربوکسی متیل سلولز CMC به شکل تر مخلوط شد. مواد اولیه‌ی مورد استفاده برای ساخت پوشش‌ها، ترکیب شیمیایی سیم نیکل-کروم و زیرپایه‌ی چینی، به ترتیب در جدول‌های (۲)، (۳) و (۴) آمده‌اند. پیش از اعمال پوشش، مجموعه‌ی سیم پیچ و بدنه ابتدا به مدت زمان ۲ دقیقه در محلول آبی ۱۰ درصد

وزنی سود سوزآور (NaOH) در دمای 80°C غوطه‌ور شد [5]. نمونه‌ها پس از خروج از محیط قلیائی، درون کوره‌ی الکتریکی تا دمای 200°C گرم شدند و در نهایت، سطوح آن‌ها مجدداً با الکل تمیز شد. اعمال پوشش بر روی سیم پیچ، با استفاده از قلم‌مو انجام شد و پس از آن، نمونه‌ها در کوره‌ی الکتریکی پخته شدند. در نهایت، ترکیب‌های فریت E_5 و E_6 به دلیل دمای ذوب مناسب (اندازه‌گیری دمای ذوب با استفاده از میکروسکپ حرارتی انجام شد)، اتصال مناسب با زیرپایه و نداشتن عیب‌های ظاهری، به عنوان ترکیب‌های بهینه انتخاب شد. به منظور بهبود اتصال بین سیم و پوشش و افزایش ضریب انبساط حرارتی پوشش، از اکسید کروم (۱ تا ۷ درصد وزنی) استفاده شد.

بررسی عوامل مؤثر بر گرانروی - برای بررسی رفتار ذوب مینا، تعیین ثابت‌های رابطه‌ی VFT و زاویه‌ی ترشوندگی، از میکروسکپ حرارتی استفاده شد. تعیین دماهای T_g و T_s با استفاده از دستگاه دیلاتومتر مدل 402E ساخت شرکت آلمانی Netzsch انجام شد.

جدول ۲ مواد اولیه‌ی استفاده شده در این تحقیق

ماده‌ی اولیه	ماده‌ی اولیه	ماده‌ی اولیه	ماده‌ی اولیه
سُرنج (اکسید سرب قرمز)	کربنات کلسیم	سیلیس همدان	اکسید کبالت
اسید بوریک	کربنات منیزیم	اکسید تیتانیوم	فلورید سدیم
هیدروکسید آلومینوم	کربنات باریوم	اکسید روی	فلورید کلسیم
کربنات سدیم	کربنات پتاسیم	اکسید زیرکونیم	اکسید کروم

جدول ۳ ترکیب شیمیایی سیم نیکل-کروم

عنصر	Ni	Cr	Fe
درصد وزنی	۹۰/۴۲	۹/۲۷	۰/۳۲

جدول ۴ ترکیب شیمیایی بدنه‌ی چینی

اکسید	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
درصد وزنی	۶۸/۶	۲۱/۵۶	۰/۹۸	۰/۹۸	کم‌تر از ۱/۹۶

نتایج و بحث

انتخاب پوشش بهینه - نتایج مربوط به دمای ذوب و نرم‌شوندگی (حالتی که در میکروسکپ حرارتی، گوشه‌های نمونه پخ می‌شود) انواع فریت، در جدول (۵) آورده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، دمای ذوب فریت E_7 بالاتر از دمای پخت مناسب می‌باشد و فریت‌های E_1 و E_3 نیز در محدوده دمایی مناسب برای ذوب قرار ندارند (با توجه به ذوب نشدن دو ترکیب فوق در محدوده دمایی مورد نظر، این دو ترکیب در جدول (۵) حضور ندارند). با توجه به دیرگداز بودن اکسید کروم، این رفتار می‌تواند ناشی از حضور این اکسید در فریت باشد، چرا که فریت ۲ که با حذف اکسید کروم از فریت ۱ حاصل شده است، در محدوده دمایی مناسب ذوب شده است. با توجه به این

نکته، اکسید کروم به‌عنوان یک افزودنی به فریت‌ها در نظر گرفته شد.

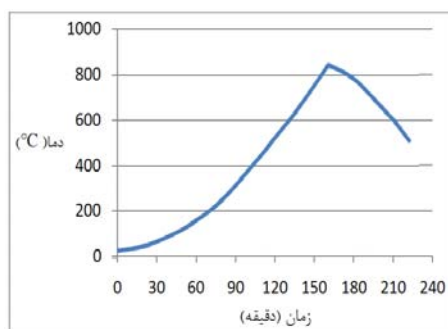
پخت میناها یا پوشش نهایی (فریت‌ها همراه با اکسید کروم) نشان داد که فریت E_6 حاوی ۳ درصد وزنی اکسید کروم، مطلوب‌ترین پوشش است. بنابراین، این پوشش (E_{6-3Cr}) به‌عنوان ترکیب نهایی انتخاب شد. تعیین دما و زمان توقف بهینه برای پخت پوشش E_{6-3Cr} ، با پخت نمونه‌ها در شرایط مختلف و بر اساس اندازه‌گیری‌های میکروسکپ حرارتی انجام شد (جدول ۶). در نهایت، شرایط بهینه‌ی پخت در دمای $840^\circ C$ به‌مدت زمان ۲ دقیقه به‌دست آمد. نمودار مربوط به شرایط بهینه‌ی پخت، در شکل (۱) نشان داده شده است.

جدول ۵ دماهای نرم‌شوندگی و ذوب فریت‌ها

کد فریت	E_2	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9
دمای نرم‌شوندگی ($^\circ C$)	۶۵۰	۶۵۰	۷۰۰	۶۵۰	۸۰۰	۷۵۰	۷۰۰
دمای ذوب ($^\circ C$)	۷۷۰	۷۲۵	۷۵۰	۷۵۰	۸۶۰	۸۳۰	۷۵۰

جدول ۶ شرایط پخت پوشش E_{6-3Cr}

دمای پخت ($^\circ C$)	زمان توقف در دمای بیشینه (دقیقه)	محیط سرمایش
۸۰۰	۰	هوا
۸۰۰	۱۰	هوا
۸۰۰	۱۰	کوره
۸۴۰	۲	کوره

شکل ۱ نمودار پخت نمونه‌ی E_{6-3Cr}

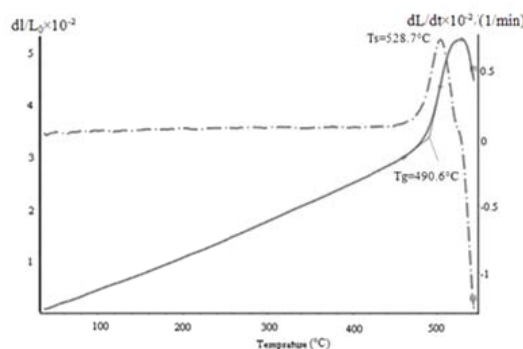
تنش‌های ایجاد شده در نمونه در مقایسه با سرمایش سریع، می‌تواند نتیجه‌ی مطلوب‌تری داشته باشد.

گرانروی

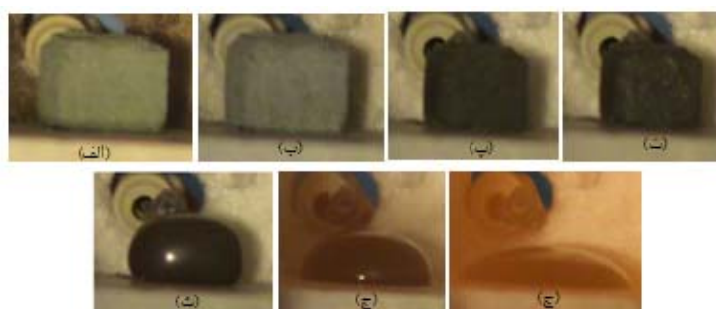
برای تعیین ثابت‌های معادله‌ی VFT در مورد نمونه‌ی بهینه، دماهای مرجع با استفاده از نمودار دیلاتومتري (شکل (۲)) و تصویرهای میکروسکپ حرارتی (شکل (۳)) مشخص شدند. شکل (۲)، تغییرات طول نمونه را نسبت به طول اولیه‌ی آن (محور عمودی سمت چپ) و نیز مشتق این تغییرات نسبت به زمان (محور عمودی سمت راست) را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. در شکل (۳)، مراحل مختلف پخت مینای E6-3Cr از دمای محیط تا ذوب کامل در میکروسکپ حرارتی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پیش از رسیدن به دمای نرم‌شوندگی در نمودار دیلاتومتري (530°C)، تغییر خاصی در ابعاد نمونه مشاهده نمی‌شود که این، نشان‌دهنده‌ی عدم اتصال ذرات به یکدیگر است. البته، تغییر جزئی در ابعاد به دلیل افزایش دما منطقی است. اما، از این دما به بعد (550°C)، کاهش ابعاد آغاز می‌شود و این، نشان‌دهنده‌ی شروع اتصال ذرات به یکدیگر و یا آغاز فرایند تفجوشی مینا می‌باشد. ذوب مینا در دمای 640°C شروع شده است (شروع پخش‌شدگی گوشه‌های نمونه) و در دمای 850°C به پایان رسیده است (تبدیل نمونه به یک‌سوم کره). با توجه به تصویرهای ارائه شده، مشاهده می‌شود که زاویه‌ی تماس مینا با زیرپایه در دمای 784°C تقریباً 90° می‌باشد. در نتیجه، این دما به عنوان دمای نیم‌کره شدن مینا در نظر گرفته شد.

دماهای مرجع و ثابت‌های محاسبه شده (با استفاده از رابطه‌های (۳)، (۴) و (۵)) در جدول (۷) گزارش شده‌اند.

همان‌گونه که در جدول (۶) دیده می‌شود، نمونه‌ها در شرایط مختلفی از دما، زمان و محیط سرد شدن پخته شده‌اند. نمونه‌ی E6-3Cr ابتدا در دمای 800°C و بدون توقف پخته شد. نتیجه‌ی پخت مینا در این دما از نقطه نظر اتصال مینا به زیرپایه رضایت‌بخش بود، اما از نظر ظاهری چندان مطلوب نبود. این نقص احتمالاً ناشی از افزایش گرانروی مینا با افزودن اکسید کروم به آن بوده است که مانع از خروج کامل حباب‌های هوای محبوس شده گردیده است. برای بهبود ظاهر نمونه، ابتدا مدت زمان توقف در پیک دمایی پخت تا ۲ دقیقه افزایش یافت، اما این مدت نگه‌داری کافی نبود و به این ترتیب، زمان توقف افزایش یافت. نتیجه‌ی پخت به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 800°C هم رضایت‌بخش نبود. بنابراین، در مرحله‌ی بعدی، از افزایش دما به عنوان عامل کاهنده‌ی گرانروی استفاده شد. با توجه به افزایش نسبتاً سریع سیالیت مذاب با افزایش دما از 800°C به بعد و احتمال ریزش مینا، رفتار مذاب حین گرمایش درون کوره به‌طور پیوسته کنترل شد و در نهایت، دمای 860°C به عنوان دمای مناسب (بدون زمان توقف) در نظر گرفته شد. اما، با توجه به آنچه پیش‌تر در رابطه با دمای تاب‌کاری سیم نیکل-کروم گفته شد، می‌توان گفت که دمای 860°C دمای بالایی برای پخت می‌باشد. بنابراین، دمای پخت تا 840°C کاهش داده شد و این دما و زمان توقف در آن به میزان ۲ دقیقه، به عنوان شرایط پخت بهینه انتخاب شد. در رابطه با محیط سرمایش هم مشاهده شد که چگونگی سرمایش تأثیر چندانی بر اتصال مینا ندارد، اما با توجه به این که مقاومت‌ها پس از ساخت می‌باید تحت آزمون شوک حرارتی نیز قرار گیرند، احتمالاً سرمایش درون کوره به دلیل کاهش



شکل ۲ نمودار دیلاتومتري نمونه‌ی E_{6-3Cr}



شکل ۳ تغییرات نمونه‌ی E_{6-3Cr} از دمای محیط تا ذوب کامل در میکروسکپ حرارتی؛ (الف) دمای محیط، (ب) شروع تفجوشی در ۵۵۰ °C، (پ) پایان تفجوشی در ۶۳۵ °C، (ت) شروع ذوب در ۶۴۰ °C، (ث) حداقل سطح تماس در ۷۱۰ °C، (ج) نیم‌کره در ۷۸۴ °C، (چ) پایان ذوب (تبدیل به یک‌سوم کره) در ۸۵۰ °C

جدول ۷ دماهای مرجع و ثابت‌های محاسبه شده‌ی معادله‌ی VFT

ثابت‌های معادله‌ی VFT			دماهای مرجع (°C)		
B	A				
۱۲۲۱/۰	۱/۱	۳۷۸/۲	۷۸۴	۵۲۸/۷	۴۹۰/۶

شیشه‌ی بُروسیلیکات سرب ($63\text{PbO}-25\text{B}_2\text{O}_3$) و 12SiO_2 ، بر حسب درصد وزنی، منطقی به نظر می‌رسد [17]، زیرا مقدار سیلیس SiO_2 در مینا که افزایش دهنده‌ی گرانروی است، نسبت به شیشه افزایش یافته است و در مقابل، اکسید سرب و اکسید بور که کاهنده‌ی شدید گرانروی هستند، در مینا کاهش یافته است. افزون بر این، مینا حاوی مقادیر نسبتاً بالایی از اکسیدهای آلومینیم (۱۲ درصد وزنی) و کروم (۳ درصد وزنی) می‌باشد که می‌توانند گرانروی را باز هم

شکل (۴)، تغییرات گرانروی را با دما برای مینای E_{6-3Cr} و شیشه‌ی بُروسیلیکات سرب (PBS) که با استفاده از نتایج استخراج شده از مرجع [17] رسم شده است، نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمودارهای گرانروی این دو ماده شبیه به یکدیگرند، با این تفاوت که نمودار مربوط به مینا نسبت به شیشه به دماهای بالاتر انتقال یافته است. این انتقال به آن معناست که در یک دمای خاص، گرانروی مینا بیش از شیشه است. این اختلاف با توجه به ترکیب شیمیایی

کشش سطحی و زاویه‌ی تماس. برای محاسبه‌ی کشش سطحی، می‌توان از رابطه‌ی (۶) استفاده کرد که حاصل جمع کشش سطحی را بر حسب mN/m نشان می‌دهد [21]:

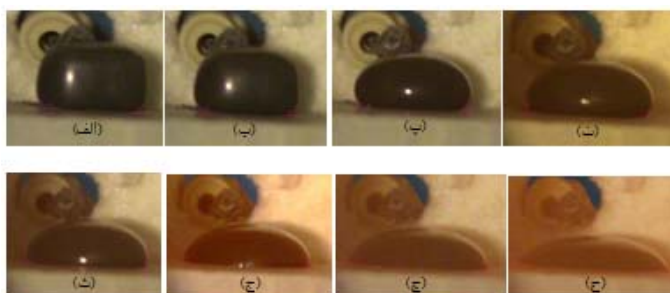
$$\gamma_g = \sum_{i=1}^n a_i \gamma_i \quad (6)$$

که در آن، $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ درصد وزنی اکسیدهای موجود در لعاب و $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_n$ ضریب‌های کشش سطحی اکسیدها در دمای 900°C می‌باشند. کشش سطحی در بقیه‌ی دماها (F_T)، با استفاده از رابطه‌ی (۷) محاسبه می‌شود [21]:

$$\gamma_{\text{GFT}} = \gamma_{900} - 0.04(F_T - 900) \quad (7)$$

که در آن، γ_{GFT} کشش سطحی در دمای دلخواه F_T می‌باشد. برای تعیین زاویه‌ی تماس بین نمونه‌ی $\text{E}_{6-3\text{Cr}}$ و پایه‌ی چینی، از تصویرهای تهیه شده با میکروسکپ حرارتی استفاده شد (شکل‌های (۳) و (۵)).

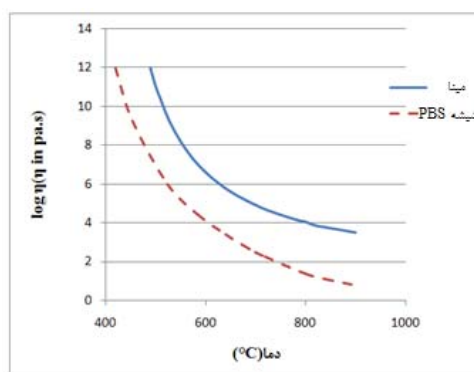
در شکل (۶)، تغییرات زاویه‌ی تماس (ترشوندگی) و کشش سطحی مذاب با دما نشان داده شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رود، روند تغییرات کشش سطحی و زاویه‌ی تماس با دما عکس یک‌دیگرند. مشاهده می‌شود که کشش سطحی با افزایش دما به صورت خطی کاهش می‌یابد.



شکل ۵ تصویرهای میکروسکپ حرارتی از نمونه‌ی $\text{E}_{6-3\text{Cr}}$ ذوب شده بر روی پایه‌ی چینی برای تعیین زاویه‌ی تماس؛ الف) 780°C ،

ب) 700°C ، پ) 760°C ، ت) 780°C ، ث) 780°C ، ج) 800°C ، چ) 820°C و ح) 840°C

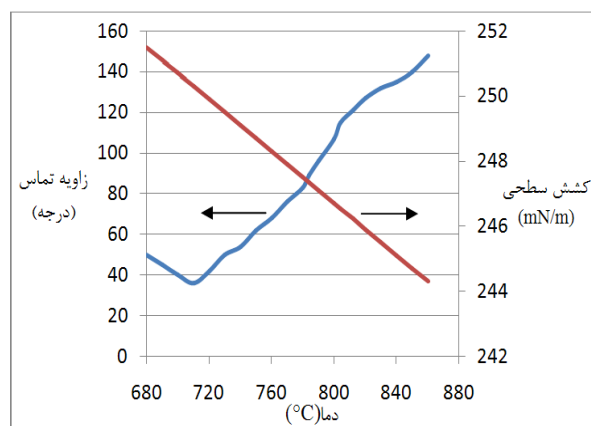
افزایش دهند [۱۴]. با توجه به نتایج در شکل (۴)، گرانروی مینای مذاب در پیک دمایی پخت (840°C) برابر با $10^{3.781} \text{ Pa.s}$ می‌باشد. گرانروی به دست آمده در این دما، در بازه‌ی گرانروی ایده‌آل برای مذاب‌ها در پیک دمایی پخت (یعنی $10^3 - 10^4 \text{ Pa.s}$) [15] قرار دارد و تقریباً با گرانروی مناسب برای نقطه‌ی کاری (یعنی 10^3 Pa.s) برابر است [۲۰].



شکل ۴ تغییرات گرانروی نمونه‌ی $\text{E}_{6-3\text{Cr}}$ با دما در مقایسه با

شیشه‌ی بُروسلیکات سرب

دماهای نرم‌شوندگی و ذوب به دست آمده نشان می‌دهند که مینا دارای محدوده دمایی پخت وسیعی است ($840 - 760^\circ\text{C}$). این برای مینا یک مزیت به حساب می‌آید، زیرا امکان پخت آن در یک محدوده دمایی وسیع، بدون ایجاد عیب، فراهم می‌شود [۱۴].



شکل ۶ تغییرات زاویه‌ی تماس و کشش سطحی مربوط به مینای E_{6-3Cr} با دما

می‌یابند. در این مرحله از فرایند، نیروهای تماسی فصل مشترک مینا- زیرپایه افزایش می‌یابند. زاویه‌ی تماس بین مینا و زیرپایه به دلیل ترشوندگی افزایش می‌یابد، تا این‌که زاویه‌ی تماس به ۹۰° (نیم‌کره) برسد. هنگامی که دما از مقدار مربوط به حالت نیم‌کره فراتر می‌رود، زاویه‌ی تماس از ۹۰° بیش‌تر می‌شود [16].

زاویه‌ی تماس با سطح در دمای ۷۸۴ °C تقریباً ۹۰° می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی حالت نیم‌کره است. پوشش در دمای پخت (۸۴۰ °C) کاملاً ذوب می‌شود و زاویه‌ی تماس نیز برابر با ۱۳۵° می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی ترشوندگی مناسب سطح توسط مذاب است. باید توجه کرد که زاویه‌ی تماس در نقطه‌ی ذوب به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد و سطح را کاملاً می‌پوشاند. مقادیر کشش سطحی محاسبه شده با مقادیر اندازه‌گیری شده توسط شارسیس و همکاران در مورد شیشه‌های سیلیکات سربی اختلاف چندانی ندارند [19]. بالا بودن کشش سطحی را می‌توان به نوع ترکیب مینا مربوط دانست. به‌طور کلی، میناهایی که گرانروی بالایی دارند از کشش سطحی بالایی نیز برخوردارند. با توجه به این‌که مینا دارای مقدار زیادی اکسید آلومینیم است و اکسید آلومینیم پس از اکسید منیزیم بالاترین ضریب دیتزل (Dietzel factor) کشش سطحی را دارد

نمودار تغییرات زاویه‌ی تماس با دما نشان می‌دهد که با افزایش دما در محدوده دمایی ۶۸۰ °C تا ۷۱۰ °C (از نقطه‌ی نرم‌شوندگی تا دمایی که نمونه کروی شکل می‌شود)، زاویه‌ی تماس کاهش می‌یابد و در دمای ۷۱۰ °C به کم‌ترین مقدار خود (۳۶ درجه) می‌رسد. در واقع در این حالت، سطح تر نمی‌شود. دلیل این پدیده آن است که مینا در طول فرایند ذوب شدن، فازی از جنس ماده‌ی مرکب تشکیل می‌دهد که مخلوطی از جامد و مایع است. هنگامی که فاز مذاب ظاهر می‌شود، انقباض (گرد شدگی) کمی را می‌توان در ناحیه‌ی تماس بین مینا و زیرپایه مشاهده کرد (شکل ۳-ت)). با افزایش دما در مرحله‌ی اولیه‌ی ذوب شدن (از شروع نرم‌شدگی تا رسیدن به حداقل زاویه‌ی تماس)، زاویه‌ی تماس بین مینا و زیرپایه کاهش می‌یابد و شکل نمونه به سمت کروی پیش می‌رود. بیش‌ترین میزان کروی شدن زمانی است که زاویه‌ی تماس به کم‌ترین مقدار خود می‌رسد. در این دما، مقدار مذاب ایجاد شده که به نیروهای فصل مشترک داخلی جامد- مایع وابسته است، به اندازه‌ای است که می‌تواند بیش‌ترین هم‌بستگی را در نمونه ایجاد کند. با افزایش بیش‌تر دما که با افزایش مقدار مذاب و کاهش گرانروی همراه است، نیروهای فصل مشترک داخلی کم‌تر می‌شود و در نتیجه، نیروهای هم‌بستگی کاهش

مینای E_6 حاوی ۳ درصد وزنی اکسید کروم دارای خواص مناسبی است. نتایج نشان دادند که شرایط پخت برای مینای انتخاب شده، توقف به مدت ۲ دقیقه در دمای 840°C می‌باشد. بررسی رفتار ذوب پوشش با استفاده از میکروسکپ حرارتی و کاربرد معادله‌ی VFT، گرانروی مینا در دمای پخت را برابر با $10^{3/81}$ Pa.s تعیین کرد که در محدوده‌ی گرانروی ایده‌آل برای میناها در دمای پخت قرار دارد. کشش سطحی مینای مذاب $245/1$ mN/m و زاویه‌ی تماس با سطح 135° بود که ترشوندگی مناسبی را می‌توانند ایجاد کنند.

و نیز، با توجه به حضور اکسید کروم با تأثیری مشابه با اکسید آلومینیم در افزایش کشش سطحی، این رفتار منطقی به نظر می‌رسد. البته با وجود بالا بودن کشش سطحی مینا، مشاهده می‌شود که ترکندگی مینا قابل توجه است. از سوی دیگر، بالا بودن کشش سطحی می‌تواند میزان تبخیر و فراریت اجزای مینا را کاهش دهد [19].

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، پس از بررسی پوشش‌های مختلف، پوشش مناسب بر اساس دمای پخت و اتصال به زیرپایه انتخاب شد. نتایج تحقیق نشان دادند که

مراجع

1. Marbaker, E., "Coatings for Wire-Wound Resistors", Am. Ceram. Soc, Vol. 28, pp. 329-342, (1945).
2. Jones, D., "Navy electricity and electronics training", naval education and training professional development and technology center, Washington, D.C., (1998).
3. Hailing, J., "Power wire-wound resistors", electronics and power, Vol. 29, pp. 244-245, (1983).
4. Hubertus, J., deceased, J., "wire-wound resistor", US patent NO.4406994, (1983).
5. Deyrup, A. J., "Enamels for resistors", US patent NO.2425032, (1944).
6. Costa, U., Electrical resistor with a polycrystalline ceramic cover and process for Manufacture, US patent NO. 3919682, (1975).
7. ASM Handbook. Vol. 2, "Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials", pp. 822-839, (2000).
8. Hong, F., Holland, D., "Studies of interface reactions between glass ceramic coatings and metals", Non-crystalline solids, Vol. 112, pp. 357-363, (1989).
9. Grunling, H., Schneider, K., "Coating in industrial gas turbines: experience and further requirements", thin solid films, Vol. 184, pp. 1-15, (1981).
10. Hong, F., Holland, D., "Bonding glass ceramics to high temperature alloys, surface and coating technology", Vol. 39, pp. 19-27, (1989).
11. Goodman, G., "Porcelain enamel", US patent NO. 2481474, (1949).
12. Cahill, R., "Process for wire-wound resistor", US patent NO.2994945, (1957).
13. Zubekhin, A., Manysheva, E. and Ochкурова, L., "technological specifics of devitrified composite heat-resistant coatings for nichrome alloys", glass and ceramics, Vol. 57, pp. 30-33, (2000).

۱۴. میر محمد عباسیان، "صنعت لعاب سازی و رنگ های آن"، انتشارات گوتنبرگ، صفحه ۶۶-۶۴، (۱۳۷۹).
15. Ahmed, M., Earl, D., "Characterizing glaze-melting behavior via HSM", Am. Ceram. Soc. Bull, Vol. 81, pp. 47-51, (2002).
16. Dumitrache, R., "melting behavior of feldspar porcelain glazes", U.P.B. Sci. Bull, Vol. 68, pp. 3-16, (2006).
17. Prabhu, A., Gary, L. and Vest, R., "viscosity and surface tension of a molten lead borosilicate glass", Am. Ceram. Soc, Vol. 58, pp. 144-145, (1975).
18. Fujino, S., Hwang, C. and Morinaga, Kenji., "density, surface tension and viscosity of PbO-B₂O₃-SiO₂ glass melts", Am. Ceram. Soc, Vol. 187, pp. 10-16, (2004).
19. Shartsiss, L., Spinner, S. and Smock, A., "Surface Tension of Compositions in the Systems PbO-B₂O₃ and PbO-SiO₂", Am. Ceram. Soc, Vol. 31, pp. 23-27, (1948).
۲۰. واهاک مارفوسیانی، "شیشه: ساختار، خواص و کاربرد"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، چاپ دوم، صفحه ۲۲۵-۲۱۸، (۱۳۸۶).
21. Dietzel, A., "Emaillierung Wissenschaftliche Grundlagen and Grundzuge der Technologie", Springer Verlag., Berlin, pp. 352-358, (1981).

اتصال اسفنج آلومینیمی به ورق آلومینیمی در سازه‌های ساندویچی*

آروین تقی‌زاده تبریزی^(۱) مازیار آزادبه^(۲)

چکیده

سازه‌های ساندویچی به دلیل سخت پایی ویژه و استحکام بالا، خواص جذب صدا، عایق حرارتی و جذب انرژی ضربه‌ای بهتری نسبت به سازه‌های دیگر، به میزان گسترده‌ای کاربرد دارند. در روش‌های متداول تولید صفحه‌ی ساندویچی، از چسب برای اتصال ورق و اسفنج استفاده می‌شود. در تحقیق حاضر، به منظور اتصال دهی نفوذی اسفنج فلزی به ورق، از روش تف‌جوشی فاز مایع با استفاده از مخلوط پودری آلومینیم و روی استفاده شده است. اتصال دهی در دمای 610°C و به مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. استحکام برشی اتصال، در حدود 4.8 kPa به دست آمد.

واژه‌های کلیدی سازه‌های ساندویچی، تف‌جوشی فاز مایع، اسفنج فلزی.

Joining Aluminum foam to aluminum plate in sandwich structures

A. Taghizadeh Tabrizi

M. Azadbeh

Abstract

Structural sandwich beams are widely used because of their high specific stiffness and strength, noise reduction, thermal insulation and impact energy absorption characteristics. Conventional manufacturing method of composite sandwich structures is completed by a separate adhesive joining stage by which the composite faces are joined to the core. In this investigation, liquid phase sintering in the Al-Zn alloy system was used in order to form a diffusion bond between metallic foam and plate. Joining treatment was conducted at 610°C for 30 minutes in an inert atmosphere. The shear strength of the joint was measured to be about 4.8 kPa .

Key Word Structural sandwich, Liquid phase sintering, Metallic foam.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۸/۱۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۳/۲۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز.

(۲) دانشیار دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز.

مقدمه

نسبت استحکام به وزن، یکی از عوامل اصلی در انتخاب سازه‌های مناسب برای کاربرد در زمینه‌های مختلف حمل و نقل شامل هوایی، زمینی و دریایی است. اسفنج‌های فلزی با وجود چگالی کمی که دارند، از استحکام نسبتاً خوبی برخوردارند و به این دلیل، در ساخت بسیاری از سازه‌ها استفاده شده‌اند و نتیجه‌ی قابل اطمینانی ارائه داده‌اند. ساختار سلولی و متفاوت اسفنج‌های فلزی، استفاده از روش‌های خاصی برای انجام عملیات برش کاری، جوش کاری، اتصال، پوشش و مانند آن را ایجاب می‌کند [3-1].

اگر لازم باشد تا از اسفنج‌های فلزی در صنایع مهندسی استفاده شود، باید روشی را برای اتصال آن‌ها به مواد مهندسی دیگر پیدا کرد. برخلاف سایر مواد مهندسی، اسفنج‌های فلزی قابل فشرده شدن به شکل موم‌سان را دارند. این خاصیت ویژه‌ی مواد اسفنجی، یک مزیت به شمار می‌آید و باعث می‌شود تا از چسب چوب، میخ و سایر روش‌های مشابه اتصال مکانیکی نیز بتوان استفاده کرد. برای اتصال اسفنج به ورق، از روش معمول برای اتصال موقت و دائم استفاده می‌شود. از بین این روش‌ها، می‌توان به اتصال موقت پیچ و مهره، پرچ و استفاده از چسب [4]، و روش‌های اتصال دائم مانند جوش کاری لیزری، لحیم کاری [5]، اتصال نفوذی [6]، و تفجوشی پلاسمایی [7] اشاره کرد. برای مثال، در جوش کاری گرمای زیاد موجود باعث ایجاد آسیب در ساختار سلولی در نتیجه‌ی ذوب شدن حین جوش کاری ذوبی و اعوجاج در جوش کاری نفوذی می‌شود. صفحه‌های ساندویچی آلومینیومی برای تولید انبوه در صنایعی هم‌چون صنعت خودرو مناسبند. در حال حاضر، این مواد سبک جایگاه ویژه‌ای را در بین کاربردهای صنعتی در مهندسی مکانیک و در زمینه‌ی خودروهای مسابقه پیدا کرده‌اند [8]. افزون بر این، تحقیقاتی در این زمینه با هدف تولید انبوه در حال انجام هستند [9]. تعریف ابتدایی موجود از صفحه‌های ساندویچی، استفاده از چند لایه در کنار یک‌دیگر و به کارگیری یک ماده‌ی چسب برای در کنار هم نگه داشتن این مواد می‌باشد [10]. این وضعیت باعث

ناهم‌خوانی این مواد با کاربردهایی است که در آن‌ها از گرما استفاده می‌شود. برای مثال، برای اتصال صفحه‌های ساندویچی تولید شده با این روش به یک‌دیگر نمی‌توان از روش‌های جوش کاری و یا لحیم کاری به دلیل گرمای زیاد ایجاد شده، استفاده کرد. برای اتصال آن‌ها به سازه‌های مختلف، باید از روش‌های مکانیکی مانند پیچ و مهره کردن، پرچ کاری و یا اعمال چسب استفاده کرد.

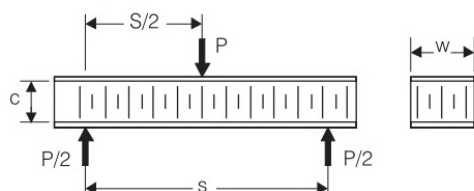
متداول‌ترین روش اتصال‌دهی اسفنج به ورق در صفحه‌های ساندویچی، استفاده از چسب است. به دلیل استحکام کم اتصال اسفنج به ورق در این روش در دماهای بالا، استفاده از این صفحه‌های ساندویچی با محدودیت‌هایی همراه است. برای بهبود استحکام اتصال، از پودر فلزی برای ایجاد اتصال به روش تفجوشی فاز مایع استفاده می‌شود.

فرایند تفجوشی در حضور فاز مایع شامل شکل‌گیری فاز مایع به منظور کاهش دمای تفجوشی است. در حین انجام تفجوشی در حضور فاز مایع، یک فاز مایع در کنار ذرات جامد قرار می‌گیرد. در مجموعه‌های دو فازی شامل پودرهای مخلوط، تشکیل فازی با نقطه‌ی ذوب پایین امکان‌پذیر است. در چنین مجموعه‌ای، مذاب می‌تواند باعث انتقال سریع و در نتیجه، بهبود تفجوشی شود. نخستین نیاز در این حالت، ترکندگی است. مذاب باید یک لایه‌ی نازک دور فاز جامد تشکیل دهد. کوچک بودن زاویه‌ی تماس، نشانه‌ی این است که مایع در سطح جامد پخش شده است. جامد باید در مایع محلول باشد. نهایتاً این که انتقال نفوذی اتم‌های حل شده‌ی جامد باید به حد کافی باشد تا بهبود تفجوشی را تضمین کند. در تفجوشی فاز مایع، مذاب به محض تشکیل جاری می‌شود و دانه‌ها را تر می‌کند. با ادامه‌ی عمل گرمایش، فاز جامد در مذاب حل می‌شود و پس از آن، فلز مایع به عنوان حاملی برای اتم‌های فاز جامد در فرایندی موسوم به حل کردن و ته‌نشینی مجدد عمل می‌کند که در آن، دانه‌های جامد ریز در مایع حل می‌شود و مجدداً بر روی سطح دانه‌های درشت رسوب می‌کند [11].

آزمون، در شکل (۲) نشان داده شده است. محاسبات به کمک رابطه‌ی زیر انجام شدند:

$$\tau = \frac{P}{2cw} \quad (1)$$

که در آن، P نیروی اعمالی کل، c ضخامت هسته‌ی نمونه (بخش اسفنج) و w عرض نمونه است.



شکل ۲ طرح‌واره‌ای از آزمون خمش سه‌نقطه‌ای [12]

افزون بر این، پس از انجام حکاکی شیمیایی به‌وسیله‌ی محلول کلر، مطالعات میکروسکپ الکترونی روبشی به‌منظور بررسی‌های ریزساختاری، انجام شد.

نتایج و بحث

پس از بررسی سطوح قطعات با چشم غیرمسلح (شکل (۳))، هیچ‌گونه عیبی در اتصال و سلول‌های اسفنج آلومینیمی مشاهده نشد. باریک‌شدگی ورق بالایی در عملیات اتصال‌دهی، در تصویرهای شکل (۳) قابل مشاهده است. علت وقوع این پدیده را می‌توان به اعمال فشار به‌منظور نگه‌داری نمونه‌ها بر روی هم در فرایند تف‌جوشی نسبت داد. این فشار برای شکستن لایه‌های اکسیدی پایدار بر روی ذرات پودر آلومینیم در تف‌جوشی آلومینیم وارد می‌شود.



شکل ۳ تصویری درشت از نمونه‌ی اتصال داده شده

نمودار فازی آلومینیم-روی در شکل (۴)،

در این تحقیق، امکان اتصال‌دهی اسفنج آلومینیمی به ورق آلومینیم به‌روش تف‌جوشی فاز مایع و با استفاده از مخلوط پودرهای آلومینیم و روی برای بهبود اتصال نفوذی و افزایش استحکام اتصال، بررسی شده است.

مواد و روش‌های آزمایش

در این تحقیق، از اسفنج آلومینیم-سیلیسیم تولید شده به‌روش ریخته‌گری در کارخانه‌ی نت اسفنج مشهد استفاده شده است. ابتدا اسفنج‌ها در ابعاد $50 \times 25 \times 10$ میلی‌متر با استفاده از دستگاه برشی سیمی (وایرکات) بریده شد. ورق‌های آلومینیم تجاری به‌ابعاد $50 \times 25 \times 1$ میلی‌متر آماده شدند. عملیات آماده‌سازی سطحی برای از بین بردن اکسیدهای سطحی در آلومینیم بر روی سطوح اتصال، به‌ترتیب زیر انجام شد:

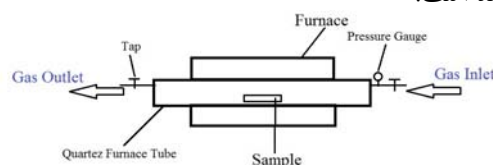
- ۱- سنباده‌زنی سطوح اتصال اسفنج آلومینیمی با مش ۸۰.

- ۲- از بین بردن اکسیدهای سطحی در ورق‌های آلومینیمی با استفاده از برس سیمی.

- ۳- شستشوی سطحی با آستون به‌روش فراصوتی به‌مدت زمان ۱۰ دقیقه.

- ۴- خشک کردن قطعات در خشک‌کن به‌مدت زمان ۱۰ دقیقه.

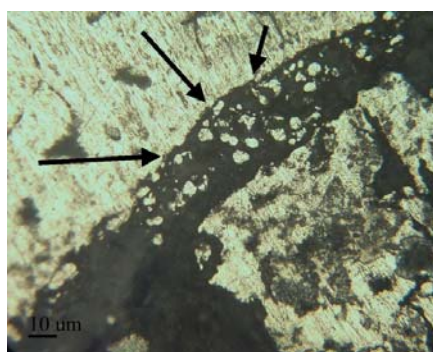
در مرحله‌ی بعد، مخلوط پودر آلومینیم- ۵/۵ درصد وزنی روی که در محلول آستون به‌صورت سوسپانسیون آماده شده بود، بر روی سطوح اتصال ریخته شد. عملیات تف‌جوشی در محیط گاز نیتروژن در دمای 610°C به‌مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. طرح‌واره‌ای از فرایند اتصال‌دهی، در شکل (۱) آورده شده است.



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از فرایند اتصال‌دهی

برای تعیین استحکام برشی اتصال، از آزمون خمش سه‌نقطه‌ای استفاده شد. طرح‌واره‌ای از این

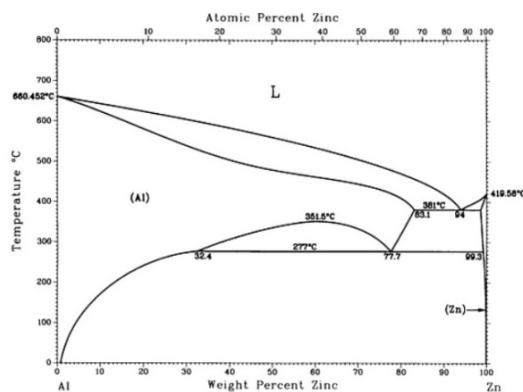
(۶) نشان داده شده‌اند. در این تصویرها، نواحی مختلف سازه‌ی ساندویچی مشخص شده‌اند. سه ریزساختار متفاوت در ناحیه‌ی اتصال قابل تشخیص است. این نواحی به ترتیب مربوط به اسفنج آلومینیومی سلول بسته، ناحیه‌ی اسفنجی سلول باز تشکیل شده توسط پودر میان لایه‌ای و ورق آلومینیومی هستند. در مناطقی که با پیکان مشخص شده‌اند، هیچ مرزی دیده نمی‌شود که این نشان‌دهنده‌ی برقراری اتصال متالورژیکی بین اسفنج و ورق می‌باشد.



شکل ۵ ناحیه‌ی اسفنجی تشکیل یافته در فصل مشترک اتصال

تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی، در شکل (۷) ارائه شده‌اند. این تصویرها نشان می‌دهند که فاز مایع فوق‌الذکر تشکیل شده است و انجماد آن سریع بوده است. این مقدار فاز مایع، باعث بهبود و تسریع نفوذ به کمک نیروی موینگی ایجاد شده توسط سلول‌های اسفنج آلومینیومی در فصل مشترک اتصال شده است. این هم‌راستایی نیروی موینگی و نیروی جاذبه، در تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی به شکل کشیدگی‌ها و برجستگی‌هایی مشخص است. این کشیدگی باعث شده است تا فاز مایع به درون سلول‌های اسفنج آلومینیومی راه بیابد و امکان نفوذ ذرات روی را در اسفنج فراهم کند. افزون بر این، در تف‌جوشی فاز مایع، مذاب در محل‌های حضور ذرات افزودنی به وجود می‌آید. این مذاب تشکیل شده، ذرات پودری آلومینیم را احاطه می‌کند. در شکل (۷)، ذرات آلومینیم که به صورت جزیره‌هایی توسط فاز مایع احاطه شده‌اند، قابل مشاهده‌اند.

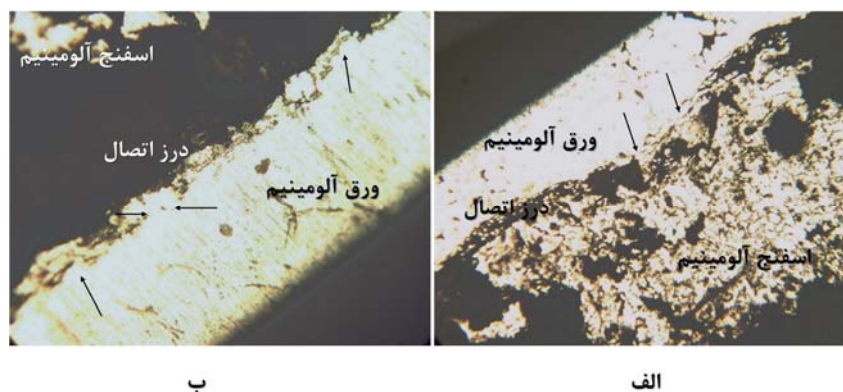
نشان‌دهنده‌ی ویژگی‌های یک سیستم ایده‌آل برای تف‌جوشی فاز مایع است. این ویژگی‌ها، نقطه‌ی ذوب پایین فلز خالص روی، عدم تشکیل فاز میانی و حلالیت کامل در حالت مایع می‌باشند. با این حال، حلالیت در حالت جامد غیرایده‌آل است. در دمای 381°C ، حلالیت بیشینه‌ی روی در آلومینیم در حالت جامد برابر با $83/1$ درصد و برای آلومینیم در روی شده در دستگاه آلیاژی آلومینیم-روی، شدیداً گذراست. این فاز مایع، مربوط به فاز $\text{Al}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}$ در دمای 437°C می‌باشد، ضمن آن‌که فرایند ذوب شدن روی در دمای 420°C رخ می‌دهد.



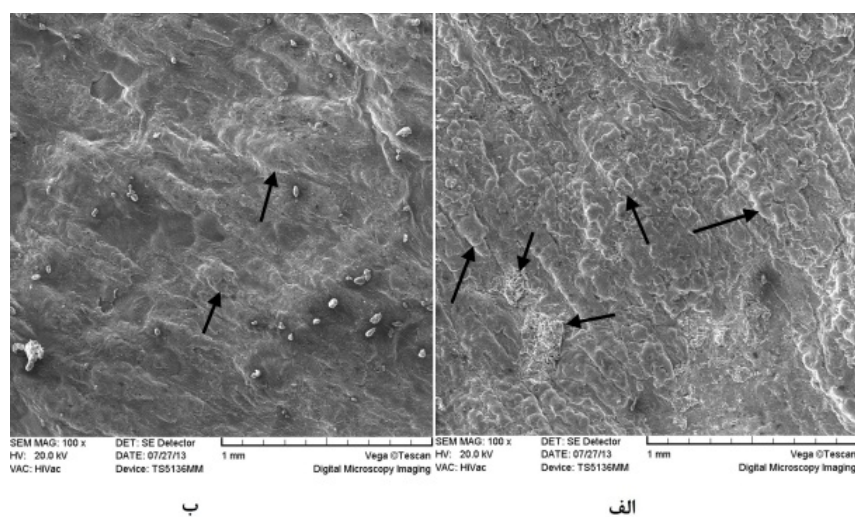
شکل ۴ نمودار فازی آلومینیم-روی [13]

همان‌گونه که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، در طول عملیات اتصال دهی و تف‌جوشی فاز مایع، یک ناحیه‌ی باریک از اسفنج در فصل مشترک اتصال ایجاد می‌شود که بر اساس نتایج آزمون خمش، باعث تقویت و بهبود خواص اتصال می‌شود. این ناحیه در شکل (۵) که با میکروسکپ نوری تهیه شده است، مشاهده می‌شود. افزون بر این، فشار بخار بالای فلز روی باعث ایجاد تخلخل اضافی در فصل مشترک می‌شود و این خود باعث ایجاد یک ناحیه‌ی اسفنجی در فصل مشترک و جلوگیری از بروز تغییرات ناگهانی ریزساختاری در این ناحیه می‌شود. این جزئیات، در فصل مشترک شکل (۵) قابل مشاهده‌اند.

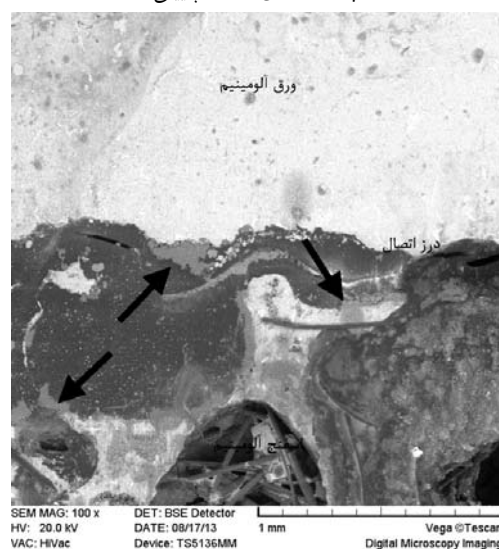
تصویرهای میکروسکپی مربوط به درز اتصال که توسط محلول کلر حکاکی شیمیایی شده‌اند، در شکل



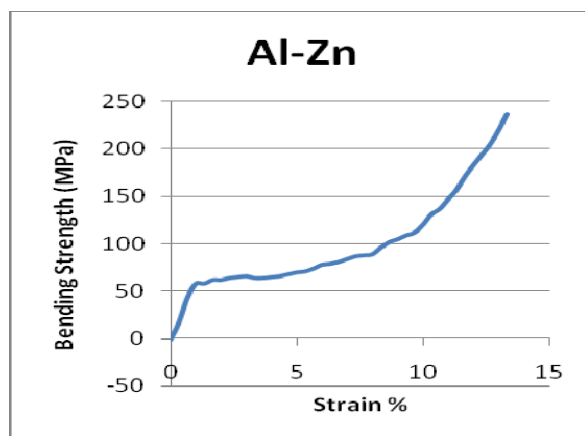
شکل ۶ تصویر میکروسکوپی از فصل مشترک اتصال؛ الف) صفحه‌ی بالایی اتصال و ب) صفحه‌ی پایینی اتصال



شکل ۷ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از سطوح شکست صفحه‌های اتصال؛ الف) صفحه‌ی اتصال بالایی و ب) صفحه‌ی اتصال پایینی



شکل ۸ آخال‌های اکسیدی نشان داده شده با پیکان، مانع از پخش شدن کامل فاز مایع شده‌اند.



شکل ۹ نمودار تنش- کرنش خمشی نمونه‌ی آزمون

کشش قرار داشت، رخ داد.

نمودار تنش- کرنش خمشی به‌دست آمده از آزمون، در شکل (۹) نشان داده شده است. در این نمودار، رفتار کش‌سان خطی در کرنش‌های پایین قابل مشاهده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، این نمودار بسیار وسیع و هموار است. سطح زیر نمودار، نشان‌دهنده‌ی میزان انرژی در واحد حجم اولیه‌ی نمونه است و می‌تواند توسط جاذب انرژی جذب شود. استحکام خمشی نهایی در نقطه‌ی شکست به‌دست آمده است و مقدار آن در حدود ۲۴۰ MPa به‌ازای ازدیاد طول برابر با ۱۳/۵ درصد می‌باشد. مطابق با رابطه‌ی (۱)، استحکام برشی اتصال در حدود ۴/۸ kPa به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری

صفحه‌ی ساندویچی با اسفنج آلومینیومی، با اتصال‌دهی اسفنج به ورق با استفاده از میان لایه‌ی پودری مخلوط آلومینیم- روی و تفجوشی فاز مایع در دمای ۶۱۰ °C به‌مدت زمان ۳۰ دقیقه ساخته شد.

اگر چه هم‌راستایی نیروهای موینگی و جاذبه باعث افزایش احتمال نفوذ عنصر روی به‌درون اسفنج آلومینیومی در سطح اتصال شده است، ولی از بین نرفتن آخال اکسیدی درون سلول‌ها در عملیات آماده‌سازی سطحی که در شکل (۸) مشخص شده است، به‌عنوان سد عمل کرده و مانع از پخش کامل فاز مایع شده است. افزون بر این، ناهمواری‌های سطحی در سطح اتصال اسفنج و فرو رفتگی‌های مربوط به تخلخل موجود در اسفنج باعث ایجاد موانعی برای پخش شدن مذاب در طول فصل مشترک اتصال می‌شوند.

هم‌راستایی نیروهای موینگی و گرانش در صفحه‌ی بالایی، باعث حضور میزان بیش‌تری از فاز مایع درون حفره‌های اسفنج آلومینیومی شده است و فرصت بیش‌تری را برای نفوذ عناصر در این فصل مشترک و برقراری پیوند متالورژیکی ایجاد کرده است و در نتیجه، باعث افزایش استحکام سطح اتصال بالایی شده است. در آزمون خمش، هیچ شکستگی و از کارافتادگی در سطح بالایی تحت فشار دیده نشد و شکست در محل اتصال در ورق پایینی که تحت

تخلخل اضافی در فصل مشترک شد و این باعث ایجاد یک ناحیه‌ی اسفنجی در فصل مشترک و بیش‌تر شدن بخش قومی (اسفنجی) و جلوگیری از تغییرات ناگهانی ریزساختاری در این ناحیه شد. به‌این وسیله، خواص مکانیکی اتصال بهبود یافت.

استحکام خمشی برابر با ۲۴۰ MPa در نقطه‌ی شکست و استحکام برشی به‌میزان ۴/۸ kPa (محاسبه شده) به‌دست آمد. به‌علت وجود فاز مایع گذرا و هم‌سویی نیروهای موئینگی و گرانش در سطح بالایی اتصال، هیچ شکستگی و از کارافتادگی در این سطح دیده نشد. افزون بر این، فشار بخار بالای فلز روی باعث ایجاد

مراجع

۱. م. دیواندری، ع. وحید گلپایگانی، ح.ر. شاهوردی، "فوم‌های فلزی"، مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۹).
۲. س.م. زبرجد، ح. خدیوی آیسک، ن. ساسانی، ا. ظهور وحید کریمی، "مقدمه‌ای بر مواد پیش‌رفته"، موسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۸۹).
3. Hans-Peter Degischer, Brigitte Kriszt, "Handbook of Cellular Metals, Production, Processing, Applications", Wiley-VCH, (2002).
4. O. B. Oluran, N. A. Fleck, M. F. Ashby, "Joining of aluminum Foams with fasteners and adhesives", *Journal of Material Science*, 35, pp. 1079-1085, (2000).
5. Yongxian Huang, Jing Gong, Shixiong Lv, Jinsong Leng, Yao Li, "Fluxless soldering with surface abrasion for joining metal foams", *Materials Science and Engineering A*, (2012).
6. K. Kitazono, A. Kitajima, E. Sato, J. Matsushita, K. Kuribayashi, "Solid state diffusion bonding of closed cell aluminum foams", *Materials Science and Engineering A*, 327, pp. 128-132, (2002).
7. Young Ho Ko, Se Hun Chung, Ik Hyun Oh, Jae Ik Cho, Chang Seog Kang, "Joining of Aluminum Foam/Aluminum Metal by Spark Plasma Sintering", *Advanced Materials Research*, 8, pp. 1394-1352, (2007).
8. E. Bozhevolnaya, A. Lyckegaard, O.T. Thomsen, "Novel design of foam core junctions in sandwich panels", *Composites: Part B*, 39, pp. 185-190, (2008).
9. Dirk Schwingel, Hans-Wolfgang Seelinger, Claude Vecchionacci, Detlef Alwes, Jurgen Dittrich, "Aluminum foam sandwich structures for space application", *Acta Astronautica*, 61, pp. 326-330, (2007).
10. Chang Sup Lee, Dai Gil Lee, Je Hoon Oh, "Co-cure binding method for foam core composite sandwich manufacturing", *Composite Structures*, 66, pp. 231-238, (2004).
11. Randall M. German, *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, 1-2, (1985).
12. *Mechanical Testing of Sandwich Panels*, Technical Notes, Hexcel Composites, Publication LTU035b, (2007).

13. Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook, Vol. 3, ASM International, Materials Park, OH, (1992).

ریزساختار و خواص مکانیکی یک فولاد پرکربن و کم آلیاژ فراوری شده با فرایند سرمایش سریع و بخش‌بندی*

عبدالله شیرعلی^(۱) عباس هنربخش رفوف^(۲) سهیلا بزاز بنابی^(۳)

چکیده

فرایند سرمایش سریع و بخش‌بندی (Q&P)، یک عملیات حرارتی جدید برای تولید نسل سوم از فولادهای پیشرفته‌ی استحکام بالا و بر اساس نفوذ کربن از فاز مارتنزیت به فاز آستنیت باقی‌مانده است. به‌کارگیری این فرایند برای فولادهای مختلف، منجر به ایجاد ترکیب جالب توجهی از خواص مکانیکی شامل استحکام بالا همراه با انعطاف‌پذیری خوب می‌شود. استفاده از این فرایند در صنعت خودرو باعث عمل‌کرد مکانیکی بهتر، امنیت بالاتر و کاهش وزن و هزینه‌های تولید می‌شود. در این تحقیق، یک فولاد پرکربن کم آلیاژ با این فرایند عملیات حرارتی شد و ریزساختار و خواص مکانیکی آن بررسی شد. نتایج نشان دادند که ریزساختار فولاد سریع سرد و بخش‌بندی شده، شامل آستنیت پایدار شده‌ی غنی از کربن و مارتنزیت تخلیه شده از کربن است که با هم باعث افزایش استحکام فولاد به‌ازای انعطاف‌پذیری قابل قبول می‌شود. انجام فرایند سرمایش سریع و بخش‌بندی، باعث افزایش کسر فاز آستنیت باقی‌مانده و افزایش سختی فولاد شد. فرایند شکست در نمونه‌ی تولیدی به این روش، از نوع شکست ترد و سطح شکست به‌شکل شبه‌کلیواژ بود.

واژه‌های کلیدی سرمایش سریع (کوئنچ)، بخش‌بندی، آستنیت باقی‌مانده، مارتنزیت.

Microstructure and Mechanical Properties of a Low Alloy High Carbon Steel Processed by Quenching and Partitioning Process

A. Shirali A. H. Raouf S. B. Bonabi

Abstract

The quenching and partitioning (Q&P) process is a new heat treatment cycle to produce the third generation of advanced high strength steels based on diffusion of carbon from martensite to retained austenite phase. The application of this process for various steels leads to a remarkable combination of mechanical properties including high strength and good ductility. Using this process in automotive industry causes better mechanical performance, greater car safety, weight saving and cost reduction. In this study, a low alloy high carbon steel has been subjected to Q&P process and its microstructure and mechanical properties have been investigated. The results showed that the microstructure of the quenched and partitioned steel contains carbon-enriched stabilized austenite and carbon-depleted martensite resulting in increasing the strength of steel with an acceptable ductility. Conducting Q&P heat treatment caused the retained austenite content and the hardness of steel to increase. Fracture in specimens treated by Q&P process was of brittle type and their fracture surface was considered to be quasi-cleavage.

Key Word Quenching, Partitioning, Retained Austenite, Martensite.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۸/۱۶ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۳/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان.

(۲) دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان.

(۳) عضو هیأت علمی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان.

مقدمه

در صنعت خودرو، نیاز به کاهش هزینه، پایین آوردن وزن، صرفه جویی سوخت، عمل کرد مکانیکی بهتر و امنیت بالاتر در پاسخ به ملاحظات اقتصادی و زیست محیطی، باعث توسعه انواع فولادهای جدید اصلاح شده و اعمال روش های پیشرفته ی عملیات حرارتی برای اصلاح شده است.

در چند سال گذشته، فولادهای پیشرفته ی استحکام بالا (AHSS, Advanced High Strength Steels) برای رسیدن به ترکیب بهتری از استحکام و انعطاف پذیری و چقرمگی کافی، مورد بررسی قرار گرفته اند. این فولادها به سه نسل طبقه بندی می شوند. نسل اول، شامل فولادهای مارتنزیتی و فولادهای پایه فریتی شامل (فولادهای دوفازی، با رفتار موم سانی حاصل از استحاله Transformation-Induced, TRIP, Plasticity) و چندفازی) می باشند. اگرچه استحکام فولادهای نسل اول بسیار بیش تر از فولادهای متداول استحکام بالا بود، اما انعطاف پذیری محدود آنها مشکل بزرگی بود. نسل دوم، فولادهای بر پایه ی ریزساختار آستنیتی و شامل محصولات پراآلیاژتر است. فولاد با رفتار موم سانی حاصل از دوقلوئی (TWIP, Twinning-Induced Plasticity)، فولاد سبک وزن با رفتار موم سانی (L-IP, Lightweight Steel with Induced Plasticity) و فولاد با رفتار موم سانی حاصل از تشکیل باند برشی (SIP, Shear Band Formation-Induced Plasticity)، انواع متفاوت فولاد در این نسل هستند. در این فولادها، زمینه ی آستنیتی نرم، شکل پذیری بهتری را نسبت به فولادهای نسل اول فراهم می کند. اگرچه میزان زیاد عناصر پایدارکننده ی فاز آستنیت (مثلاً ۲۰ درصد وزنی منگنز و نیکل)، استفاده از این فولادها را به دلیل قیمت بالا و چالش های فراوری مرتبط با آن، محدود می کند. نسل سوم، فولادهایی با ترکیب بهتری از استحکام و انعطاف پذیری نسبت به فولادهای نسل اول و قیمت پایین تر نسبت به فولادهای نسل دوم هستند. عناصر

آلیاژی کم تر و قیمت پایین تر، ویژگی های مهم این فولادها می باشند [4-1]. اسپیر و همکاران در سال ۲۰۰۳، یک فرایند عملیات حرارتی جدید را مبنی بر نفوذ کربن از مارتنزیت به آستنیت باقی مانده تعریف کردند و فرایند را "سرمايش سریع و بخش بندی" (Quenching and Partitioning, Q&P) نام گذاری کردند تا از فولادهای سریع سرد شده و بازپخت شده (Quenching and Tempering, Q&T) متمایز باشند [5]. به این ترتیب، فولادهای Q&P از جمله فولادهای نسل سوم می باشند. در فرایند Q&P، کنترل کامل کسر مارتنزیت (فاز قوی) و غنی شدن کربن در آستنیت امکان پذیر است. این ویژگی، فولادهای Q&P را از سایر فولادهای پیشرفته ی استحکام بالا متمایز می کند [6,7].

فرایندهای سرمايش سریع و بخش بندی شامل چهار مرحله است: ۱- آستنیتی کردن کامل یا جزئی، ۲- سرمايش سریع تا زیر دمای شروع استحاله ی مارتنزیت (M_s) و بالای دمای پایان استحاله ی مارتنزیت (M_f)، ۳- بخش بندی بعدی در دمای سرمايش سریع (عملیات تک مرحله ای) یا بالای دمای M_s (عملیات دو مرحله ای) و ۴- سرمايش سریع تا دمای محیط. به این ترتیب، ریزساختار نهایی فولاد شامل فریت (در مورد آستنیتی کردن جزئی)، مارتنزیت و آستنیت باقی مانده خواهد بود [8,9].

مُرفولوژی فازها در ریزساختار به دست آمده از فرایند Q&P، تحت تأثیر متغیرهای عملیات حرارتی و ریزساختار اولیه ی فولاد پیش از فراوری است. بنابراین، استفاده از ریزساختارهای اولیه ی متفاوت پیش از فرایند Q&P، به خصوص فرایندی که با آستنیتی کردن جزئی شروع می شود، می تواند توزیع متفاوتی از مُرفولوژی فازها را ایجاد کند که منجر به ایجاد ترکیب جالب توجهی از خواص مکانیکی شود [10].

ملزومات فرایند Q&P نشان می دهند که آلیاژهایی با ترکیب شیمیایی شبیه به فولادهای متداول TRIP برای این نوع عملیات حرارتی مناسبند [11]. اما،

افزون بر مطالب گفته شده، فولاد فراوری شده با عملیات Q&P می‌باید دارای کربن بالا برای مرحله‌ی بخش‌بندی و پایداری سازی حرارتی آستنیت باقی‌مانده در دمای اتاق باشد، زیرا کربن بالاتر منجر به پایداری بهتر آستنیت باقی‌مانده نهایی در طول سرد کردن تا دمای اتاق می‌شود. در مورد صفحه‌ها، وجود توازنی بین مقدار کربن و قابلیت جوشکاری فولاد مورد نیاز است. البته، در فولادهای کم کربن نسبت به فولادهای پرکربن، رسوب کاربید کم‌تر و قابلیت جوشکاری بهتر است [14,15]. از جمله مزیت‌های فرایند Q&P، استحکام بالا و چقرمگی ضربه‌ی بالا در مقایسه با سایر روش‌های عملیات حرارتی می‌باشد که به دلیل حضور آستنیت باقی‌مانده در غیاب سمنتیت است. در واقع، در فرایند Q&P با استفاده از عناصر آلیاژی مناسب در فولاد، از تشکیل کاربیدها جلوگیری می‌شود [16]. در این تحقیق، ریزساختار و خواص مکانیکی یک فولاد پرکربن کم آلیاژ با انجام فرایند Q&P بررسی شده است.

مواد و روش‌های تحقیق

ماده‌ی اولیه‌ی مورث استفاده یک فولاد پرکربن کم آلیاژ به شکل میل‌گرد به قطر اولیه‌ی ۲۵ میلی‌متر بود. ترکیب شیمیایی این فولاد با انجام کوانتومتری به‌طور دقیق تعیین شد (جدول (۱)).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد

بر حسب درصد وزنی

C	Si	Mn	Cr	Ni
۰/۶۳۹	۰/۹۹۳	۱/۰۳	۰/۳۰۵	۰/۱۳۸

برای انجام عملیات حرارتی، لازم بود تا دماهای بحرانی از جمله دمای شروع استحاله‌ی مارتنزیت (M_s)، تعیین شوند. با توجه به ترکیب شیمیایی فولاد و

طراحی فولاد با ترکیب مناسب عناصر آلیاژی و عملیات حرارتی می‌باید به نحوی باشد که برای دستیابی به ریزساختاری شامل مارتنزیت و آستنیت باقی‌مانده مناسب باشد و قادر به برآوردن شرایط زیر هم باشد:

الف) جلوگیری از وقوع واکنش‌های رقابتی و اجتناب از تشکیل کنترل نشده‌ی فریت و یا پرلیت در مرحله‌ی سرمایش سریع اولیه.

ب) به تأخیر انداختن تشکیل بینایت و کاهش دمای شروع استحاله‌ی بینایت به منظور به حداقل رساندن اشتراک ممکن بین بخش‌بندی کربن از مارتنزیت به آستنیت و تشکیل بینایت.

پ) به حداقل رساندن رسوب کاربید در مرحله‌ی بخش‌بندی به‌طوری که بیش‌ترین مقدار کربن از مارتنزیت به آستنیت نفوذ کند، زیرا کاربیدها به عنوان منبع سینک (sink) کربن عمل می‌کنند.

شرایط الف) و ب) ایجاب می‌کنند که فولاد شامل عناصر آلیاژی مثل منگنز، نیکل و کروم [6]، باشد که باعث افزایش پایداری آستنیت و کاهش دمای شروع بینایت می‌شوند، سختی‌پذیری کافی را فراهم می‌کنند و احتمال وقوع استحاله‌ی دما بالای آستنیت به فریت - بینایت را در مرحله‌ی سرمایش سریع کاهش می‌دهند.

در مورد شرط پ)، از عناصر آلیاژی مثل سیلیسیم و یا آلومینیوم [12]، استفاده می‌شود. سیلیسیم به دلیل قابلیت انحلال نزدیک به صفر در فاز سمنتیت، برای جلوگیری از تشکیل سمنتیت در عملیات حرارتی دما پایین مارتنزیت مناسب است. افزون بر این، سیلیسیم شروع انتقال را از مرحله‌ی اول بازپخت (وقتی کاربیدهای ϵ یا η موجود هستند) به مرحله‌ی آخر بازپخت (وقتی $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ موجود است) به تأخیر می‌اندازد. عیب سیلیسیم در فرایند Q&P این است که کاربید اِپسیلون انتقالی را پایدار می‌کند [8,13].

کسر حجمی فاز آستنیت باقی مانده با استفاده از بازتاب‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مربوط به آستنیت و بازتاب‌های (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۲۰) مربوط به فریت (مارتنزیت) و بر اساس رابطه‌ی زیر محاسبه شد [17,18]:

$$V_\gamma = \frac{\left(\frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \frac{I_{\gamma j}}{R_{\gamma j}}\right)}{\left(\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \frac{I_{\alpha i}}{R_{\alpha i}}\right) + \left(\frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \frac{I_{\gamma j}}{R_{\gamma j}}\right)} \quad (2)$$

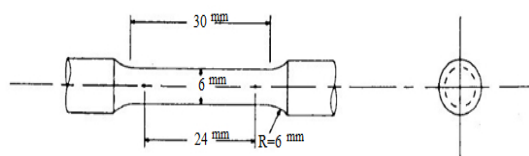
که در آن، V_γ کسر حجمی آستنیت باقی مانده، I_α و I_γ به ترتیب شدت پیک‌ها برای فازهای فریت (مارتنزیت) و آستنیت، R ضریب شدت نسبی نظری و p و q به ترتیب تعداد پیک‌های پراش برای فازهای فریت و آستنیت می‌باشند.

غلظت کربن موجود در فاز آستنیت باقی مانده، با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه شد [6]:

$$a_\gamma = 0.3556 + 0.00453X_C + 0.00095X_{Mn} + 0.00056X_{Al} + 0.0006X_{Cr} - 0.0002X_{Ni} \quad (3)$$

در این رابطه، a_γ پارامتر شبکه‌ی آستنیت برحسب نانومتر و X_C ، X_{Mn} ، X_{Al} ، X_{Cr} و X_{Ni} به ترتیب غلظت کربن، منگنز، آلومینیم، کروم و نیکل برحسب درصد وزنی هستند. پارامتر شبکه‌ی آستنیت با استفاده از روش کوهن [19]، تعیین شد.

آزمون سختی سنجی در مقیاس راکول C و با استفاده از دستگاه ارنست انجام شد. آزمون کشش با استفاده از دستگاه اینسترون با سرعت کشش ۲ mm/min و در دمای اتاق انجام شد. هندسه و ابعاد نمونه‌ی آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM E8 [20]، در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱ هندسه و ابعاد نمونه‌ی آزمون کشش

با استفاده از رابطه‌ی تجربی زیر [13]، دمای شروع استحاله‌ی مارتنزیت برابر با 256°C به دست آمد.

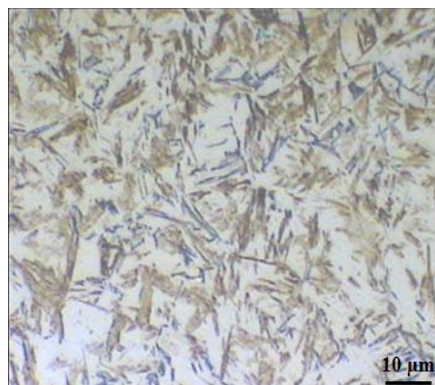
$$M_s (^\circ\text{C}) = 542/5 - 350C - 45Mn - 30Cr - 20Ni - 5Si \quad (1)$$

برای انجام عملیات حرارتی، نمونه‌هایی نمونه‌ها به شکل استوانه‌هایی با قطر ۲۰ میلی متر و طول (ارتفاع) ۱۰ میلی متر می‌باشند. از ماده‌ی اولیه تهیه شدند. نمونه‌های مختلف تحت فرایند Q&P تک مرحله‌ای، دو مرحله‌ای و سرمایش سریع مستقیم قرار گرفتند. در فرایند Q&P تک مرحله‌ای، مرحله‌ی آستنیتی کردن کامل در دمای 900°C به مدت ۱۰ دقیقه در یک کوره‌ی الکتریکی و مرحله‌ی سرمایش سریع (بخش بندی) در دمای 175°C به مدت ۱۲۰ ثانیه در یک حمام نمک انجام شد. در فرایند Q&P دو مرحله‌ای، نمونه‌ها پس از آستنیتی شدن، در حمام نمک با دمای 175°C به مدت ۲۰ ثانیه سریع سرد شدند و پس از آن، بخش بندی در دمای 350°C در حمام نمک دیگری انجام گرفت و در نهایت، نمونه‌ها تا دمای اتاق در آب سریع سرد شدند.

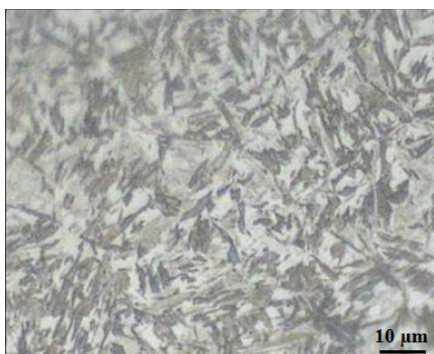
برای مشاهده و بررسی ریزساختار، از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. از محلول نایتال ۲ درصد برای حکاکی نمونه‌ها استفاده شد. برای بررسی و مطالعه‌ی سطوح شکست هم از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط دستگاه VEGA\\TESCAN با ولتاژ کاری ۱۵ kV تهیه شدند.

برای تعیین کسر حجمی آستنیت باقی مانده و میزان کربن در این فاز، از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) استفاده شد. آزمون‌های پراش پرتوی ایکس برای نمونه‌های مختلف در دمای اتاق و با استفاده از دستگاه Bruker D8 و پرتوی Cu-K α با طول موج $1.5406 \text{ \AA}$ آنکستروم انجام شد. نمونه‌ها در محدوده زاویه‌ی 2θ از 30° تا 110° با گام 0.05° روبش شد.

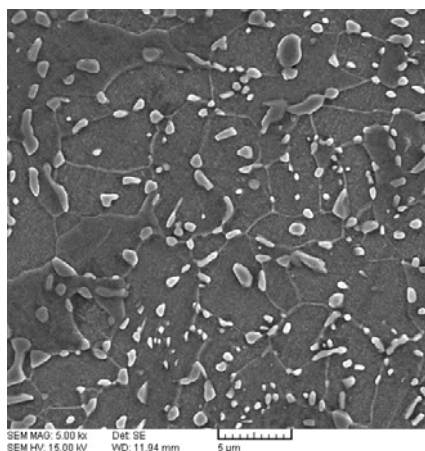
آستنیت باقی مانده از مارتنزیت مشکل است، ولی می توان مرفولوژی فاز مارتنزیت را مشاهده کرد که غالباً به شکل صفحه است.



شکل ۲ ریزساختار فولاد پس از عملیات Q&P تک مرحله ای، حکاکی شده با محلول نایتال ۲ درصد



شکل ۳ ریزساختار فولاد پس از سرمایش سریع مستقیم در آب، حکاکی شده با محلول نایتال ۲ درصد



شکل ۴ تصویر SEM از ریزساختار فولاد پیش از انجام فرایند Q&P

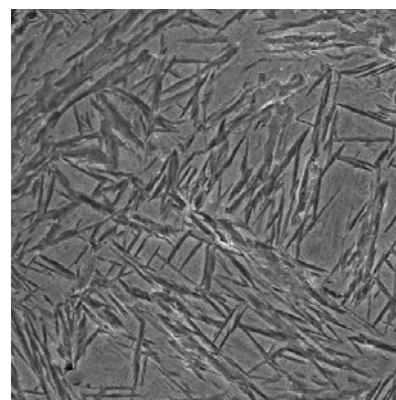
نتایج و بحث

ریزساختار. شکل (۲)، ریزساختار فولاد پس از فرایند Q&P تک مرحله ای را نشان می دهد که دمای سرمایش سریع (بخش بندی) 175°C و زمان بخش بندی 120 ثانیه بوده است. همان طور که مشاهده می شود، ریزساختار شامل مارتنزیت و آستنیت باقی مانده است. در ریزساختارهای میکروسکپ نوری، فاز تیره مارتنزیت و فاز روشن آستنیت باقی مانده است. در شکل (۳)، ریزساختار فولاد پس از سرمایش سریع مستقیم از دمای آستنیتی کردن نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، فاز آستنیت باقی مانده به دست آمده از فرایند Q&P در مقایسه با سرمایش سریع مستقیم تا دمای اتاق بیش تر است و این، نشان دهنده وقوع مقداری بخش بندی کربن از مارتنزیت به آستنیت و پایداری بیش تر آستنیت در طول نگهداری در دمای سرمایش سریع است. افزون بر این، ساختار مارتنزیت در نمونه پس از سرمایش سریع مستقیم نسبت به فرایند Q&P بسیار درشت تر است. ریزساختار فولاد پس از فرایند Q&P، شامل مارتنزیت اولیه، مارتنزیت جدید و آستنیت باقی مانده است. مارتنزیت اولیه در مرحله سرمایش سریع اولیه شکل می گیرد، در حالی که مارتنزیت جدید در مرحله سرمایش سریع نهایی تا دمای اتاق تشکیل می شود که به شکل بلوک می باشد.

شکل (۴)، تصویر SEM از ریزساختار نمونه ی اولیه پیش از انجام فرایند Q&P را نشان می دهد. این ریزساختار شامل فریت و کاربید است. در شکل (۵)، تصویرهای SEM از نمونه پس از فرایند Q&P دو مرحله ای نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، پس از انجام فرایند تقریباً هیچ کاربیدی در ریزساختار وجود ندارد، زیرا این کاربیدها در دمای بالا (900°C) حل شده اند. افزون بر این، فاز فریت موجود در ریزساختار اولیه به آستنیت تبدیل شده است. با انجام فرایند Q&P، بخشی از این آستنیت در مرحله سرمایش سریع به مارتنزیت تبدیل می شود. اگر چه در تصویرهای SEM تشخیص فاز

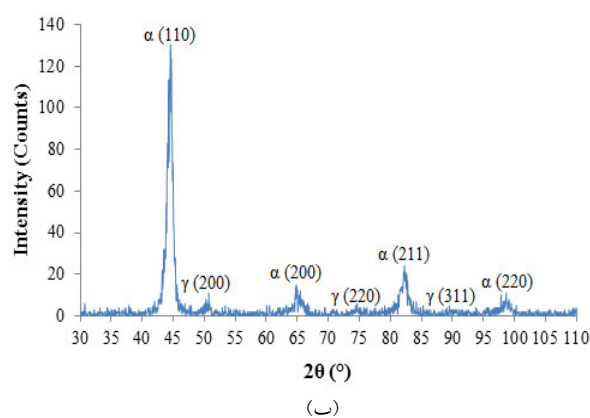
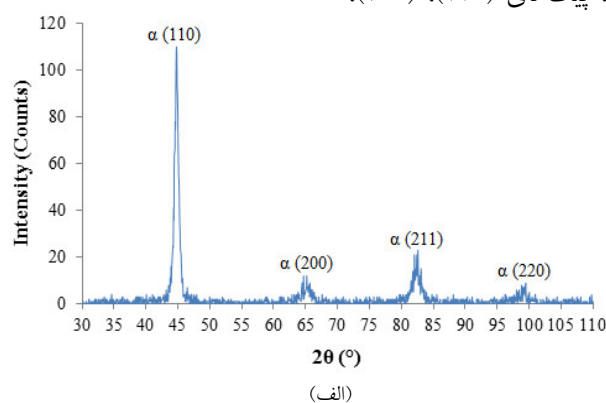
(۲۱۱) و (۲۲۰) مربوط به مارتنزیت و پیک‌های (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مربوط به آستنیت قابل مشاهده‌اند. با مقایسه‌ی دو الگوی پراش، مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های آستنیت در نمونه‌ی تحت فرایند Q&P بسیار بیش‌تر از نمونه‌ی سریع سرد شده‌ی مستقیم است.

با توجه به شدت پیک‌ها در الگوهای پراش و با استفاده از رابطه‌ی (۲)، کسر حجمی فاز آستنیت باقی‌مانده قابل محاسبه است. کسر حجمی آستنیت باقی‌مانده در نمونه‌ی سریع سرد شده‌ی مستقیم برابر با ۱۰/۹ درصد و در نمونه‌ی فراوری شده با Q&P تک‌مرحله‌ای در دمای 175°C به مدت ۱۲۰ ثانیه برابر با ۲۲/۶ درصد می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی پایداری بیش‌تر فاز آستنیت باقی‌مانده در مرحله‌ی بخش‌بندی است.



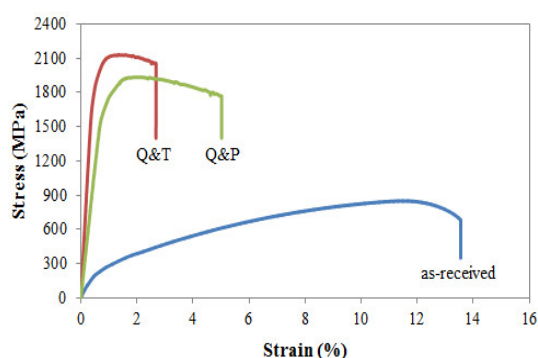
شکل ۵ تصویر SEM از ریزساختار فولاد پس از انجام فرایند Q&P، سریع سرد شده در دمای 175°C به مدت ۲۰ ثانیه و بخش‌بندی شده در دمای 350°C به مدت ۱۰۰ ثانیه

کسر حجمی آستنیت باقی‌مانده. شکل (۶)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی سریع سرد شده در آب و نمونه‌ی تحت فرایند Q&P تک‌مرحله‌ای را نشان می‌دهد. در این شکل، پیک‌های (۱۱۰)، (۲۰۰)،



شکل ۶ الگوی پراش پرتوی ایکس؛ (الف) نمونه‌ی سریع سرد شده‌ی مستقیم در آب و (ب) نمونه‌ی سریع سرد و بخش‌بندی شده در دمای 175°C به مدت ۱۲۰ ثانیه

سریع و بازپخت (Q&T) و سرد کردن سریع و بخش‌بندی (Q&P)، در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. عملیات سریع سرد کردن و بازپخت بعدی، در دمای 522°C و به مدت یک ساعت انجام شد. نمودار تنش - کرنش نمونه در فرایند Q&P مربوط به حالت سریع سرد شدن در 175°C به مدت ۲۰ ثانیه و بخش‌بندی شده در 350°C به مدت ۱۸۰۰ ثانیه است.



شکل ۷ نمودارهای تنش - کرنش نمونه‌ی اولیه، پس از Q&T و Q&P در دمای اتاق

واضح است که نمونه پس از عملیات Q&T، دارای بالاترین استحکام کششی (بیش از ۲۱۰۰ MPa) و میزان کم ازدیاد طول کل (تنها حدود ۳ درصد) می‌باشد. نمونه‌ی اولیه بهترین ازدیاد طول (حدود ۱۳/۵ درصد) و کم‌ترین استحکام کششی (تنها حدود ۸۵۰ MPa) را داشته است. نمونه پس از فرایند Q&P، استحکام کششی بالایی (بیش از ۱۹۰۰ MPa) را نشان می‌دهد و ازدیاد طول آن نسبت به عملیات Q&T بیش‌تر است (حدود ۵ درصد). این نتایج نشان می‌دهند که نمونه پس از فرایند Q&P در مقایسه با عملیات حرارتی Q&T، ترکیب بهتری از استحکام و انعطاف‌پذیری را نشان می‌دهد که می‌تواند مربوط به ریزساختار خاص این فولاد باشد. از یک طرف، زمینه‌ی مارتنزیت لایه‌ای و ریز منجر به استحکام‌دهی قابل‌توجه فولاد Q&P می‌شود. از طرف دیگر، آستنیت باقی‌مانده نقش کلیدی در افزایش انعطاف‌پذیری بازی می‌کند. در واقع، آستنیت شبیه به لایه‌ی بین لایه‌های

غلظت کربن در فاز آستنیت باقی‌مانده. برای تعیین غلظت کربن موجود در فاز آستنیت باقی‌مانده، از آزمون XRD و رابطه‌ی (۳) استفاده شد. مقدار کربن این فاز برای هر نمونه با میانگین‌گیری از پیک‌های آستنیت تعیین شد. در جدول (۲)، کسر حجمی، مقدار کربن فاز آستنیت باقی‌مانده و حاصل‌ضرب این دو کمیت برای فرایند Q&P تک‌مرحله‌ای و سریع سرد کردن مستقیم ارائه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غلظت کربن فاز آستنیت باقی‌مانده در فرایند Q&P نسبت به فرایند سریع سرد کردن مستقیم افزایش یافته است که این نشان‌دهنده‌ی تخلیه و بخش‌بندی کربن از مارتنزیت به آستنیت است. ستون آخر در جدول (۲) نشان می‌دهد که پس از فرایند Q&P، میزان ۰/۱۹۱ درصد وزنی از کل مقدار کربن فولاد (۰/۶۳۹ درصد وزنی) در فاز آستنیت است. بقیه‌ی کربن یا در فاز مارتنزیت است و یا به شکل رسوب کاربیدی مصرف شده است.

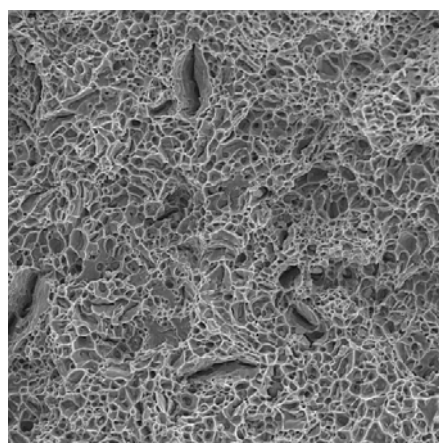
جدول ۲ کسر حجمی و میزان کربن موجود در فاز آستنیت باقی‌مانده برای فرایند سریع سرد کردن مستقیم و Q&P تک‌مرحله‌ای

عملیات	V_{γ}	x_C (wt.%)	$V_{\gamma} \times x_C$
سریع سرد کردن	۰/۱۰۹	۰/۶۹۰	۰/۰۷۵
Q&P تک‌مرحله‌ای	۰/۲۲۶	۰/۸۴۶	۰/۱۹۱

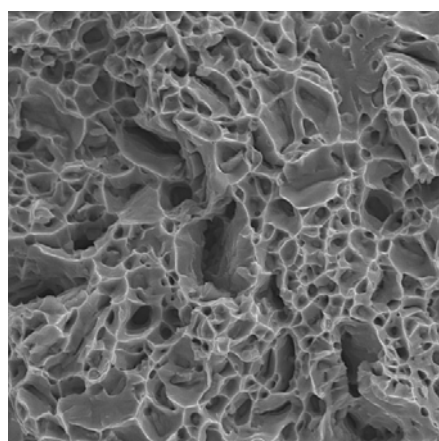
خواص مکانیکی. سختی نمونه‌ی اولیه برابر با ۲۲ راکول C و سختی نمونه‌ای که در دمای 175°C به مدت ۱۰ ثانیه تحت فرایند Q&P تک‌مرحله‌ای قرار گرفت، برابر با ۶۲ راکول C بود. این نشان می‌دهد که فرایند Q&P به‌علاوه ایجاد فاز مارتنزیت در ریزساختار، باعث افزایش زیاد سختی می‌شود. سختی نمونه‌ای که مستقیماً سریع سرد شده بود برابر با ۶۴ راکول C به‌دست آمد.

نمودارهای تنش - کرنش نمونه‌ی اولیه و پس از انجام فرایندهای عملیات حرارتی سرد کردن

داده شده است. فرایند Q&P برای این نمونه شامل سرد کردن سریع در 175°C به مدت ۲۰ ثانیه و بخش بندی در دمای 350°C به مدت ۶۰۰ ثانیه بوده است. همان طور که مشاهده می شود، شکست در این نمونه عمدتاً از نوع شکست ترد است، اگر چه تعدادی فرورفتگی کم عمق نیز دیده می شود. در واقع، سطح شکست در این نمونه، شبه کلیواژ (quasi-cleavage) است. شکست ترد دارای سطوحی شفاف با ظاهری درخشان است. خط‌های مشخص شده با پیکان در شکل (۹-ب)، الگوی رودخانه‌ای (river pattern) نامیده می شود که مسیرهای کلیواژ را نشان می دهند.



(الف)



(ب)

شکل ۸ تصویرهای SEM از سطح شکست نمونه‌ی اولیه در

بزرگ‌نمایی (الف) ۲۰۰۰ برابر و (ب) ۵۰۰۰ برابر

مارتنزیت می‌تواند مانع تولید و پخش ترک‌ها شود و در عوض، چقرمگی را به‌طور مؤثری بهبود ببخشد. بنابراین، فاز آستنیت باقی‌مانده می‌تواند به‌طور جزئی به مارتنزیت تبدیل شود و اثر "TRIP" را حین تغییر شکل و با حذف تمرکز تنش و به تأخیر انداختن گردنی شدن به وجود آورد. این اثر منجر به افزایش استحکام و ازدیاد طول کل می‌شود.

مشخصات ریزساختاری، دلیل تفاوت خواص مکانیکی در این سه نوع فولاد را نشان می‌دهد. ریزساختار تقریباً ۱۰۰ درصد مارتنزیت در نمونه‌ی Q&T منجر به استحکام بسیار بالای آن به‌ازای ازدیاد طول کم می‌شود. حضور حدود ۱۲ درصد آستنیت باقی‌مانده درون زمینه‌ی مارتنزیتی در نمونه‌ی Q&P، منجر به افزایش ازدیاد طول آن تا ۵ درصد و رسیدن به استحکام بالا می‌شود. در نمونه‌ی اولیه، استحکام کششی به دلیل وجود زمینه‌ی فریت نرم، بسیار پایین‌تر از دو نمونه‌ی دیگر است.

شکست نگاری - در شکل (۸)، تصویرهای سطح شکست پس از انجام آزمون کشش برای نمونه‌ی اولیه نشان داده شده است. با بررسی این تصویرها مشاهده می‌شود که شکست در نمونه‌ی اولیه از نوع شکست نرم است، زیرا سطح شکست شامل فرورفتگی‌های کروی (dimples) بی‌شماری است. البته، همان‌طور که در شکل (۸-ب) مشاهده می‌شود، قسمت‌هایی از سطح شکست مشخصات شکست ترد را نیز نشان می‌دهند. وجود این فرورفتگی‌ها، مشخصه‌ی شکست حاصل از کشش تک‌محوری است. هر فرورفتگی نیمی از یک ریزحفره است که شکل گرفته و سپس، رشد کرده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح شکست ظاهری خاکستری و تیره دارد که از مشخصات شکست نرم است. این نوع شکست، به آرامی و پس از تغییر شکل مومسان زیاد ظاهر می‌شود. در شکل (۹)، تصویرهای سطح شکست نمونه‌ای که تحت فرایند Q&P قرار گرفته است، نشان

نتیجه گیری

این تحقیق، به منظور بررسی فرایند سریع سرد کردن و بخش بندی در یک فولاد پرکربن کم آلیاژ انجام شده است. نتایج به دست آمده، به صورت زیر خلاصه می شود:

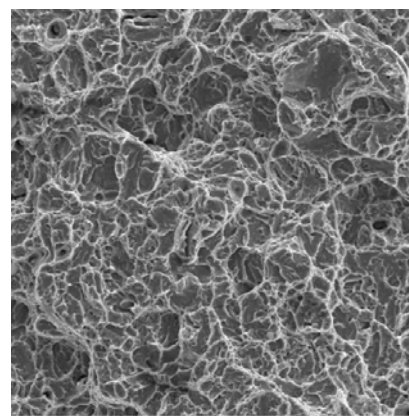
۱- ریزساختار فولاد پس از انجام فرایند سریع سرد کردن و بخش بندی، شامل مارتنزیت و آستنیت باقی مانده بود و مرفولوژی فاز مارتنزیت عمدتاً صفحه ای بود.

۲- کسر حجمی فاز آستنیت باقی مانده و غلظت کربن موجود در آن، در نمونه ی سریع سرد و بخش بندی شده نسبت به نمونه ی سریع سرد شده ی مستقیم بیش تر بود که این، نشان دهنده ی بخش بندی کربن از مارتنزیت به آستنیت و پایداری آستنیت باقی مانده در این مرحله است.

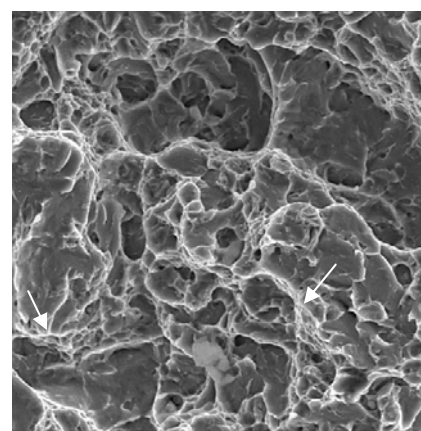
۳- سختی نمونه ی سریع سرد و بخش بندی شده به علت ایجاد فاز مارتنزیت در ریزساختار، به میزان زیادی افزایش یافت.

۴- نمونه پس از فرایند سرمایش سریع و بخش بندی، در مقایسه با عملیات حرارتی سرمایش سریع و بازپخت، ترکیب بهتری از استحکام و انعطاف پذیری را خود نشان داد.

۵- شکست ناشی از آزمون کشش در نمونه ی سریع سرد و بخش بندی شده، از نوع شکست ترد بود و به دلیل وجود تعدادی فرورفتگی کم عمق، سطح شکست این نمونه شبه کلیواژ در نظر گرفته شد.



(الف)



(ب)

شکل ۹ تصویرهای SEM از سطح شکست نمونه ی سریع سرد شده در دمای 175°C به مدت ۲۰ ثانیه و بخش بندی شده در دمای 350°C به مدت ۶۰۰ ثانیه، در بزرگ نمایی (الف) ۲۰۰۰ برابر و (ب) ۵۰۰۰ برابر (پیکان ها در تصویر (ب)، نشان دهنده ی مسیر رودخانه ای هستند)

مراجع

1. Speer, J.G., De Moor, E., Findley, K.O., Matlock, D.K., De Cooman, B.C. and Edmonds, D.V., "Analysis of Microstructure Evolution in Quenching and Partitioning Automotive Sheet Steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42A, pp. 3591-3601, (2011).
2. Matlock, D.K., Speer, J.G., De Moor, E. and Gibbs, P.J., "Recent Developments in Advanced High Strength Sheet Steels for Automotive Applications: An Overview", *JESTECH*, Vol. 15(1), pp. 1-12, (2012).
3. Qu, H., "Advanced High Strength Steel through Paraequilibrium Carbon Partitioning and Austenite Stabilization", *Master's Thesis*, Department of Materials Science and Engineering, Case Western

- Reserve University, (2011).
4. Jirková, H., Kučerová, L. and Mašek, B., "Effect of Quenching and Partitioning Temperatures in the Q-P Process on the Properties of AHSS with Various Amounts of Manganese and Silicon", *Materials Science Forum*, Vols. 706-709, pp. 2734-2739, (2012).
 5. Edmonds, D.V., He, K., Rizzo, F.C., De Cooman, B.C., Matlock, D.K. and Speer, J.G., "Quenching and partitioning martensite—A novel steel heat treatment", *Materials Science and Engineering A*, Vols. 438-440, pp. 25-34, (2006).
 6. Santofimia, M.J., Zhao, L., Petrov, R., Kwakernaak, C., Sloof, W.G. and Sietsma, J., "Microstructural development during the quenching and partitioning process in a newly designed low-carbon steel", *Acta Materialia*, Vol. 59, pp. 6059-6068, (2011).
 7. Speer, J.G., Edmonds, D.V., Rizzo, F.C. and Matlock, D.K., "Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel processing and fundamentals of the bainite transformation", *Current Opinion in Solid-State and Materials Science*, Vol. 8, pp. 219-237, (2004).
 8. Santofimia, M.J., Nguyen-Minh, T., Zhao, L., Petrov, R., Sabirov, I. and Sietsma, J., "New low carbon Q&P steels containing film-like intercritical ferrite", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 6429-6439, (2010).
 9. Santofimia, M.J., Zhao, L., Petrov, R. and Sietsma, J., "Characterization of the microstructure obtained by the quenching and partitioning process in a low-carbon steel", *Materials Characterization*, Vol. 59, pp. 1758-1764, (2008).
 10. Santofimia, M.J., Zhao, L. and Sietsma, J., "Overview of Mechanisms Involved During the Quenching and Partitioning Process in Steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42A, pp. 3620-3626, (2011).
 11. Sun, J. and Yu, H., "Microstructure development and mechanical properties of quenching and partitioning (Q&P) steel and an incorporation of hotdipping galvanization during Q&P process", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 586, pp. 100-107, (2013).
 12. Liu, H., Jin, X., Dong, H. and Shi, J., "Martensitic microstructural transformations from the hot stamping, quenching and partitioning process", *Materials Characterization*, Vol. 62, pp. 223-227, (2011).
 13. Nayak, S.S., Anumolu, R., Misra, R.D.K., Kim, K.H. and Lee, D.L., "Microstructure-hardness relationship in quenched and partitioned medium-carbon and high-carbon steels containing silicon", *Materials Science and Engineering A*, pp. 442-456, (2008).
 14. Pastore, E., De Negri, S., Fabbreschi, M., Ienco, M.G., Pinasco, M.R., Saccone, A. and Valentini, R., "Experimental investigation on low-carbon quenched and partitioned steel", *La Metallurgia Italiana*, Vol. 9, pp. 25-35, (2011).
 15. Kucerova, L., Aisman, D., Jirkova, H., Masek, B. and Hauserova, D., "Optimization of Q-P process parameters with regard to final microstructures and properties", *Proceedings of the 20th International DAAAM Symposium Intelligent Manufacturing & Automation: Theory, Practice & Education*, Vol.

-
- 20, No. 1, pp. 1035-1036, (2009).
- [16. S.C. Hong, J.C. Ahn, S.Y. Nam, S.J. Kim, H.C. Yang, J.G. Speer and D.K. Matlock, "Mechanical Properties of High-Si Plate Steel Produced by the Quenching and Partitioning Process", *Metals and Materials International*, Vol. 13, No. 6, pp. 439-445, 2007.
17. Jaczak, C.F., Larson, J.A. and Shin, S.W., "Retained Austenite and Its Measurement by X-Ray Diffraction", Manual SP-452, SAE, (1979).
18. ASTM Standards, "Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation", E 975 – 03.
19. Cullity, B.D., "Elements of X-ray Diffraction" Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, (1956).
20. ASTM Standards, "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials", E8/E8M-09.
-

CONTENTS

Plasma Electrolytic Oxidation of 2024-T3 Aluminum Alloy and the Study of its Corrosion Resistance and Tribological Behavior	H. Fadaee - M. Javidi	1
Thermodynamic Investigation of Pack Aluminizing Process of Pure Titanium	H. R. Karimi Zarchi - M. Soltanieh M. R. Aboutalebi - Xiping Guo	13
Slope Casting and its Combined Effect with Qualitative Melt Treatment on Morphology of Silicon in Al-17%Si Alloy	B. Korojy - K. Ghorbani	27
Pulse Current Efficiency in Coating Process of Gold Nanoparticles from Potassium Dicyanoaurate Solution	P. Vahdatkhah - S.K. Sadrnezhad	41
The Effects of Mechanical Activation and Sodium Carbonate on Kinetics of Carbothermic Reduction of Molybdenite	K. Sheybani - M.H. Abbasi - M. shamanian	53
Fabrication of TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -HA Nanobiocomposite by Sintering and Evalution of in Vitro Bioactivity and Cell Toxicity for Orthopedic Applications	M. Mahmoodi - P. M. Hashemi R. Imani	69
Preparation of an Appropriate Coating for Ni-Cr Wire-Wound Resistor and Investigation on its Viscosity and Surface Tension	M. Mohseni -A. Mirhabibi H. Ghasaei	85
Joining Aluminum foam to Aluminum plate in sandwich structures	A. Taghizadeh Tabrizi - M. Azadbeh	97
Microstructure and Mechanical Properties of a Low Alloy High Carbon Steel Processed by Quenching and Partitioning Process	A. Shirali - A. H. Raouf - S. B. Bonabi	105



**JOURNAL OF METALLURGICAL
AND MATERIALS ENGINEERING
FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD**

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

General Director: A. Haerian Ardakani
Editor-Chief : J. Vahdati Khaki
Published: Ferdowsi University of Mashhad

Editorial Board:

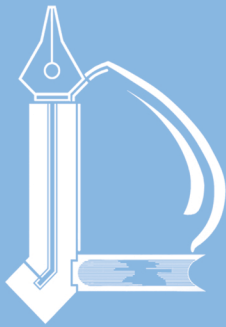
R. Azari khosroshahi	Associate professor	Sahand University of Technology
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad Institute of higher Education
M. Haddad Sabzevar	professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. A. Sajjadi	professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Salehi	Professor	Isfahan University of Technology
M. R. Torroghinejad	Associate professor	Isfahan University of Technology
H. Arabi	Professor	Iran University of Science & Technology
M. Kashefi Torbati	Associate professor	Ferdowsi University of Mashhad
A. R. Kiani Rashid	professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Mazinani	Associate Professor	Ferdowsi University of Mashhad
J. Vahdati Khaki	Professor	Ferdowsi University of Mashhad

Text Editor : M. Mazinani

Administrative Director: T. Hooshmand

Journal of Metallurgical and Materials Engineering
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN
Tel: +98 511 8763301 ; Fax: +98 511 8806024 ; Email: ejour@um.ac.ir
Web site : <http://jm.um.ac.ir>

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

**JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING**

(Journal of School of Engineering)

Plasma Electrolytic Oxidation of 2024-T3 Aluminum Alloy and the Study of its Corrosion Resistance and Tribological Behavior H. Fadaee - M. Javidi	1
Thermodynamic Investigation of Pack Aluminizing Process of Pure Titanium H. R. Karimi Zarchi - M. Soltanieh M. R. Aboutalebi- Xiping Guo	13
Slope Casting and its Combined Effect with Qualitative Melt Treatment on Morphology of Silicon in Al-17%Si Alloy B. Korojy - K. Ghorbani	27
Pulse Current Efficiency in Coating Process of Gold Nanoparticles from Potassium Dicyanoaurate Solution P. Vahdatkhah - S.K. Sadrnezhad	41
The Effects of Mechanical Activation and Sodium Carbonate on Kinetics of Carbothermic Reduction of Molybdenite K. Sheybani - M.H. Abbasi - M. shamanian	54
Fabrication of TiO₂-Al₂O₃-HA Nanobiocomposite by Sintering and Evalution of in Vitro Bioactivity and Cell Toxicity for Orthopedic Applications M. Mahmoodi - P. M. Hashemi - R. Imani	69
Preparation of an Appropriate Coating for Ni-Cr Wire-Wound Resistor and Investigation on its Viscosity and Surface Tension M. Mohseni - A. Mirhabibi - H. Ghasaei	85
Joining Aluminum foam to Aluminum plate in sandwich structures A. Taghizadeh Tabrizi - M. Azadbeh	97
Microstructure and Mechanical Properties of a Low Alloy High Carbon Steel Processed by Quenching and Partitioning Process A. Shirali - A. H. Raouf - S. B. Bonabi	105

Vol. 26, No.1
Autumn & Winter 2015