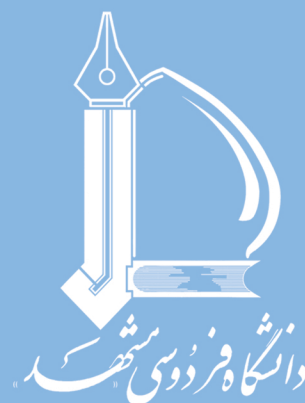




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

(علمی - پژوهشی)

- ۱ بررسی عامل دار کردن الکتروشیمیایی گرافن در بازه‌ای گسترده از توان ...
علی حسینی - مرتضی مغربی - مجید بنی آدم
- ۱۳ اثر آستمپرینگ دما پایین بر ساختار، خواص مکانیکی و سایش فولاد AISI ۵۲۱۰۰ ...
مهرداد نوربخش - مجید طاووسی - سید رحمان حسینی
- ۲۹ بررسی خواص دی الکتریکی لایه‌های نانوساختار $\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ و $\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$...
عباس صادق زاده عطار
- ۴۳ ترمودینامیک و سینتیک رفتار آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC۲۲۱M برای استفاده ...
حسین عبدوس - منصور سلطانیه - حسین بنا متجدد امروز
- ۵۵ تأثیر مورفولوژی بینیت بر خواص مکانیکی فولاد سه فازی فریت-بینیت ...
امیر طالبی - مهدی قبیعی حسب
- ۶۷ اثر آسیاکاری مکانیکی و عملیات حرارتی بر ساختار مخلوط پودری ...
فاطمه مهری - شهرام رایگان - مهدی پورعبدلی سردرود
- ۷۹ تأثیر سرعت چرخشی ابزار بر ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال جوشکاری ...
علی مهری - امیر عبدالله زاده - سینا انتصاری - حمید اسدی - جین تائو وانگ
- ۹۱ تأثیر گرمایش سریع بر ریزساختار و پایداری حرارتی آلیاژ پایه نیکل آلومیناید ...
حسین بنا متجدد - منصور سلطانیه
- ۱۰۱ توسعه عملکرد فتوولتائیک سلول خورشیدی رنگ-دانه-ای با به کارگیری ...
شروین دانشور اصل - سید خطیب الاسلام صدرنژاد
- ۱۱۱ بررسی اثر سریا بر رفتار فازی و خواص فوتوکاتالیستی نانوتیتانیای ...
حسین سرپولکی - وحیده تاجر کجینه باف - حمیرا حیدری بروجنی
- ۱۲۱ تولید کامپوزیت TiC-TiB_2 توسط سنتز احتراقی فعال شده با گرمایش ماکروویوی ...
عارف قنبری - مرتضی دستجردی - آیدا فایقی نیا - مسعود سکاکی - محمد شیخ شاپ بافقی
- ۱۳۱ بررسی رفتار شکست نمونه های کامپوزیتی زمینه آمورف حجمی ...
مرتضی محمودان - رضا غلامی پور شمس الدین میردامادی - سعید ناطق
- ۱۴۱ شبیه سازی رفتار سایشی فولاد ۴۱۳۰ در مقابل گلوله آلومینایی ...
محمد جواد رجبلو - مهدی رفیعی - حسین مستعان
- ۱۵۵ بازیابی پیرومتالورژیکی فلز روی از غبار گالوانیزه با استفاده از فلاکس ...
(یادداشت پژوهشی)
حمیدرضا کریمی زارچی

سال ۳۰، شماره ۱

پاییز و زمستان، ۱۳۹۷

شماره پیاپی: ۱۹



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

علمی-پژوهشی

ISSN: 2008-7462

سردبیر: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: ۱۴۸۴۲۳

هیئت 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، دانشگاه صنعتی سجاد
دکتر محسن حداد سبزوار	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرجد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
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 طرقي 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	استاد	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 عطاءاله کامیابی گل

مسئول دفتر نشریه: تکتیم هوشمند

ویرایش و صفحه آرایی: عاطفه نوعی باغبان

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: ۳۸۸۰۶۰۲۴ پست الکترونیکی: ejour@um.ac.ir وب سایت: <http://jmme.um.ac.ir>

چاپ: چاپخانه دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مطالب

۱	علی حسنی - مرتضی مغربی مجید بنی آدم	بررسی عامل دار کردن الکتروشیمیایی گرافن در بازه‌ای گسترده از توان ورودی به سل
۱۳	مehرداد نوربخش - مجید طاووسی سید رحمان حسینی	اثر آستمپرینگ دما پایین بر ساختار، خواص مکانیکی و سایشی فولاد AISI 52100
۲۹	عباس صادق زاده عطار	بررسی خواص دی الکتریکی لایه‌های نانوساختار $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ تهیه شده به روش سل-ژل
۴۳	حسین عبدوس - منصور سلطانیه حسین بنا متجدد امروز	ترمودینامیک و سینتیک رفتار آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M برای استفاده در صفحات جداکننده پیل سوختی کربنات مذاب
۵۵	امیر طالبی - مهدی قبیّتی حسب	تأثیر مورفولوژی بینیت بر خواص مکانیکی فولاد سه فازی فریت-بینیت-مارتنزیت
۶۷	فاطمه مهری - شهرام رایگان مهدی پورعبدلی سردرود	اثر آسیاکاری مکانیکی و عملیات حرارتی بر ساختار مخلوط بودری $\text{C } 26\text{wt}\% - \text{TiO}_2 - 36\text{wt}\% \text{NiO} - 38\text{wt}\%$ و تأثیر افزودن ترکیب‌های نانوساختار حاصل بر قابلیت دفع هیدروژن از MgH_2
۷۹	علی مهری - امیر عبدالله زاده سینا انتصاری - حمید اسدی جین تائو وانگ	تأثیر سرعت چرخشی ابزار بر ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال جوشکاری همزن اصطکاکی ورق نازک آلومینیم 7075-T6
۹۱	حسین بنا متجدد - منصور سلطانیه	تأثیر گرمایش سریع بر ریزساختار و پایداری حرارتی آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M
۱۰۱	شروین دانشور اصل - سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد	توسعه عملکرد فتوولتائیک سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای با به کارگیری فتوآند نانو کامپوزیتی دی اکسید تیتانیم: نانولوله کربنی
۱۱۱	حسین سرپولکی - وحیده تاجرکجینه‌باف حمیرا حیدری بروجنی	بررسی اثر سریا بر رفتار فازی و خواص فوتوکاتالیستی نانوتیتانیای کلوئیدی و پلیمری

فهرست مطالب

- | | | |
|-----|--|---|
| ۱۲۱ | عارف قنبری - مرتضی دستجردی
آیدا فایقی نیا - مسعود سکاکی
محمد شیخ شاب بافقی | تولید کامپوزیت $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ توسط سنتز احتراقی فعال شده با
گرمایش ماکروویوی |
| ۱۳۱ | مرتضی محمودان - رضا غلامی پور
شمس الدین میردامادی - سعید ناطق | بررسی رفتار شکست نمونه های کامپوزیتی زمینه آمورف
حجمی $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ با تقویت کننده سیم
تنگستن، حین آزمون فشار تک محوری |
| ۱۴۱ | محمدجواد رجبلو - مهدی رفیعی
حسین مستعان | شبیه سازی رفتار سایشی فولاد ۴۱۳۰ در مقابل گلوله آلومینایی |
| ۱۵۵ | حمیدرضا کریمی زارچی | بازیابی پیرومتالورژیکی فلز روی از غبار گالوانیزه با استفاده از
فلاکس کلرید آمونیم (یادداشت پژوهشی) |

بررسی عامل دار کردن الکتروشیمیایی گرافن در بازه‌ای گسترده از توان ورودی به سل *

علی حسینی^(۱) مرتضی مغربی^(۲) مجید بنی آدم^(۳)

چکیده

لایه برداری الکتروشیمیایی از گرافیت، یکی از روش‌های سنتز گرافن بوده و علی‌رغم اینکه توان سل الکتروشیمیایی در این فرایند می‌تواند نقشی اساسی ایفا کند، کمتر مورد توجه قرار گرفته و پژوهش‌های قبلی در بازه‌ای محدود از اختلاف پتانسیل یا جریان الکتریکی انجام شده است. در این پژوهش تاثیر توان بر مقدار گرافن لایه‌برداری شده و مقدار گروه عاملی قرار گرفته روی آن‌ها در بازه‌ای گسترده بررسی شده است. از آنالیزهایی نظیر رسانایی، توزین، جذب مرئی-فرابنفش و میکروسکوپ الکترونی عبوری برای تعیین مشخصات محصولات استفاده شد. بر اساس نتایج با کاهش توان ورودی به سل، لایه‌برداری از الکتروود بیشتر شده و مقدار گروه عاملی آن‌ها نیز بیشتر می‌شود.

واژه‌های کلیدی لایه‌برداری، گرافن، توان، گروه عاملی.

Electrochemical Functionalization of Graphene in an Extensive Range of Electrical Power

A. Hasani M. Maghrebi M. Baniadam

Abstract

The electrochemical exfoliation of graphite is a method to obtain graphene. Despite the important role of electrical power in this process, it hasn't been investigated extensively. In this research, the effect of electrical power in an extensive range on the amount of exfoliated graphene and oxygen functional groups was studied. Transmission electron microscopy, weighing, UV-vis spectroscopy and electrical conductivity were used for characterization of the products. According to the results, by decreasing the power, the amount of exfoliated graphene and its functional groups increased.

Keywords Exfoliation, Graphene, Electrical Power, Functional Group.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۶/۲۳ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۵/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموزخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد.

مقدمه

گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن بوده که با هیبرید SP² به هم متصل شده‌اند [1]. تحرک الکترونی بالا، ابرسانایی حرارتی، مقاومت مکانیکی و انعطاف‌پذیری بالا، از خواص قابل توجه گرافن بوده و از این جهت سنتز و تولید آن برای صنایع مختلف اهمیت زیادی دارد [2]. از جمله کاربردهای گرافن در ابزارهای ذخیره‌سازی هیدروژن، حسگرهای شیمیایی، مواد کامپوزیتی با مقاومت بالا و ساخت ابرخازن‌ها و باتری‌ها می‌باشد [3].

روش‌هایی که برای سنتز گرافن وجود دارد مانند خیلی از نانو ذرات دیگر، شامل روش‌های بالا به پایین و روش‌های پایین به بالا است [4]. به دلیل ارزان بودن و بیشتر بودن مقدار تولید گرافن در روش‌های بالا به پایین، مطالعات در این تحقیق بر روش‌های بالا به پایین متمرکز می‌باشد [5]. در روش‌های سنتز از بالا از گرافیت به عنوان منبع کربنی استفاده می‌شود. گرافیت صفحات به هم چسبیده گرافن بوده که نیروی بین مولکولی آن‌ها از نوع واندروالس است [6,7]. برای تهیه صفحات گرافن باید به نیروی واندروالس بین مولکول‌ها غلبه کرده و صفحات را با لایه‌برداری (Exfoliation) از هم جدا کرد [8]. لایه‌برداری به روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد: مکانیکی، حرارتی، شیمیایی و الکتروشیمیایی [9]. مقدار گرافن تولید شده در روش الکتروشیمیایی نسبت به سایر روش‌های لایه‌برداری بیشتر بوده و با انواع حلال‌ها، انواع گرافیت و در دمای اتاق انجام پذیر است [10].

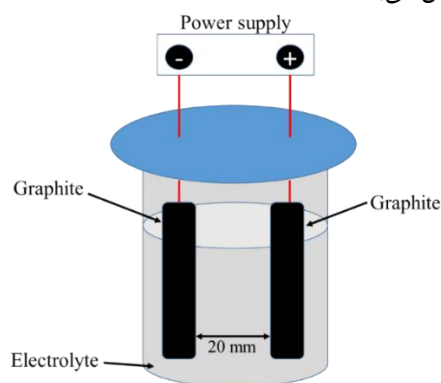
تا به حال چند پارامتر تاثیر گذار در روش الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته اند. از جمله لایه‌برداری در الکتروآند یا کاتد، عمودی یا افقی بودن سل الکتروشیمیایی، الکترولیت و منبع کربنی می‌توانند در کیفیت و کمیت محصول گرافن موثر باشند [11].

علی‌رغم اینکه توان سل الکتروشیمیایی در این فرایند می‌تواند نقشی اساسی ایفا کند، کمتر مورد توجه قرار گرفته و پژوهش‌های قبلی در یک بازه‌ی محدودی از اختلاف پتانسیل یا جریان الکتریکی انجام شده است [12]. از آنجائیکه اختلاف پتانسیل و جریان الکتریکی در

این فرایند تغییر می‌کنند، استفاده از ترکیب آنها یعنی توان، می‌تواند بیان‌کننده مفهوم دقیق تری از انرژی اعمال شده به سل الکتروشیمیایی باشد. در این پژوهش تاثیر توان بر مقدار گرافن لایه‌برداری شده و مقدار گروه عاملی آن بررسی شده است. برای تعیین مشخصات گرافن سنتز شده از آنالیزهای رسانایی، جذب مرئی-فرابنفش و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از الکترودهای گرافیتی با خلوص بالای ۹۰ درصد، وزن ۲۵ گرم، طول و عرض به ترتیب ۹ و ۱ سانتی متر و سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت استفاده شد. در پژوهش‌های مشابه صورت گرفته، زمان تقریبی واکنش ۱۵ دقیقه بوده و اختلاف پتانسیل اعمال شده به سل الکتروشیمیایی نیز معمولاً از ۱۵ ولت بیشتر نیست [13,14]. در این فرایند از یک بشر ۱۵۰ میلی‌لیتر، شامل دو الکتروود گرافیتی، به عنوان ظرف واکنش استفاده شده که الکترودها به فاصله ۲۰ میلی‌متر از یکدیگر (فاصله استاندارد) قرار داده شده‌اند. همچنین در زمان انجام فرایند، سل واکنش بوسیله فویل آلومینیم پوشانده می‌شود تا تاثیر عوامل محیطی تا حد امکان کاهش یافته و شرایط آزمایش برای هر مرحله یکسان باشد. شکل (۱)، شماتیک از سل الکتروشیمیایی ساخته شده در این پژوهش می‌باشد.



شکل ۱ شماتیک سل الکتروشیمیایی ساخته شده

برای شروع آزمایش، الکترودهای گرافیتی به عنوان آند و کاتد در ۱۰۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید به مدت ۱۵ دقیقه

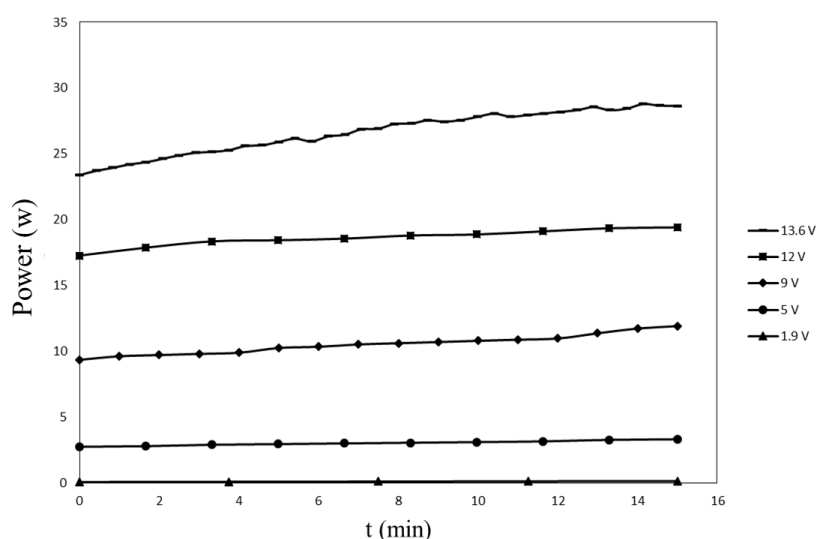
این پارامتر، کافی است محصول بعد از سانتیفریوژ توزین شود. لازم به ذکر است که مدت زمان و دور سانتیفریوژ بر اساس استاندارد کارهای مشابه استفاده شده است [17,18]. همچنین در این تحقیق از آزمون رسانایی برای بررسی اکسایش و میزان برش خوردگی ذرات گرافن استفاده شد. به این صورت که دو الکتروود مسی در فاصله مشخصی از هم، در محلول قرار گرفته و مقاومت بین دو الکتروود توسط مولتی متر خوانده می‌شود.

نتایج و بحث

یکی از پارامترهای مهم مورد بررسی در لایه‌برداری الکتروشیمیایی گرافیت، توان ورودی به سل است. از طرفی در هر مرحله از اعمال اختلاف پتانسیل‌های مختلف، تغییرات جریان و ولتاژ یکسان نیستند [19]. برای اینکه هم تغییرات ولتاژ و هم تغییرات جریان لحاظ شود، حاصلضرب آنها یعنی توان برای هر مرحله در نظر گرفته شد. به این ترتیب توان ورودی به سل الکتروشیمیایی بیانگر تغییرات ولتاژ و جریان در طول فرایند می‌باشد (شکل ۲).

در اختلاف پتانسیل‌های ۱/۹، ۵، ۹، ۱۲ و ۱۳/۶ ولت قرار داده شد. در این تحقیق سعی شده برای بررسی تاثیر توان بر لایه‌برداری الکتروشیمیایی، بازه بین بیشینه و کمینه ولتاژ پوشش داده شود. از طرفی، در کارهای مشابه معمولاً با تغییر ۳ تا ۴ واحدی اختلاف پتانسیل، تغییرات محسوسی در مکانیزم واکنش و خواص محصولات مشاهده شده است [15]. بر این اساس، بازه‌های انتخاب شده در این کار، بین بیشترین و کمترین ولتاژ، به نحوی بوده که با کارهای مشابه مطابقت داشته باشد [16].

برای مقایسه کمی مقدار گرافن سنتز شده در توان‌های مختلف دو پارامتر وزن خورده شده و وزن لایه‌برداری شده تعریف شد. بر این اساس وزن خورده شده عبارت است از وزن همه ذرات جدا شده از الکتروود گرافیتی. برای اندازه‌گیری این پارامتر، وزن سل الکتروشیمیایی قبل و بعد از واکنش محاسبه شده و اختلاف آن‌ها به عنوان وزن خورده شده معرفی می‌شود. همچنین، وزن لایه‌برداری شده ذراتی هستند که پس از سه بار عملیات سانتیفریوژ، هر بار به مدت ۱۰ دقیقه با چرخش ۴۰۰ دور بر دقیقه، پایدار مانده و ته نشین نشدند. برای محاسبه



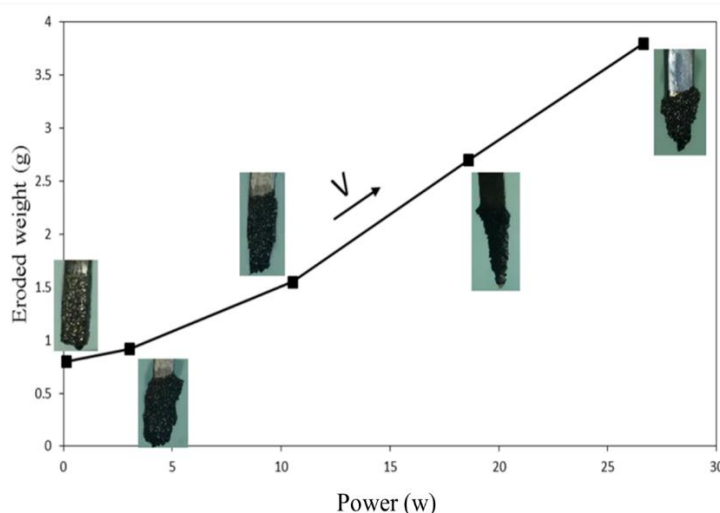
شکل ۲ تغییرات توان ورودی به سل الکتروشیمیایی با گذشت زمان

شده نیز از ۱۰/۵ تا ۲۶/۶ روند افزایشی دارد. با افزایش توان اعمال شده به سل، یونها با شدت بیشتری به سمت الکترود حرکت می‌کنند و به صورت گروهی بین صفحات گرافیت میانه‌نهی می‌شوند. بنابراین در یک مدت زمان معین ذرات بیشتری از الکترود جدا شده و وزن افزایش می‌یابد. تصاویر خوردگی الکترودها بعد از لایه‌برداری، قابل مقایسه با کار طاهری نجف آبادی و همکاران است [21]. از طرف دیگر با کاهش توان اعمال شده به سل، شدت حرکت یونها به سمت الکترود کاهش یافته و در یک مدت زمان معین، با میانه‌نهی انفرادی یونها بین صفحات گرافیت، ذرات کمتری جدا شده و در نتیجه وزن خورده شده کاهش می‌یابد. در توان ۰/۱۱ تا ۳ وات، میانه‌نهی یونها به مقدار کم و به آهستگی صورت می‌گیرد. علاوه بر این، لایه‌برداری غالباً به صورت سطحی است. بنابراین شیب تغییرات وزن خورده شده در این محدوده کم می‌باشد. از طرف دیگر، حداکثر میانه‌نهی یونها در ۳ وات اتفاق افتاده و در نتیجه گرافیت بیشترین تورم را دارد. همچنین افزایش توان از ۱۰/۵ تا ۲۶/۶ وات، منجر به بیشتر شدن میانه‌نهی یونها و در نتیجه تخریب ساختار گرافیت شده و بنابراین شیب تغییرات وزن افزایش می‌یابد.

با توجه به شکل (۲)، با افزایش اختلاف پتانسیل، توان نیز افزایش می‌یابد. همچنین در اختلاف پتانسیل‌های ۹، ۱۲ و ۱۳/۶ ولت با گذشت زمان، توان ورودی به سل الکتروشیمیایی بیشتر می‌شود. مطابق آنچه که بحث شد، با اعمال اختلاف پتانسیل بیشتر، جریان نیز بیشتر شده و در نتیجه توان افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، در ولتاژهای ۹، ۱۲ و ۱۳/۶ با گذشت زمان، انرژی ورودی به سل الکتروشیمیایی صرف تخریب ساختار الکترود نیز می‌شود. بنابراین دلیل افزایش توان در ولتاژهای بالا در طول واکنش، این است که سیستم علاوه بر لایه‌برداری، برای تخریب الکترود نیز به انرژی نیاز دارد.

یکی دیگر از پارامترهای مهم مورد بررسی در سنتز گرافن، مقدار کل ذرات خورده شده از الکترود در توان‌های مختلف است [20]. به همین منظور نمودار وزن این ذرات بر حسب توان اعمال شده به سل الکتروشیمیایی در شکل (۳) ترسیم شده است.

طبق شکل (۳)، با افزایش توان اعمال شده به سل الکتروشیمیایی، وزن خورده شده افزایش می‌یابد. از طرفی در توان ۰/۱۱ تا ۳ وات، شیب تغییرات وزن کم است. همچنین با توجه به شکل الکترودها در ۳ وات، تورم گرافیت بیشتر است. شیب تغییرات وزن خورده



شکل ۳ تغییرات وزن خورده شده نسبت به توان ورودی به سل الکتروشیمیایی

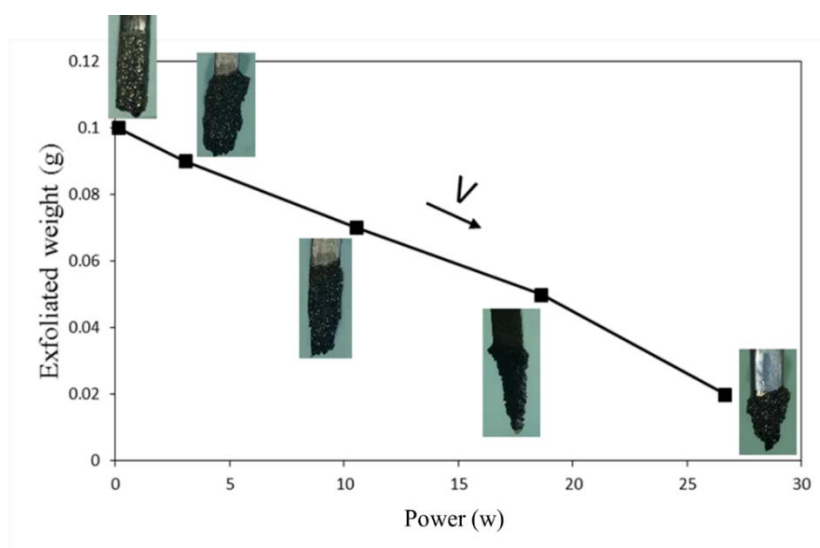
با توجه به تصاویر الکترودها در شکل (۴)، اینگونه به نظر می رسد که بعد از ۱۸/۶ وات، توان ورودی به سل، به جای لایه برداری صرف تخریب الکترو د گرافیتی می شود. بنابراین محصول غالب، ذرات خورده شده از گرافیت هستند و نه گرافن لایه برداری شده. پس دلیل افزایش شیب تغییرات وزن لایه برداری شده بعد از ۱۸/۶ وات، می تواند مصرف انرژی برای تخریب گرافیت به جای لایه برداری باشد.

در کارهای مشابه معمولاً برای بررسی ساختار و لایه های گرافن سنتز شده، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده می کنند [23]. به وسیله این آنالیز می توان وجود گرافن های تک لایه و چند لایه را در محصول بررسی نمود [24]. در این پژوهش نیز برای بررسی تاثیر توان ورودی به سل الکتروشیمیایی بر لایه برداری و تعداد لایه های محصول گرافن، این آنالیز به کار گرفته شد. شکل (۵-الف) مربوط به محصول سنتز شده در بیشترین مقدار بازه توانی، ۲۶/۶ وات و (۵-ب) تصویر گرافن لایه برداری شده در کمترین مقدار بازه توانی، ۰/۱۱ وات می باشد.

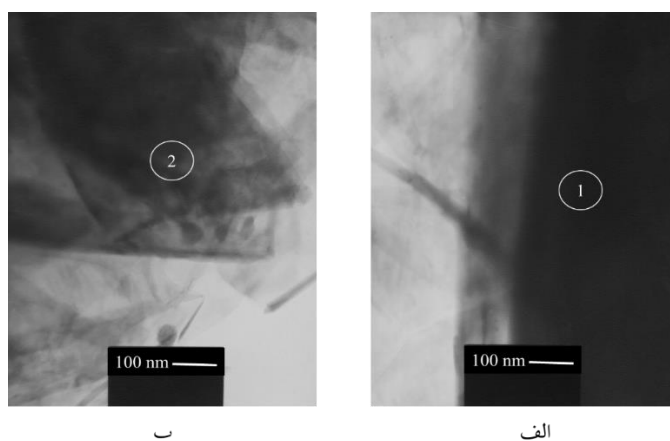
در شکل (۳)، تغییرات وزن خورده شده از الکترو د نسبت به توان ورودی به عنوان یکی از پارامترهای اصلی در سنتز گرافن بررسی شد. اما وزن گرافن با تعداد لایه کم از اهمیت بیشتری برخوردار است. به عبارت دیگر، ذرات گرافیتی که لایه برداری شده اند، به مراتب مهم تر از ذراتی هستند که از الکترو د خورده شده اند. چرا که خواص ویژه گرافن (الکتریکی، مکانیکی و حرارتی) در نوع کم لایه آن بیشتر نمود پیدا می کند [22]. بنابراین بررسی تغییرات وزن لایه برداری شده نسبت به توان ورودی، می تواند بیانگر این باشد که تولید گرافن تا چه حد موفقیت آمیز بوده است (شکل ۴).

مطابق شکل (۴)، با افزایش توان اعمال شده به سل، وزن لایه برداری شده کاهش می یابد. علاوه بر این، شیب تغییرات وزن لایه برداری شده بعد از ۱۸/۶ وات بیشتر می شود.

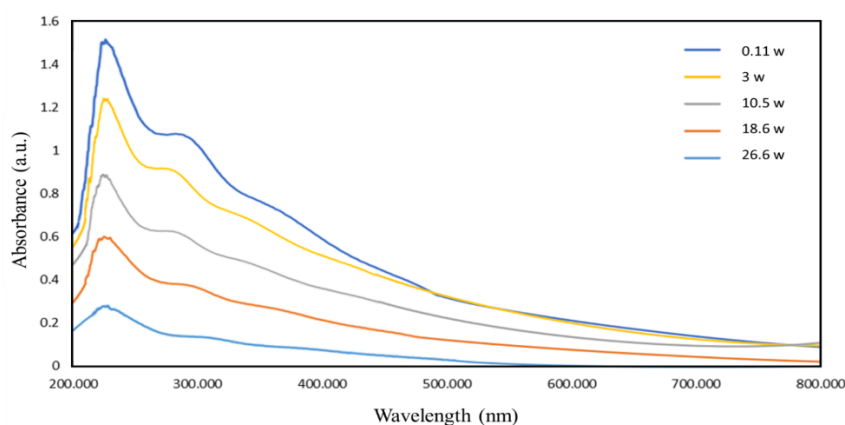
افزایش توان اعمال شده به سل، منجر به میانه نهی گروهی آنها یون ها در گرافیت و خورده شدن ذرات درشت تر می شود. در نتیجه وزن لایه برداری شده کاهش می یابد. از طرف دیگر افزایش وزن لایه برداری شده در توان های پایین را می توان ناشی از میانه نهی انفرادی یون ها بین صفحات گرافیت و لایه برداری سطحی از گرافیت دانست.



شکل ۴ تغییرات وزن لایه برداری شده نسبت به توان ورودی به سل الکتروشیمیایی



شکل ۵ گرافن سنتز شده در: الف) ۲۶/۶ وات، ب) ۰/۱۱ وات



شکل ۶ نمودار جذب مرئی-فرابنفش اکسید گرافن سنتز شده در توان‌های مختلف

یک حلال، استفاده از منحنی جذب در آزمون مرئی-فرابنفش است [25,26]. به این ترتیب که هر چقدر ذرات گرافن بیشتر اکسید شود، پراکندگی بیشتری در حلال آبی داشته و میزان جذب نور سیستم حلال-گرافن، افزایش می‌یابد [27]. از طرف دیگر، جذب کم، بیانگر این است اکسایش گرافن به خوبی انجام نشده و ذرات گرافن تمایل به ته‌نشینی دارند. بنابراین با رسم منحنی‌های جذب گرافن‌های سنتز شده در توان‌های مختلف، می‌توان راجع به مقدار پراکندگی و اکسایش آن‌ها بحث کرد (شکل ۶).

مطابق شکل (۶)، با کاهش توان ورودی به سل الکتروشیمیایی، میزان جذب گرافن بیشتر می‌شود. علاوه بر این، وجود قله در طول موج حدود ۲۳۰ نانومتر برای هر نمونه کاملاً مشخص است. همچنین، یک شانه در

با توجه به آنچه که در ناحیه (۱) از شکل (۵-الف) مشاهده می‌شود، در توان‌های بالا، ضخامت و تعداد لایه‌های ذرات جدا شده از گرافیت زیاد است. چرا که در آن، قسمتی از تصویر میکروسکوپ الکترونی کاملاً تیره رنگ شده و چیزی از لایه‌های گرافن مشخص نیست. از طرف دیگر در ناحیه (۲) از تصویر (۵-ب)، ذرات گرافن چند لایه مشخص بوده که محصول به دست آمده در توان ۰/۱۱ وات است.

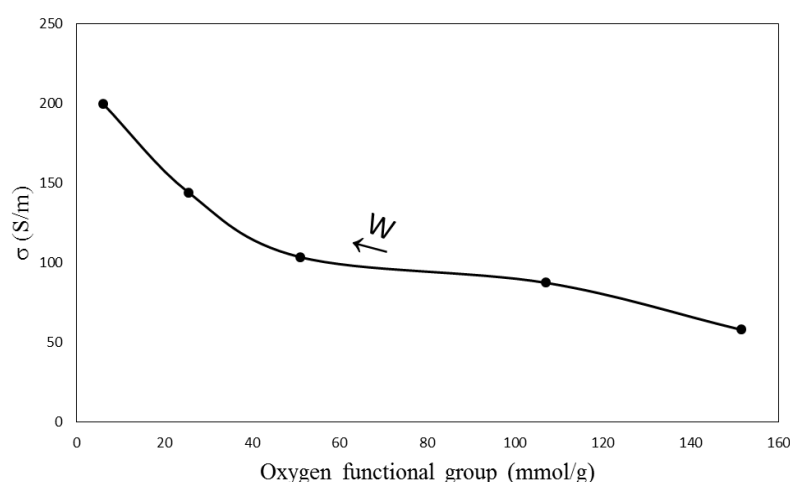
با اعمال توان بیشتر، تخریب الکتروود مکانیزم غالب بوده و ذرات جدا شده از گرافیت ضخامت زیادی دارند. در حالیکه در توان‌های پایین، میانه‌نهی یون‌ها و لایه‌برداری غالباً سطحی بوده و محصول شامل گرافن‌های چند لایه است.

یکی از راه‌های بررسی پراکندگی اکسید گرافن در

افزایش اختلاف پتانسیل، میزان جذب کاهش پیدا می‌کند، نه افزایش [30].

وجود قله در طول موج حدود ۲۳۰ نانومتر را می‌توان به انتقالهای $\pi \rightarrow \pi^*$ پیوندهای C - C ربط داد. همچنین، وجود شانه در طول موج حدود ۳۰۰ نانومتر، مربوط به انتقالهای $n \rightarrow \pi^*$ پیوندهای C = O می‌باشد. علاوه بر این، پاردس و همکاران دریافتند که قله ۲۳۱ نانومتر اکسید گرافن، در نمودار جذب اکسید گرافن کاهش یافته به ۲۷۰ نانومتر منتقل می‌شود. این انتقال نقطه بیشینه، به کاهش پیوستگی الکتریکی بین ذرات و همچنین عدم حضور گروه‌های اکسیژن دار ربط داده شده است [31]. اتم‌های کربنی در گرافن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده و در یک صفحه گرافن هر اتم کربن یک پیوند آزاد در خارج از صفحه دارد [32]. این پیوند مکان مناسبی برای قرارگیری برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است. از طرفی عدم حضور گروه‌های عاملی، باعث می‌شود الکترون‌های آزاد در انتقال جریان الکتریکی شرکت کرده و رسانایی گرافن افزایش پیدا کند [33]. بنابراین برای بحث درباره چگونگی تغییرات رسانایی نسبت به گروه‌های عاملی اکسیژن دار در گرافن، لازم است نمودار این دو پارامتر بر حسب هم ترسیم شود (شکل ۷).

طول موج حدود ۳۰۰ نانومتر قابل مشاهده است. لایه‌برداری بهتر گرافن و اکسایش بیشتر، می‌تواند دلیلی بر افزایش میزان جذب در توان‌های پایین باشد. چراکه در توان‌های پایین، لایه‌بردای سطحی پدیده غالب بوده و با جدا شدن گرافن‌های کم لایه، اکسایش بیشتری صورت می‌گیرد. در نتیجه، پراکندگی آن‌ها افزایش یافته و نور بیشتری جذب می‌کند. در طرف مقابل، افزایش توان ورودی، منجر به جدا شدن ذرات گرافیت شده که گروه‌های عاملی اکسیژن دار به خوبی روی آن‌ها قرار نمی‌گیرند. این ذرات با اکسایش کمتر، پراکندگی خوبی نداشته و مقدار نور کمی جذب می‌کنند. لازم به ذکر است که منحنی‌های جذب در این تحقیق، قابل مقایسه با کار آلان یالی اوغلو و همکاران بوده و منحنی‌های جذب و پیک‌های مشابهی در کار آن‌ها مشاهده شد [28]. اما تفاوت آزمون مرئی-فرابنفش این پژوهش و کار یالی اوغلو و همکاران، در تفسیر آن است. به این ترتیب که ایشان معتقدند که با افزایش اختلاف پتانسیل اعمال شده به سل الکتروشیمیایی، جذب افزایش می‌یابد. در حالیکه در این تحقیق نشان داده شد که افزایش اختلاف پتانسیل ورودی به سل، منجر به جدا شدن ذرات درشت از گرافیت می‌شود. در نتیجه اکسایش به خوبی انجام نگرفته و پراکندگی ذرات گرافن کمتر است [29]. بنابراین با



شکل ۷ رسانایی بر حسب گروه‌های عاملی اکسیژن

رابطه وزن لایه‌برداری شده و وزن خورده شده با یکدیگر به این ترتیب است که هر چقدر خوردگی بیشتر شود و مکانیزم به سمت تخریب الکتروود پیش برود، به جای لایه‌برداری گرافن های کم لایه، ذرات گرافیت از الکتروود جدا می‌شود.

با جدا شدن ذرات گرافیت چند لایه از الکتروود، سطح تماس کمتری برای اتصال گروه‌های عاملی اکسیژن دار فراهم شده و اکسایش ذرات آن‌ها کمتر می‌شود. در نتیجه پراکندگی ذرات در حلال کمتر شده و میزان جذب مرئی-فرابنفش آنها نیز کاهش می‌یابد. از طرفی، هر چقدر لایه‌برداری بیشتر باشد، گروه‌های عاملی اکسیژن دار بیشتر شده که موجب افزایش پراکندگی ذرات در حلال می‌شود. در نتیجه میزان جذب مرئی-فرابنفش ذرات افزایش می‌یابد.

گروه عاملی با رسانایی رابطه معکوس داشته و به عبارتی با افزایش هر میلی مول بر گرم از گروه عاملی، تقریباً یک زیمنس بر متر از میزان رسانایی کم می‌شود. نتایج این آزمون با نتایج آزمون‌های رسانایی در سایر کارهای پژوهشی مشابه مطابقت داشته و با افزایش مقدار گروه عاملی، رسانایی کاهش می‌یابد.

با توجه به شکل (۷)، با افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن دار، رسانایی کاهش می‌یابد. از طرفی، هر چقدر این گروه‌ها کمتر باشند، رسانایی بیشتر است. علاوه بر این، در توان‌های بالا شیب تغییرات رسانایی افزایش می‌یابد. در حالیکه شیب این تغییرات در توان‌های پایین ملایم تر است.

با افزایش اکسایش، الکترون‌های آزاد گرافن با گروه‌های عاملی اکسیژن دار پیوند تشکیل می‌دهند [34]. این الکترون‌ها درگیر گروه‌های عاملی شده و نمی‌توانند در انتقال جریان الکتریکی شرکت کنند. در نتیجه جریان کاهش یافته و به دنبال آن رسانایی گرافن نیز کم می‌شود [35].

نتیجه گیری

در بازه توانی به کار گرفته شده در این تحقیق، ۰/۱۱ تا ۲۶/۶ وات، با افزایش توان ورودی به سل، وزن خورده شده افزایش یافت. در حالیکه کاهش توان ورودی به سل منجر به افزایش ذرات گرافن کم لایه شده و در حقیقت وزن لایه‌برداری شده بیشتر می‌شود. چراکه در توان‌های پایین مکانیزم لایه‌برداری غالباً سطحی بوده و ذرات گرافن جدا شده از الکتروود، کم لایه هستند.

مراجع

1. Low C., Walsh F., Chakrabarti M., Hashim M.A., Hussain M.A., "Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential application", *Carbon*, Vol. 54, pp. 1-21, (2013).
2. Maitra U., Matte H., Kumar P., Rao C., "Strategies for the Synthesis of Graphene, Graphene Nanoribbons, Nanoscrolls and Related Materials", *Chimia*, Vol. 66, pp. 941-948, (2012).
3. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., "Improved Synthesis of Graphene Oxide", *ACS Nano*, Vol. 4, pp. 4806-4814, (2010).
4. Paredes J., Villar Rodil S., "Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide", *Langmuir*, Vol. 25, pp. 5957-5968, (2009).
5. Pumera M., "Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids", *Electrochemistry Communications*, Vol. 36, pp. 14-18, (2013).
6. Sadasivuni K.K., Ponnammma D., Thomas S., Grohens Y., "Evolution from graphite to graphene elastomer composites", *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, pp. 749-780, (2014).

7. Salvatierra R.V., Domingues S.H., Oliveira M.M., Zarbin A.J.G., "Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite", *Carbon*, Vol. 57, pp. 410-415, (2013).
8. Saner B., Dinç F., Yürüm Y., "Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells 2. The effect of oxidation process on the characteristics of graphene nanosheets", *Fuel*, Vol. 90, pp. 2609-2616, (2011).
9. Yuan B., Zeng X., Xu C., Liu L., Ma Y., Zhang D., Fan Y., "Electrochemical modification of graphene oxide bearing different types of oxygen functional species for the electro-catalytic oxidation of reduced glutathione", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 184, pp. 15-20, (2013).
10. Saner B., Okyay F., Yürüm Y., "Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite", *Fuel*, Vol. 89, pp. 1903-1910, (2010).
11. Sheka E.F., Popova N.A., "Molecular theory of graphene oxide", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, pp. 13304-13322, (2013).
12. Sima M., Enculescu I., Sima A., "Preparation of graphene and its application in dye-sensitized solar cells", *Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 5, pp. 414-418, (2011).
13. Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S., "Graphene based materials Past, present and future", *Progress in Materials Science*, Vol. 56, pp. 1178-1271, (2011).
14. Singh V.K., Patra M.K., Manoth M., Gowd G.S., Vadera S.R., Kumar N., "In situ synthesis of graphene oxide and its composites with iron oxide", *New Carbon Materials*, Vol. 24, pp. 147-152, (2009).
15. Su C., Lu A., Xu Y., Chen F., Khlobystov A.N., Li L., "High Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation", *ACS Nano*, Vol. 5, pp. 232-2339, (2011).
16. Sun L., Fugetsu B., "Mass production of graphene oxide from expanded graphite", *Materials Letters*, Vol. 109, pp. 207-210, (2013).
17. Terrones M., Botello-Méndez A.R., Campos-Delgado J., López-Urías F., Vega-Cantú Y.I., "Graphene and graphite nanoribbons Morphology, properties, synthesis, defects and applications", *Nano Today*, Vol. 5, pp. 351-372, (2010).
18. Yang H., Hernandez Y., Schlierf A., Felten A., Eckmann A., Johal S., Louette P., "A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt", *Carbon*, Vol. 53, pp. 357-365, (2013).
19. Yuan W., Li B., Li L., "A green synthetic approach to graphene nanosheets for hydrogen adsorption", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 10183-10187, (2011).
20. Zhang D., Liu X., Wang X., "Green synthesis of graphene oxide sheets decorated by silver nanoprisms and their anti-bacterial properties", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 105, pp. 1181-1186, (2011).

21. Taheri Najafabadi A., Gyenge E., "High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)-acetonitrile electrolyte with low IL content", *Carbon*, Vol. 71, pp. 58-69, (2014).
22. Zhang Y., Wang S., Li L., Zhang K., Qiu J., Davis M., Hope-Weeks L.J., "Tuning electrical conductivity and surface area of chemically-exfoliated graphene through nanocrystal functionalization", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 135, pp. 1057-1063, (2012).
23. Zhou M., Tang J., Cheng Q., Xu G., Cui P., Qin L.-C., "Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode", *Chemical Physics Letters*, Vol. 572, pp. 61-65, (2013).
24. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S., "Graphene and Graphene Oxide Synthesis, Properties, and Applications", *Advanced Materials*, Vol. 22, pp. 3906-3924, (2010).
25. Bykkam S., Thunugunta T., "Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and Its Antimicrobial Activity Against *Klebsiella* and *Staphylococcus*", *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, Vol. 4, pp. 142-146, (2013).
26. Parvez K., Li R., Puniredd S.R., Hernandez Y., Hinkel F., Wang S., "Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics", *ACS Nano*, Vol. 7, pp. 3598-3606, (2013).
27. Morales G.M., Schifani P., Ellis G., Ballesteros C., Martinez G., Barbero C.S., Salavagione H.J., "High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite", *Carbon*, Vol. 49, pp. 2809-2816, (2011).
28. Alanyalioglu M., Segura J., Oro Sole J., Casan Pastor N., "The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes", *Carbon*, Vol. 50, pp. 142-152, (2012).
29. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, Vol. 45, pp. 1558-1565, (2007).
30. Du W., Jiang X., Zhu L., "From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and fewlayered pristine graphene", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, pp. 10592-10606, (2013).
31. Notley S.M., "Highly Concentrated Aqueous Suspensions of Graphene through Ultrasonic Exfoliation with Continuous Surfactant Addition", *Langmuir*, Vol. 28, pp. 14110-14113, (2012).
32. Li D., Li H., Fu Y., Zhang J., Li W., Han Y., Wang L., "Critical Micelle Concentrations of Cetyltrimethylammonium Chloride and Their Influence on the Periodic Structure of Mesoporous Silica", *Colloid Journal*, Vol. 70, pp. 747-752, (2008).

33. Vadukumpully S., Paul J., Valiyaveetil S., "Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes", *Carbon*, Vol. 47, pp. 3288-3294, (2009).
34. Cruz-Silva R., Morelos-Gomez A., Kim H.-I., Jang H.-K., Tristan F., "Super-stretchable Graphene Oxide Macroscopic Fibers with Outstanding Knotability Fabricated by Dry Film Scrolling", *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 5959-5967, (2014).
35. Dimiev A. M., Tour J.M., "Mechanism of Graphene Oxide Formation", *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 3060-3068, (2014).

اثر آستمپرینگ دما پایین بر ساختار، خواص مکانیکی و سایش فولاد AISI 52100*

مهرداد نوربخش^(۱) مجید طاووسی^(۲) سید رحمان حسینی^(۳)

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی اثر دما و زمان فرایند آستمپرینگ بر خواص ساختاری و مکانیکی فولاد AISI 52100 می باشد. در این راستا در نمونه‌ها آستنیت شده و سپس عملیات آستمپرینگ در شرایط مختلف دنبال شد. بررسی‌های فازی، ساختاری و مکانیکی توسط پراش سنج پرتو ایکس، میکروسکپ الکترونی روبشی، آزمون کشش و سایش انجام شد. نتایج نشان داد که در دمای آستمپرینگ بالاتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، استحکام و درصد ازدیاد طول به ترتیب به بیش از ۲۰۰۰ مگاپاسکال و ۷ درصد می‌رسد. استحکام و انعطاف‌پذیری با افزایش دما به ترتیب به حدود ۱۸۰۸ مگاپاسکال و ۳ درصد کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی فولاد نانو ساختار، بینیت، AISI 52100، آستمپرینگ کنترل شده، استحاله هم‌دما.

The Effect of Low Temperature Austempering on Microstructure, Mechanical and Wear Properties of AISI 52100 Steel

M. Nourbakhsh M. Tavoosi S. R. Hosseini

Abstract

The goal of this study was to develop nano/ultrafine bainitic microstructure in AISI 52100 steel. For this purpose, the specimens were austenitized, followed by austempering treatment at different temperatures and times. Austempered samples were characterized using field emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction and tension and wear tests. The results showed, at austempering temperature up to 250°C, the strength and ductility reached 2000 MPa and 7%, respectively. By further increasing the austempering temperature, the strength and ductility were simultaneously reduced (to about 1808MPa and 3%).

Keywords Nanostructured Steel, Bainite, AISI 52100, Controlled Austempering, Isothermal Transformation.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۷/۱۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۱۰/۱۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.

Email: m.tavoosi@ma.mut.ac.ir

(۳) استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.

مقدمه

حداکثر استحکام کششی قابل دستیابی در آلیاژهای آهنی با استفاده از روش‌های متداول استحکام بخشی از قبیل تشکیل محلول جامد، کارسختی و ایجاد ریزساختار مارتنزیتی در حدود ۱۷۰۰ مگاپاسکال است [1-3] به منظور دستیابی به مقادیر استحکام کششی بیشتر، لازم است از روش‌های جدید و سازوکارهای نوین استفاده شود. به عنوان یکی از این سازوکارها می‌توان به ایجاد ساختار نانو اشاره کرد. با ریزکردن ساختار تا ابعاد نانو می‌توان استحکام کششی را بدون تاثیر قابل توجه بر چقرمگی، تا حدود ۲۵۰۰ مگاپاسکال افزایش داد [4].

تا کنون روش‌های مختلفی همچون تغییر شکل مومسان شدید (SPD)، عملیات حرارتی-مکانیکی، نورد تبریدی و نوردتجمعی برای کاهش اندازه دانه‌های کریستالی فولادها و حصول اندازه دانه‌های نانومتری ارائه شده است. نکته قابل توجه در مورد تمامی این روش‌ها هزینه بالا و نیاز به فرایندهای تکمیلی می‌باشد که استفاده از آن‌ها را برای کاربردهای صنعتی محدود نموده است [5]. با توجه به این موارد، در حال حاضر نسل جدیدی از فولادها تحت عنوان فولادهای نانوساختار بینیتی/سوپر بینیتی در حال گسترش است.

فولادهای نانوساختار بینیتی، با انجام یک استحاله آستمپرینگ در دماهای پایین و در زمان طولانی به دست می‌آید. میکروساختار حاصل از این استحاله، نمونه‌ای جدیدی از میکروساختار بوده و شامل ساختار لایه‌ای از فریت بینیتی و آستنیت غنی از کربن می‌باشد. به دلیل انجام استحاله آستمپرینگ در دماهای پایین (کمی بالاتر از دمای شروع مارتنزیت (Ms)) قابلیت نفوذ کربن پایین بوده و به همین دلیل ضخامت صفحات فریت بینیتی و آستنیت لایه‌ای بسیار کم خواهد بود. خواص مکانیکی فولادهای نانوساختار بینیتی به‌طور قابل توجهی متأثر از ضخامت صفحات فریت بینیتی و آستنیت لایه‌ای است [6,4-8]. با در نظر گرفتن ضخامت واقعی لایه‌ها به صورت t ، تقاطع خطی میانگین دو برابر ضخامت لایه‌ای

($\bar{L} = 2t$) بوده و استحکام کششی معادل $\Delta\sigma = 115(\bar{L})^{-1}$

خواهد بود [8]. با توجه به این رابطه با کاهش ضخامت صفحات فریت بینیتی و آستنیتی، استحکام به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. شایان ذکر است که این کار با انجام فرایند در دماهای پایین و کنترل ترکیب شیمیایی فولاد امکان‌پذیر است. در این رابطه بادیشیا با انجام استحاله هم‌دما در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در مورد فولادی با ترکیب شیمیایی Fe-0.79C-1.56Si-1.98Mn-0.24Mo-1.01Cr-1.51Co-1.01Al به استحکام کششی در حدود ۲۵۰۰ مگاپاسکال دست یافت [۶]. تیموخینا و همکاران نیز ریزساختار فولاد نانوساختار بینیتی را در فولادی با ترکیب شیمیایی Fe-0.79C-1.98Mn-1.51Si-0.98Cr-0.24Mo-1.06Al-1.58Co (wt.%) بررسی کردند [9]. استحکام کششی و تسلیم نمونه‌های حاصل در شرایط استحاله هم‌دما در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ روز، به ترتیب در حدود ۲۲۰۰ و ۱۹۰۰ مگاپاسکال برآورد شد. چقرمگی شکست قابل ملاحظه، تنش‌های پسماند ناچیز، یکنواختی خواص در مقاطع بزرگ و عدم نیاز به فرایندهای تکمیلی تولید از دیگر مزایای این نوع فولادها است [6-8].

به طور کلی فولادهایی برای انجام استحاله هم‌دما مناسب هستند که از سه شرط زیر برخوردار باشند [6,7]:
۱. دمای پایین تشکیل مارتنزیت: به دلیل انجام استحاله در دمای پایین، لازم است دمای تشکیل مارتنزیت پایین باشد تا استحاله تشکیل بینیت بدون شکل‌گیری فاز مارتنزیت، دنبال شود.

۲. حضور درصد بالایی از عناصر تشویق‌کننده تشکیل بینیت: به دلیل انجام استحاله در دمای پایین، زمان فرایند معمولاً بسیار طولانی است. در این راستا توصیه می‌شود در طراحی فولاد از عناصری هم‌چون آلومینیوم و کبالت برای سرعت بخشیدن به استحاله و کوتاه کردن زمان فرایند بهره گرفته شود.

۳. حضور درصد مناسبی از عناصر پایدارکننده آستنیت: با توجه به این‌که ساختار نهایی فولادهای حاصل به

درجه سانتی گراد در زمان‌های مختلف انجام شد. استحاله هم‌دما در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در حمام روغن آبکار گرم ۶۸ ساخت شرکت بهران با دمای دود ۲۹۵ درجه سانتی‌گراد و استحاله هم‌دما در دماهای ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در حمام نمک حاوی نیترات پتاسیم و نیترات سدیم به‌ترتیب با مقادیر ۵۵ و ۴۵ درصد وزنی انجام شد. بررسی‌های فازی نمونه‌های حاصل توسط پراش سنج پرتوایکس مدل PW3710 ساخت شرکت فیلیپس، بررسی‌های ساختاری و مورفولوژیکی توسط میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN-XMU ساخت شرکت وگا آلمان با ولتاژ ۱۵ کیلوولت انجام شد. آزمون کشش توسط دستگاه کشش آملر مدل FM2750 ساخت شرکت ولپرت آلمان در نرخ کرنش ۰/۵ میلی‌متر بر دقیقه و طبق استاندارد انجمن آزمون و مواد آمریکا شماره E8 انجام شد. شایان ذکر است که تعداد تکرار آزمون کشش برای هر نمونه دو مرتبه در نظر گرفته شد. البته به دلیل مشاهدی خطا، در مورد برخی از نمونه‌ها این آزمون تا سه بار نیز تکرار شد. آزمون سختی سنجی نیز با استفاده از دستگاه سختی سنج EMCOTEST مدل M4u-250، تحت بار ۳۰ کیلوگرم و با استفاده از فرورونده ویکرز انجام شد. در این مورد نیز ۵ آزمون در مورد هر نمونه انجام و مقدار متوسط سختی گزارش شد. جهت انجام آزمون سایش، از دستگاه سایش از نوع پین روی صفحه (موجود در آزمایشگاه تریبولوژی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان)، در شرایط سایش خشک استفاده شد. تمامی آزمون‌ها در دمای محیط با رطوبت نسبی ۲۰ تا ۳۰ درصد و با سرعت صفحه برابر با ۱۰ سانتی‌متر بر ثانیه انجام شد. به‌منظور تعیین میزان کاهش جرم، از ترازویی با دقت 10^{-4} گرم استفاده شد. از پین فولادی AISI 52100 با سختی ۸۰۰ ویکرز، قطر ۵ و شعاع نوک ۲/۶ میلی‌متر استفاده شد. لازم به ذکر است که آزمون سایش بر روی هر نمونه سه بار تکرار شد. محدوده نیروی اعمالی توسط آزمون باریذیری دینامیک نیز برابر با ۵ نیوتن تعیین شد.

صورت صفحات فریت بینیتی و آستنیت غنی از کربن می‌باشد، لازم است آستنیت حاصل توسط مقادیر کافی از عناصری همچون منگنز و سیلیسیم پایدار شوند.

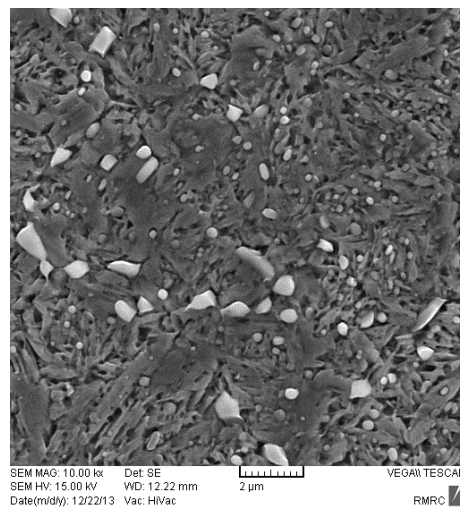
با توجه به نکات مورد بحث، برای دستیابی به یک فولاد نانو ساختار بینیتی، لازم است تا ترکیب فولاد به درستی طراحی و ساخته شود که این موضوع مستلزم صرف وقت و هزینه بالایی است. در این رابطه در این پژوهش تلاش گردید تا انجام استحاله یاد شده در مورد فولاد AISI 52100 که تحت عنوان فولاد بربرینگ شناخته می‌شود، دنبال گردد. با وجودی که تحقیقات متعددی در زمینه بهبود خواص مکانیکی این فولاد با استفاده از فرایند آستمپرینگ وجود دارد [10-14]، زمان و دمای بهینه فرایند آستمپرینگ به منظور حصول ساختار نانو بینیتی/سوپر بینیتی به درستی تعیین نشده است. این فولاد دارای درصد بالایی کربن و کروم بوده و فاقد عناصر آلیاژی مورد اشاره است. تحقیق در مورد این فولاد می‌تواند زمینه را برای شناخت دقیق‌تر استحاله‌ی آستمپرینگ و چگونگی تحولات ساختاری در حین تشکیل بینیت فراهم آورد. در این رابطه فرایند آستمپرینگ در دماها و زمان‌های مختلفی دنبال شد و خواص فازی، ساختاری، مکانیکی و سایشی نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

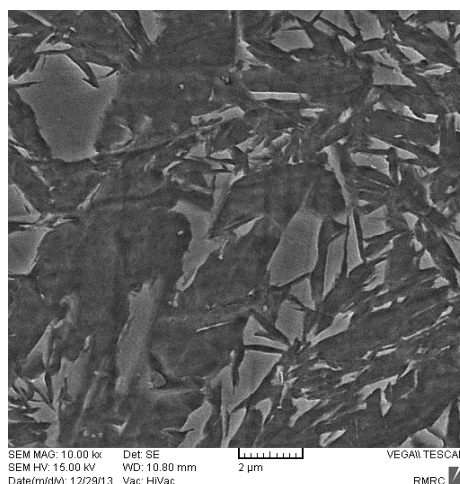
فولاد AISI 52100 به‌صورت میل‌گرد ریختگی و فورج شده به قطر ۲۲ میلی‌متر تهیه و نمونه‌سازی در مورد آن‌ها صورت گرفت. به منظور تعیین دما و زمان بهینه آستنیت کردن، نمونه‌های حاصل در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های ۳۰ و ۶۰ دقیقه آستنیت شده و سپس در آب سرد سریع سردی گردید. پس از انجام این کار، نمونه‌ها در دما و زمان بهینه حاصل، آستنیت شده و به‌سرعت وارد حمام آستمپرینگ شدند. استحاله هم‌دما در دماهای ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰

تشکیل بینیت در این فولاد، در ابتدا لازم است تا تمامی کاربیدهای موجود تجزیه شده و عناصر آلیاژی در ساختار انحلال یابند. در این راستا، نمونه‌هایی از فولاد مورد بررسی در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های ۳۰ و ۶۰ دقیقه آستنیته شده و سپس در آب سریع سردی گردید. بررسی‌های ساختاری صورت گرفته در مورد این فولاد نشان داد که با انجام فرایند آستنیته کردن در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه، تمامی کاربیدهای موجود تجزیه شده و عناصر تشکیل دهنده‌ی آن‌ها در ساختار توزیع می‌شود (شکل ۱-ب). در واقع انجام فرایند آستنیته کردن در دماهای کمتر و زمان‌های کوتاه‌تر قادر به انحلال کامل رسوبات نمی‌باشد. در این ارتباط متوسط اندازه دانه‌های آستنیت در حدود 20 ± 4 میکرومتر و دمای تشکیل بینیت و مارتنزیت به ترتیب در حدود ۳۱۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد برآورد شد. شایان ذکر است که برآورد دمای تشکیل بینیت و مارتنزیت با فرض انحلال کامل عناصر در زمینه، بر مبنای ترکیب شیمیایی و استفاده از روابط مربوطه انجام شده است [3]. با توجه به این نتایج، محدوده دمایی ۱۵۰ الی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای دنبال نمودن فرایند آستمپرینگ در مورد فولاد مورد بررسی، مناسب تشخیص داده شد. در ادامه تلاش می‌گردد تا نتایج حاصل به صورت جزئی مورد تحلیل قرار گیرد.

جدول (۱)، مقادیر سختی، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول مربوط به نمونه‌های آستمپر شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان استحاله آستمپرینگ، به تدریج از مقدار سختی نمونه کاسته می‌شود. کاهش سختی با گذشت زمان، نشان دهنده انجام استحاله هم‌دما و تبدیل مقداری از آستنیت به بینیت می‌باشد. با وجودی که سختی با گذشت زمان کاهش می‌یابد، استحکام کششی نمونه‌ها با افزایش زمان از ۹۶ به ۲۸۸ ساعت از حدود ۷۱۷ مگاپاسکال به حدود ۱۳۸۴ مگاپاسکال افزایش نشان می‌دهد. افزایش استحکام



(الف)



(ب)

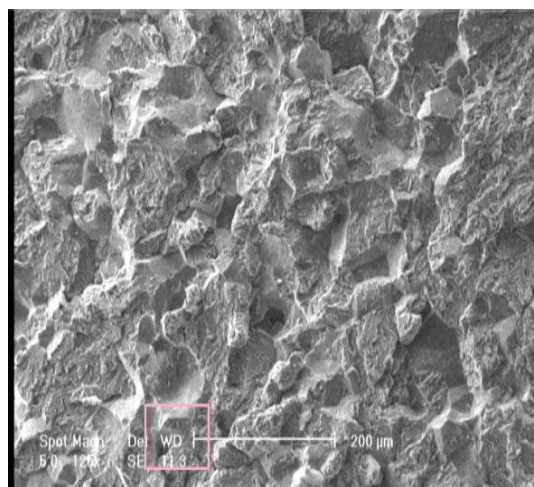
شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از فولاد AISI 52100 (الف) نمونه خام و (ب) پس از انجام آستنیته کردن در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه و سرد کردن سریع در آب

نتایج و بحث

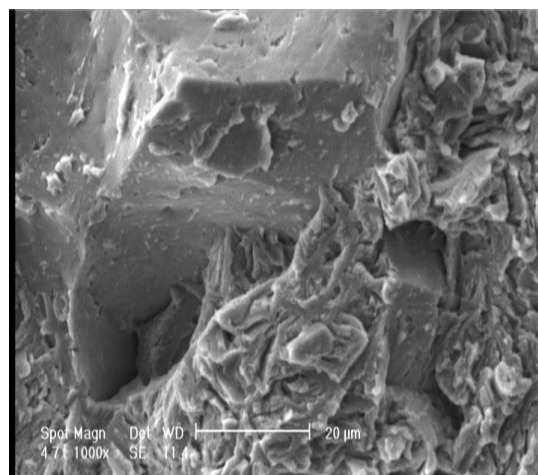
ساختار نمونه خام فولاد AISI 52100 مورد استفاده در این پژوهش در شکل (۱-الف) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ساختار این فولاد متشکل از درصد بالایی کاربید کروم می‌باشد. بدین معنی که عناصر کربن و کروم موجود از ترکیب آلیاژ خارج شده و تشکیل کاربید داده‌اند. به منظور بررسی دقیق استحاله

نمونه‌ی آستمپر شده در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲۸۸ ساعت در شکل (۲) ارائه شده است. در شکل (۲-ب) سطوح جدایش مشاهده می‌شوند که دلیل اصلی ایجاد این جدایش می‌تواند وجود تیغه‌های مارتنزیت، تمرکز تنش در محل این تیغه‌ها و مرز دانه‌های آستنیت اولیه باشد. در واقع این تصاویر نیز تایید کننده‌ی انجام شکست نمونه‌ی مورد بررسی به صورت ترد است.

نمونه با افزایش زمان عملیات آستمپرینگ تنها می‌تواند به کاهش تنش‌های پسماند ناشی از تشکیل تیغه‌های سخت مارتنزیت که موجب ترد و شکننده بودن ساختار می‌شود، نسبت داد. نکته دیگر قابل ذکر، درصد ازدیاد طول نزدیک به صفر نمونه‌هاست. این موضوع نشان از شکست ترد نمونه‌های آستمپر شده در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد دارد. در این ارتباط تصاویر سطح شکست



(الف)



(ب)

شکل ۲ تصاویر سطح شکست مربوط به نمونه‌ی آستمپر شده در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲۸۸ ساعت در دو بزرگنمایی مختلف

جدول ۱ سختی، استحکام و درصد ازدیاد طول نمونه آستمپر شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد در زمان‌های مختلف

زمان (ساعت)						
۲۸۸	۱۹۲	۹۶	۴۸	۲۴	صفر	
۴۸۰±۵	۴۹۵±۲	۵۰۵±۱۰	۵۳۲±۳	۵۴۰±۷	۵۷۰±۵	سختی (ویکرز)
۱۳۸۴±۱۵	۱۳۵۸±۲۵	۷۱۷±۲۰	-	-	-	استحکام (مگاپاسکال)
صفر	صفر	صفر	-	-	-	ازدیاد طول نسبی (درصد)

قابل توجهی از آستنیت در ساختار حضور دارد. در واقع آستنیت بلوکی بسیار ناپایدار بوده و تحت اعمال تنش سریعاً به مارتنزیت استحاله می‌یابد. تشکیل مارتنزیت تمپر نشده در نمونه‌های حاصل، دلیل اصلی عدم انعطاف‌پذیری نمونه‌های مورد بررسی است. نکته دیگر قابل توجه در جدول (۲)، تغییرات ناچیز درصد آستنیت باقیمانده با افزایش زمان آستمپرینگ از حدود ۲۴ ساعت است. این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش درصد کربن آستنیت، پایداری این فاز افزایش یافته و انجام استحاله در این دما به شدت زمان‌بر است. در این راستا تلاش شد تا انجام فرایند در دماهای بالاتر دنبال شود. مقادیر سختی، استحکام و درصد ازدیاد طول مربوط به نمونه‌های فولادی پس از انجام آستمپرینگ در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف در جدول (۳) ارائه شده است. با مقایسه مقادیر موجود در این جدول با مقادیر ارائه شده در جدول (۱)، به خوبی مشخص است که افزایش درصد بینیت تشکیل شده در ساختار، منجر به کاهش سختی نمونه شده است. مشابه قبل در این مورد نیز با افزایش زمان آستمپرینگ، استحکام افزایش یافته ولی انعطاف‌پذیری نمونه همچنان ناچیز است. در واقع در این مورد نیز شکست تمامی نمونه‌ها به صورت ترد صورت گرفته است. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه آستمپر شده در این دما به مدت زمان ۱۹۶ ساعت (شکل ۵)، گواه بر این ادعا است. اگر چه طبق شکل (۵-ب) در برخی مناطق، نواحی دی‌مپلی شکل مشاهده می‌شود، ولی سطوح جدایش کاملاً مشخص هستند. در مجموع تردی شکست این نمونه نسبت به حالت استحاله هم‌دما در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد کم‌تر است.

در راستای تحلیل ساختاری و فازی نمونه‌های مورد بررسی، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به این نمونه پس از انجام آستمپرینگ در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۸۸ ساعت به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختار نمونه‌ی مورد بحث شامل فازهای مارتنزیت، آستنیت باقیمانده و فریت بینیتی می‌باشد. بدین معنی که با انجام عملیات حرارتی هم‌دما در مورد نمونه مورد بحث به مدت زمان ۲۸۸ ساعت، به تدریج استحاله تشکیل بینیت دنبال شده، اما در این مدت کامل نشده است. آستنیت باقیمانده در این ساختار دارای دو مورفولوژی مختلف شامل آستنیت باقیمانده بلوکی و آستنیت باقیمانده لایه‌ای می‌باشد. آستنیت باقیمانده لایه‌ای یکی از مشخصه‌های مربوط به فولادهای نانو ساختار بینیتی است و حضور آن باعث افزایش انعطاف‌پذیری ساختارهای حاصل می‌شود. این در حالی است که حضور آستنیت بلوکی که به دلیل تشکیل بینیت حاوی درصد قابل توجهی کربن است، انعطاف‌پذیری را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. در این رابطه درصد آستنیت باقیمانده به همراه درصد کربن آستنیت باقیمانده در جدول (۲) ارائه شده است. شایان ذکر است که درصد آستنیت باقیمانده و همچنین درصد کربن آستنیت بر مبنای الگوی پراش پرتو ایکس و بر اساس روش استاندارد داخلی و محاسبه پارامتر شبکه انجام شد [15] (حداکثر میزان خطای محاسبات در این مورد ۵ درصد برآورد شد). همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آستمپرینگ از مقدار آستنیت باقیمانده کاسته و بر درصد کربن آن افزوده شده است. البته پس از گذشت ۲۸۸ ساعت از زمان عملیات باز هم درصد



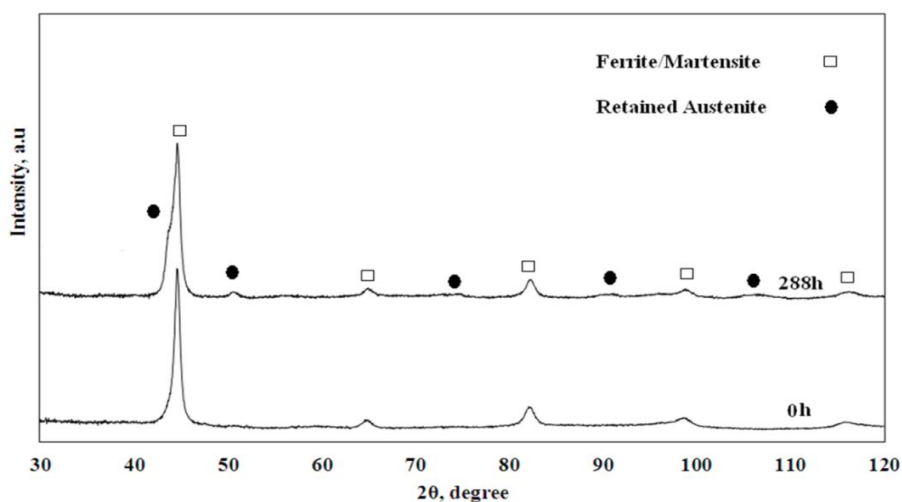
(ب)

(الف)

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه آستمپر شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۸۸ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف

جدول ۲ درصد حجمی آستنیت باقیمانده و درصد کربن این فاز در مورد نمونه‌های آستمپر شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان‌های مختلف (میزان خطای محاسبات در هر مورد در حدود ۵ درصد می‌باشد)

زمان آستمپرینگ (ساعت)					
۲۸۸	۹۶	۲۴	۱	صفر	
۳۶/۴	۳۷	۳۷/۸	۴۲/۲	صفر	درصد حجمی آستنیت باقیمانده
۱/۸۷	۱/۸۴	۱/۸۳	۱/۶	-	درصد کربن آستنیت باقیمانده

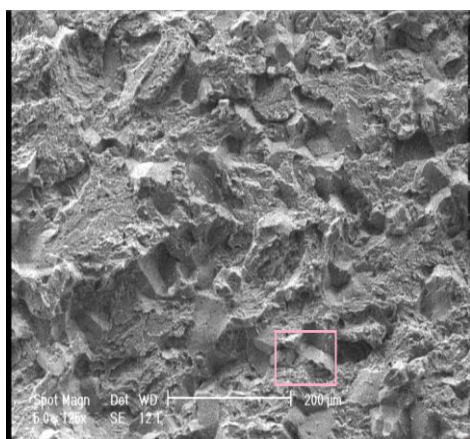


شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه آستمپر شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت صفر و ۲۸۸ ساعت

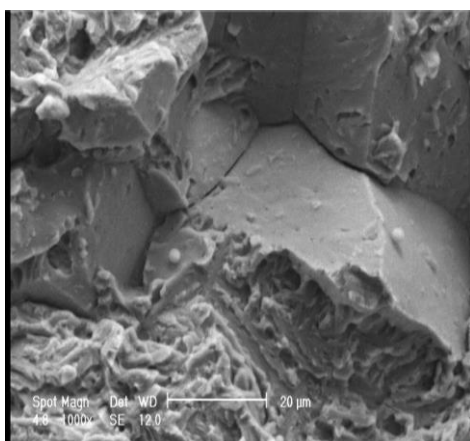
جدول ۳ سختی، استحکام و درصد ازدیاد طول نمونه آستمپر شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد در زمان‌های مختلف

زمان (ساعت)						
۱۹۲	۱۴۴	۹۶	۴۸	۲۴	صفر	
۴۵۰±۵	۴۶۲±۳	۴۸۳±۲	۵۰۵±۱۵	۵۳۰±۳	۵۷۰±۵	سختی (ویکرز)
۱۷۷۱±۱۰	۱۱۵۳±۲۵	۸۶۸±۲۰	۵۶۴±۳۵	-	-	استحکام (مگاپاسکال)
صفر	صفر	صفر	صفر	-	-	ازدیاد طول نسبی (درصد)

درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ روز گزارش نمودند [9]. وجود عنصر کبالت و هم‌چنین کربن در حدود ۰/۸ درصد وزنی، باعث دستیابی به استحکام بالا شده است.



(الف)



(ب)

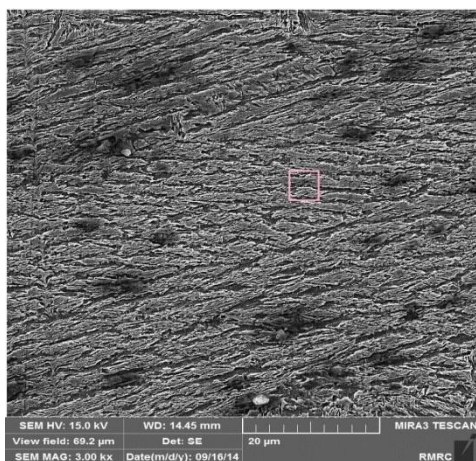
شکل ۵ تصاویر سطح شکست مربوط به نمونه آستمپر شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۸۸ ساعت در دو بزرگنمایی مختلف

در این مورد نیز مطالعات ساختاری و فازی مربوط به نمونه آستمپر شده به مدت ۱۹۶ ساعت انجام شد. شکل‌های (۶) و (۷) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی و الگوی پراش پرتوایکس مربوط به این نمونه را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، ساختار این نمونه نیز مشابه نمونه قبل شامل فریت بینیتی به همراه آستنیت باقیمانده است. البته درصد آستنیت باقیمانده در این نمونه بسیار کم‌تر از نمونه‌های آستمپر شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در هر حال حضور آستنیت باقیمانده بلوکی شکل در این نمونه نیز دلیل اصلی انعطاف‌پذیری ناچیز ساختارهای حاصل بوده و نشان از کامل نشدن استحاله در این شرایط دارد. اگرچه با ادامه فرایند آستمپرینگ در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، احتمال انجام واکنش به صورت کامل وجود دارد، به دلیل کند بودن انجام استحاله در این دما، تلاش شد تا فرایند در دمای بالاتری دنبال شود. در این رابطه گزارشات توسط محققین مختلف ارائه شده که همگی نشان از انجام کامل استحاله تشکیل بینیت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های طولانی دارد. به عنوان نمونه داس و همکاران [16] در طراحی فولادهای نانوبینیتی با استحکام بالا، با استحاله هم‌دما در ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۷ روز موفق به حصول استحکام کششی ۱۳۸۵ مگاپاسکال و درصد ازدیاد طول ۲۰ درصد شدند. البته استحکام پایین این فولاد به درصد کربن پایین آن مربوط می‌باشد. تیموخینا و همکاران نیز استحکام کششی در حدود ۲۱۵۰ الی ۲۲۵۰ مگاپاسکال و استحکام تسلیم در حدود ۱۸۵۰ الی ۱۹۵۰ مگاپاسکال را پس از آستمپرینگ ترکیب 0.79 C-1.5 Si-1.98 Mn-0.98 Cr-0.24 Mo-1.06 Al-1.58 Co (wt.%) در دمای ۲۰۰

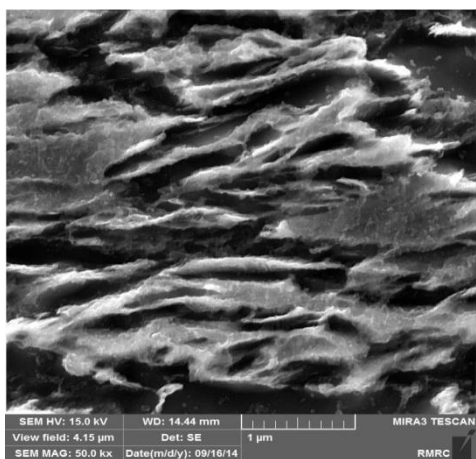
جدول ۴: سختی، استحکام و درصد ازدیاد طول نمونه آستمپر شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد در زمانهای مختلف

زمان (ساعت)						
۹۶	۷۲	۴۸	۲۴	۱	صفر	
۴۲۰ ± ۷	۴۲۵ ± ۵	۴۴۵ ± ۷	۴۹۰ ± ۱۱	۵۲۰ ± ۵	۵۷۰ ± ۵	سختی (ویکرز)
۲۰۲ ± ۳۰	-	۲۰۰۶ ± ۱۵	۱۵۸۸ ± ۴۰	۵۷۶ ± ۳۵	-	استحکام (مگاپاسکال)
$۷/۲۵ \pm ۰/۷$	-	$۴/۲ \pm ۰/۳$	صفر	-	-	ازدیاد طول نسبی (درصد)

دیمپل‌ها مشخصه شکست نرم است و نشان می‌دهد که نوع شکست پس از انجام استحاله هم‌دما در ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۹۶ ساعت، نرم بوده است.



(الف)



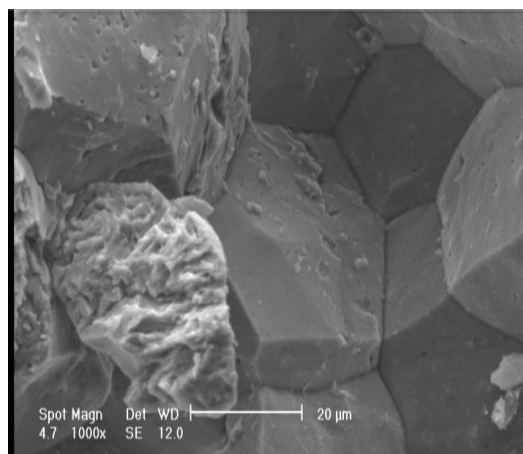
(ب)

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه آستمپر شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۹۶ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف

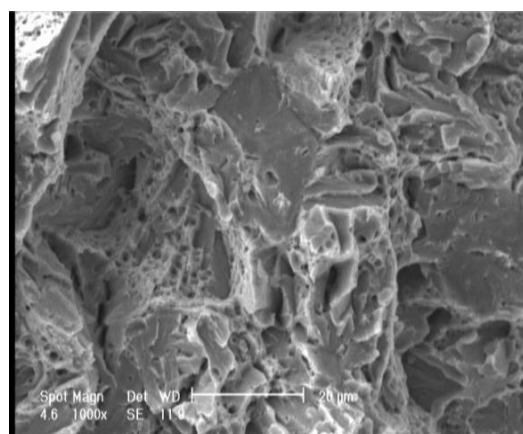
مقادیر سختی، استحکام و درصد ازدیاد طول مربوط به نمونه‌های فولادی پس از انجام آستمپرینگ در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان‌های مختلف در جدول (۳) ارائه شده است. با مقایسه مقادیر موجود در این جدول با مقادیر ارائه شده در جدول (۱)، به خوبی مشخص است که افزایش درصد بینیت تشکیل شده در ساختار، منجر به کاهش سختی نمونه شده است. مشابه قبل در این مورد نیز با افزایش زمان آستمپرینگ، استحکام افزایش یافته ولی انعطاف‌پذیری نمونه همچنان ناچیز است. در واقع در این مورد نیز شکست تمامی نمونه‌ها به صورت ترد صورت گرفته است. تصاویر میکروسکوپی مشابه نمونه‌های قبل، خواص مکانیکی مربوط به نمونه آستمپر شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان‌های مختلف در جدول (۴) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در استحاله هم‌دما به مدت یک و ۲۴ ساعت مشابه نمونه‌های آستمپر شده در دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد انعطاف‌پذیری نزدیک صفر است و شکست در ناحیه کشسان رخ داده است (شکل ۸-الف). این مسأله بیانگر حضور درصد بالای آستنیت باقیمانده بلوکی و مارتنزیت در ساختار است. با افزایش زمان آستمپرینگ به ۴۸ ساعت، نمودار تنش- کرنش وارد ناحیه تغییر شکل پلاستیک شده، استحکام به حدود ۲۰۰۶ مگاپاسکال و ازدیاد طول نسبی به حدود $۴/۲$ درصد می‌رسد. با افزایش بیشتر زمان نگهداری در این دما تا ۹۶ ساعت، استحکام و ازدیاد طول نسبی افزایش بیشتری یافته و به ترتیب به حدود ۲۰۲۴ مگاپاسکال و $۷/۲۵$ درصد می‌رسد. همان‌گونه که در شکل (۸-ب) مشاهده می‌شود درصد بالایی نواحی دیمپلی شکل در سطح مقطع این نمونه ظاهر شده است. در واقع حضور

ساختار لایه‌ای متشکل از فریت بینیتی و آستنیت باقیمانده که مشخصه اصلی ساختارهای نانوبینیتی است، شکل گرفته است. با توجه به حضور لایه‌های آستنیت در میان صفحات بینیت در شکل‌های میکروسکوپی و عدم حضور پیک‌های این فاز در الگوهای پراش، به نظر می‌رسد که پیک‌های مربوط به آستنیت در نمونه‌های قبل تنها مربوط به آستنیت بلوکی باشد. در هر حال، حذف آستنیت بلوکی و ایجاد ساختار لایه‌ای از آستنیت و فریت بینیتی، دلیل اصلی افزایش انعطاف‌پذیری نمونه‌ها تحت این شرایط بوده است. لایه‌های آستنیت غنی از کربن برخلاف آستنیت بلوکی مانع رشد ترک می‌شوند. همچنین این لایه‌ها صفحات فریت را مانند سوزن‌هایی در زمینه نگه می‌دارند. در هر حال ضخامت کم صفحات فریت بینیتی نیز از دیگر دلایل استحکام قابل توجه نمونه‌های مورد بررسی است [6-8].

شایان ذکر است که نتایج حاصل در مورد این فولاد، با نتایج حاصل از نمونه‌های فولادی طراحی شده توسط محققین مختلف قابل رقابت است. به عنوان نمونه ماتئو و همکاران به منظور بررسی رفتار فولاد نانو ساختار بینیتی با ۳ درصد سیلیسیم، استحاله هم‌دما را در دو دمای ۲۲۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام دادند [7]. آن‌ها برای دو دمای ۲۲۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب استحکام کششی ۲۲۸۷ و ۲۰۶۷ مگاپاسکال و درصد ازدیاد طول ۴/۷ و ۳/۲۱ را گزارش دادند. با وجودی که فولاد AISI 52100 در مقایسه با این کار تحقیقاتی دارای عناصر آلیاژی محدودی می‌باشد، خواص مکانیکی حاصل و به خصوص انعطاف‌پذیری قابل رقابت با آن است. این نکته می‌تواند نویدبخش امکان استفاده از این فولاد تجاری به جای گروه‌های فولادی جدید با طراحی خاص باشد. البته در مورد فولاد AISI 52100 نیز تلاش‌هایی در جهت شکل‌گیری ساختارهای بینیتی صورت گرفته است. به عنوان مثال چاکرورتی و همکاران فرایند آستمپرینگ را به منظور دستیابی به خواص مکانیکی مناسب‌تر در مورد این فولاد دنبال نمودند [13]. این محققین دما و زمان



(الف)



(ب)

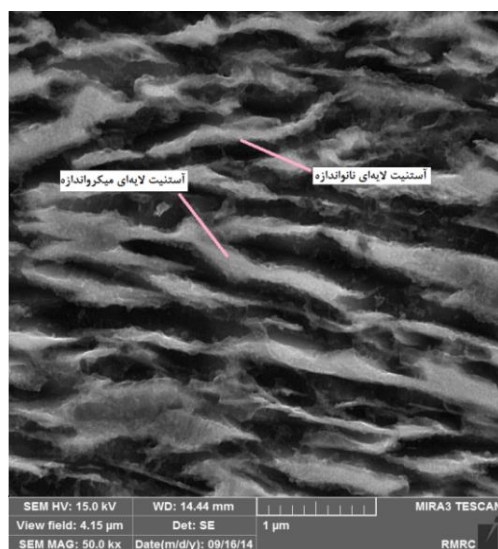
شکل ۸ تصاویر سطح شکست مربوط به نمونه آستمپر شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت (الف) ۲۴ ساعت و (ب) ۹۶ ساعت

در راستای تحلیل دقیق این موضوع و علت اصلی افزایش استحکام و درصد ازدیاد طول نسبی در مورد نمونه‌ی آستمپر شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی به همراه الگوی پراش پرتوایکس مربوط به نمونه آستمپر شده به مدت ۹۶ ساعت به ترتیب در شکل‌های (۹) و (۱۰) ارائه شده است. در مقایسه این نمونه با نمونه‌های آستمپر شده در دماهای پایین‌تر به خوبی مشخص است که در الگوی پراش این نمونه نشانی از حضور فاز آستنیت وجود ندارد. بدین معنی که به نظر می‌رسد استحاله تشکیل بینیت در این شرایط به پایان رسیده باشد. با مشاهده تصاویر میکروساختاری مربوط به این نمونه، به خوبی

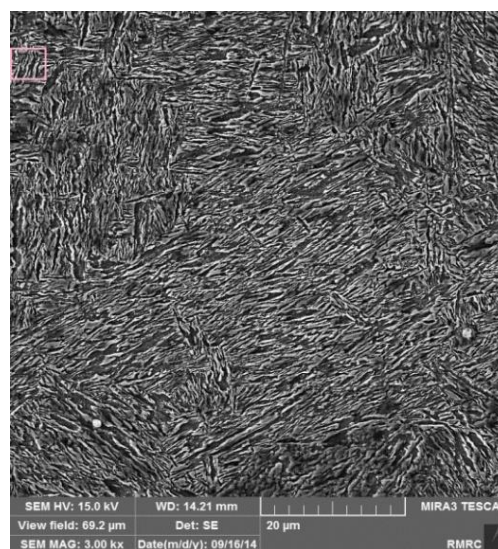
و میزان ازدیاد طول به ترتیب به حدود ۶/۳۵ و ۵ درصد رسیده است. در واقع کاهش استحکام کششی با افزایش دمای آستمپرینگ، به تغییر ریخت بینیت و عدم وجود ساختار لایه‌ای بینیت در این حالت مرتبط می‌باشد (شکل ۱۱). این نتایج در تطابق با کار آویشن و همکاران قرار دارد. این محققین نیز نشان دادند که با افزایش دمای استحاله هم‌دما از ۲۰۰ به ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، چقرمگی شکست افزایش و مجدداً در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد [17]. در این کار تحقیقاتی نیز تغییر ریخت بینیت علت اصلی کاهش انعطاف‌پذیری و استحکام معرفی شده است. در همین رابطه، شرما [18] نیز با انجام استحاله هم‌دما در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد در مورد فولادی با ترکیب شیمیایی Fe-0.47C-1.22Si-0.01Mn-0.04Ni-0.01Mo-0.7Cr-0.01S-0.01Al-0.01P به استحکام کششی نسبتاً پایین ۱۵۵۰ مگاپاسکال دست یافت.

بهینه‌ی آستمپرینگ در مورد این فولاد را به ترتیب ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد و ۳۰ دقیقه گزارش نمودند. انجام فرایند در شرایط یاد شده منجر به حصول ریزساختار دوتایی مارتنزیت و بینیت با سختی ۶۲ راکولسی و استحکام کششی ۲۲۵۰ مگاپاسکال گردید. ریزساختار مورد نظر این محقق مارتنزیتی-بینیتی بوده که از استحکام و سختی بالاتری در مقایسه با نمونه بینیتی حاصل از این پژوهش است. البته شایان ذکر است که انعطاف‌پذیری حاصل از نمونه‌ی مورد بررسی توسط این محققین به مراتب کم‌تر از فولاد نانوبینیتی حاصل بوده است.

در راستای تکمیل مباحث مطرح، خواص مکانیکی نمونه‌های فولادی آستمپر شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف در جدول (۵) ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش دمای آستمپرینگ، مقادیر استحکام کششی در دو زمان ۲۴ و ۴۸ ساعت به ترتیب به حدود ۱۷۵۶ و ۱۷۳۹ مگاپاسکال

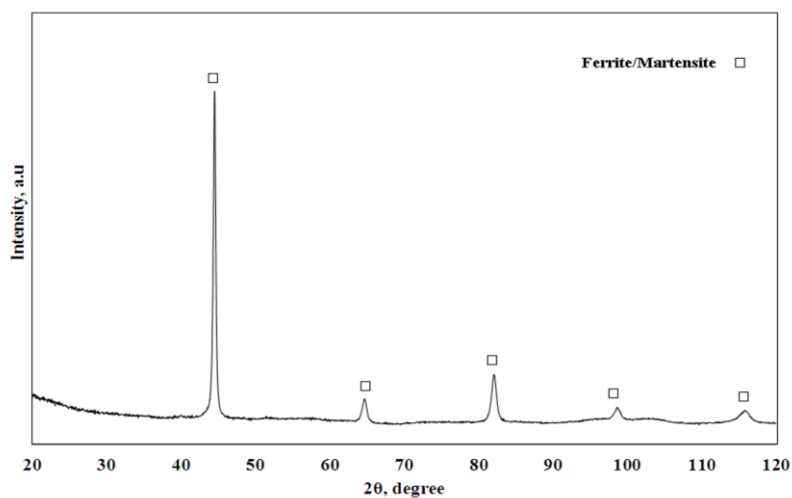


(ب)



(الف)

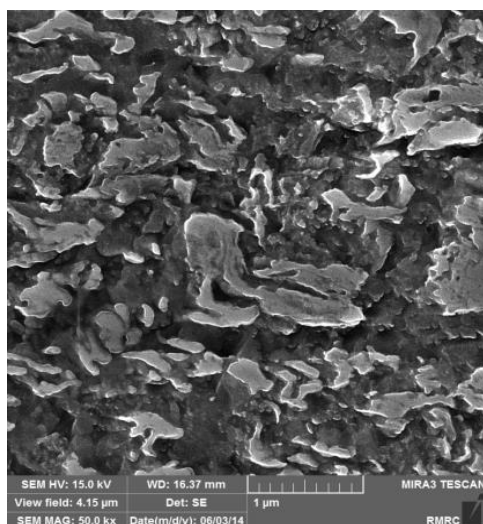
شکل ۹ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه آستمپر شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۶ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف



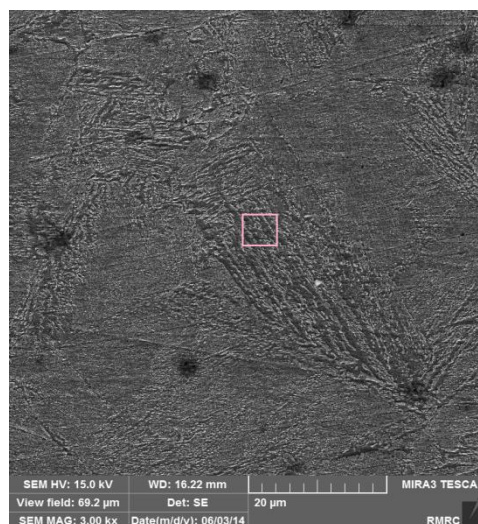
شکل ۱۰ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه آستمپر شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۹۶ ساعت

جدول ۵ سختی، استحکام و درصد ازدیاد طول نمونه آستمپر شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد در زمان‌های مختلف

زمان (ساعت)				
۴۸	۲۴	۱	صفر	
۴۲۰±۵	۴۲۳±۵	۴۷۲±۲	۵۷۰±۵	سختی (ویکرز)
۱۷۳۹±۱۲	۱۷۵۶±۲۵	—	—	استحکام (مگاپاسکال)
۵±۰/۵	۶/۳۵±۰/۲	—	—	ازدیاد طول نسبی (درصد)



(ب)



(الف)

شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه آستمپر شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف

جدول ۶ مقایسه خواص مکانیکی فولاد AISI 52100 در دو حالت تندرسمایی-بازپخت شده و آستمپر شده

خواص				ساختار	نمونه
نرخ سایش (mg/km)	درصد ازدیاد طول نسبی	استحکام (مگاپاسکال)	سختی (ویکرز)		
۴/۹±۰/۱	۲±۰/۵	۱۸۵۰±۵۳	۶۰۰±۲۰	فریت + کاربید	تندرسمایی-بازپخت شده [۱۹]
۵/۲±۰/۲	۷/۲۵±۰/۷	۲۰۲±۳۰	۴۲۰±۷	فریت بینیتی + آستنیت	آستمپر شده

مشاهده می شود تفاوت چندانی میان خواص سایشی دو نمونه وجود ندارد. اگرچه این موضوع با توجه به تفاوت سختی دو نمونه قابل توجیه نیست، به نظر می رسد انعطاف پذیری بالای نمونه آستمپر شده (با وجود سختی کم تر)، منجر به نزدیک شدن نرخ سایش آن به مقدار نرخ سایش نمونه دیگر شده باشد. در ضمن با توجه به مشابه بوده جنس پین سایش با جنس نمونه های مورد آزمایش، مکانیزم سایش مجموعه ای از سایش خراشان و چسبان تشخیص داده شد (شکل ۱۳).

نتیجه گیری

مهم ترین نتایج حاصل از این تحقیق به صورت زیر خلاصه شده اند:

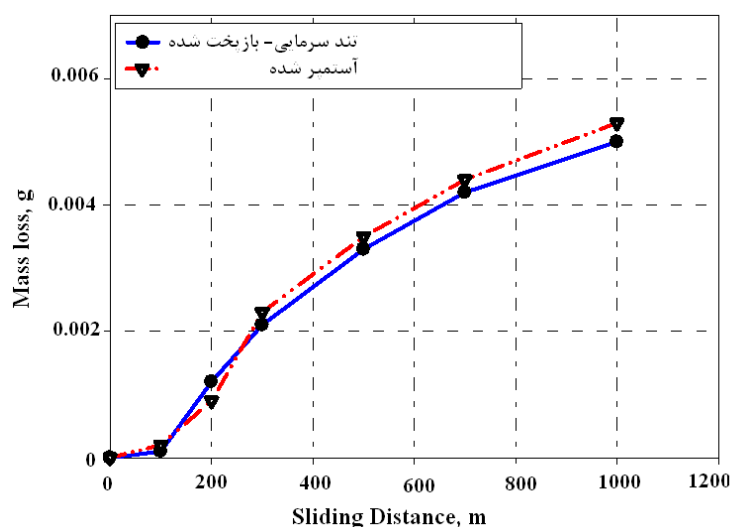
۱. حضور آستنیت بلوکی شکل در ریزساختار نمونه های آستمپر شده در دماهای کم تر از ۲۵۰ درجه سانتی گراد، دلیل اصلی انعطاف پذیری ناچیز نمونه های حاصل است.
۲. با افزایش دمای استحاله آستمپرینگ به بیش از ۲۵۰ درجه سانتی گراد، آستنیت بلوکی حذف شده و انعطاف پذیری به شدت افزایش می یابد.
۳. از بین نمونه های آزمایش شده، بیش ترین مقدار استحکام کششی و ازدیاد طول مربوط به استحاله در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۹۶ ساعت است. در این حالت استحکام کششی به بیش از ۲۰۰۰ مگاپاسکال و ازدیاد طول به بیش از ۷ درصد می رسد.

همانگونه که مشاهده شد، بالاترین خواص ریزساختارهای حاصل از فرایند آستمپرینگ در مورد فولاد مورد بحث، مربوط به نمونه آستمپر شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۹۶ ساعت می باشد. با توجه به این که فولاد AISI 52100 یک فولاد تجاری است و در حالت تندرسمایی-بازپخت شده مورد استفاده قرار می گیرد، تلاش شد تا خواص مکانیکی و ساختاری این فولاد در حالت معمول (عملیات حرارتی تندرسمایی-بازپخت شده [۱۹]) و با ساختار بینیتی بهینه حاصل از این پژوهش (نمونه آستمپر شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۹۶ ساعت) با یکدیگر مقایسه شود. در این رابطه، خواص مکانیکی این دو محصول در جدول (۶) مقایسه شده است. با توجه به این جدول، سختی نمونه تندرسمایی-بازپخت شده به مراتب بالاتر از نمونه آستمپر شده می باشد اما استحکام کششی و درصد ازدیاد طول آن بسیار کم تر از آن است. دلیل استحکام کم نمونه بازپخت شده نسبت به نمونه آستمپر شده می تواند به انعطاف پذیری پایین تر آن نسبت داده شود. این نکته قابل تامل است که با وجود انعطاف پذیری و استحکام بالاتر نمونه آستمپر شده در مقایسه با نمونه دیگر، زمان فرایند آستمپرینگ در این مورد ۹۶ ساعت می باشد که بسیار طولانی تر از زمان عملیات حرارتی در مورد نمونه تندرسمایی-بازپخت (۳۰ دقیقه) شده است. به منظور مقایسه خواص سایشی نمونه های مورد بحث، نمودار کاهش وزن-مسافت سایش مربوط به نمونه های یاد شده در شکل (۱۲) ارائه شده است. همانگونه که

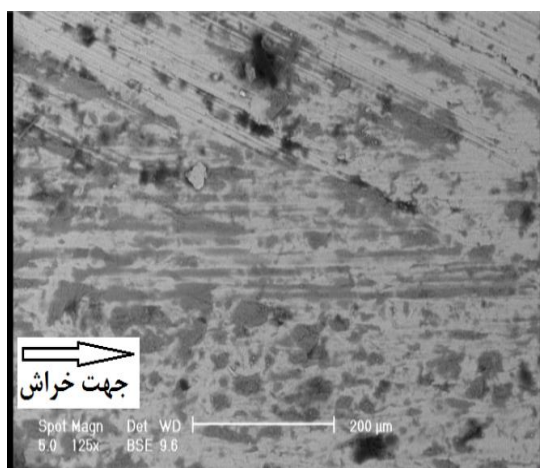
۶. سختی نمونه‌های فولادی در حالت آستمپر شده و تندسرمایی-بازپخت شده، بالاتر از نمونه آستمپر شده می‌باشد اما استحکام و انعطاف‌پذیری این فولاد در حالت آستمپر شده به مراتب بالاتر از نمونه‌ی دیگر است. در ضمن مقاومت سایش فولاد آستمپر شده بسیار نزدیک به فولاد تند سرمایی-بازپخت شده است.

۴. با بررسی سطوح شکست مشخص شد به‌طور کلی در هیچ‌کدام از شرایط استحاله هم‌دما شکست کاملاً نرم نبوده است. اما استحاله در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۶ ساعت بهترین حالت از لحاظ نرمی شکست بوده است.

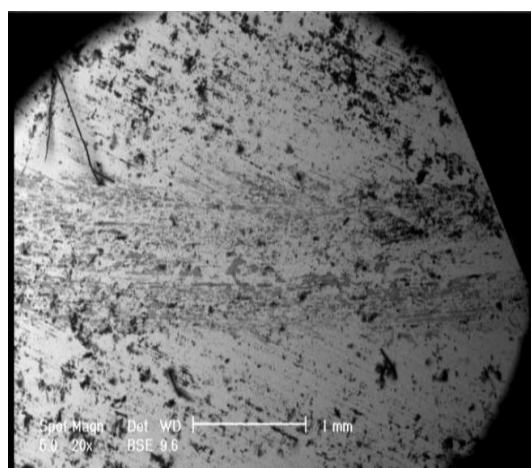
۵. افزایش دمای آستمپرینگ به حدود ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد منجر به تغییر ریخت بینیت شده و کاهش انعطاف‌پذیری و استحکام را به دنبال دارد.



شکل ۱۲ نمودار کاهش وزن- مسافت سایش در مورد نمونه فولاد AISI 52100 در دو حالت تندسرمایی-بازپخت‌شده و آستمپر شده



(ب)



(الف)

شکل ۱۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح سایش نمونه آستمپر شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۶ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف

مراجع

1. Burrier H., "ASM Handbook: Properties and Selection of Iron Steels and High Performance Alloys", *ASM International*, USA, (1987).
2. Weber H., Laird W.J., "ASM Metals Handbook: Martempering of Steel", *ASM International*, USA, (1991).
3. Chandler H., "Heat Treaters Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels", *ASM International*, USA, (1995).
4. Caballero F.G., Bhadeshia H.K.D.H., Mawalla K.J.A., Jones D.G., Brown P., "Very strong low temperature bainite", *Materials Science and Technology*, Vol. 18, pp. 279-284, (2002).
5. Whang S.H., "Nanostructured Metals and Alloys, Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications", *Woodhead Publishing Limited*, USA, (2011).
6. Caballero F.G., Bhadeshia H.K.D.H., "Very strong bainite", *Current Opinions in Solid State Materials Science*, Vol. 8, pp. 251-257, (2004).
7. Mateo C.G., Caballero F.G., Bhadeshia H.K.D.H., "Development of hard bainite", *ISIJ International*, Vol. 43, pp. 1238-1243, (2003).
8. Bhadeshia H.K.D.H., "Nanostructured bainite", *Mathematical Physical and Engineering Science*, Vol. 466, pp. 3-18, (2009).
9. Timokhina I.B., Beladi H., Xiong X.Y., Adachi Y., Hodgson P.D., "Nanoscale microstructural characterization of a nanobainitic steel", *Acta Materialia*, Vol. 59, pp. 5511-5522, (2011).
10. Krishna P.V., Srikant R.R., "Effect of austempering and martempering on the properties of AISI 52100 Steel", *ISRN Tribology*, Vol. 11, pp. 1-6, (2013).
11. Akbasoglu F.C., Edmonds D.V., "Rolling contact fatigue and fatigue crack propagation in 1C-1.5Cr bearing steel in the bainitic condition", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 21, pp. 889-893, (1990).
12. Beswick J., "Fracture and fatigue crack propagation properties of hardened 52100 steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 20, pp. 1961-1973, (1989).
13. Chakraborty J., Bhattacharjee D., Manna I., "Austempering of bearing steel for improved mechanical properties", *Scripta Materialia*, Vol. 59, pp. 247-250, (2008).
14. Zhao J., Wang T.S., Lv B., Zhang F.C., "Microstructures and mechanical properties of a modified High-C-Cr bearing steel with nano-scaled bainite", *Materials Science & Engineering*, Vol. 23, pp. 325-341, (2014).
15. Cullity B.D., "Elements of X-ray Diffraction", *Addison-Wesley Publishing Company*, London, (1956).
16. Das S., Halder A., "Continuously cooled ultrafine bainitic steel with excellent strength-elongation combination", *Metals & Materials Society and ASM International*, Vol. 66, pp. 23-31, (2014).
17. Avishan B., Yazdani S., Hossein-Nedjad S., "Toughness variations in nanostructured bainitic steels",

Materials Science and Engineering A, Vol. 548, pp.106-111, (2012).

18. Sharma S., Sangal S., Mondal K., "Development of new high-strength carbide-free bainitic steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42, pp. 3921-3933, (2011).

۱۹. سلطانمرادی، "بررسی اثر زمان نگهداری در دمای عملیات برودتی بر ساختار میکروسکوپی و خواص مکانیکی فولاد AISI 52100"، پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد (شناسایی و انتخاب مواد فلزی)، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، (۱۳۹۲).

بررسی خواص دی الکتریکی لایه‌های نانوساختار $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ تهیه شده به روش سل-ژل *

عباس صادق زاده عطار^(۱)

چکیده

هدف از این تحقیق، سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نانوساختار تیتانات بیسموت با دو ترکیب $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ و $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ به روش سل-ژل می باشد. همچنین تغییرات خواص دی الکتریک نمونه‌های تهیه شده با دمای آنیل و فرکانس اعمالی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. در این راستا دو محلول سل مختلف با نسبت‌های مولار مشخص از مواد اولیه به روش سل-ژل تهیه و پس از لایه نشانی خشک و سپس در دماهای مختلف ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد آنیل شدند. به منظور بررسی ساختار و خواص لایه‌های سنتز شده از دستگاه‌های آنالیز طیفسنج مادون قرمز، پراش اسعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و LCR متر استفاده شد. بررسی‌های فازی نمونه‌ها به وسیله پراش اسعه ایکس حاکی از تشکیل ترکیبات $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ با ساختار اورتورومبیک و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ با ساختار مکعبی می‌باشند. که در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت به طور کامل کریستاله شده‌اند. نتایج آزمایشات خواص دی الکتریک نشان داد که با افزایش دمای آنیل، ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک در هر دو نمونه افزایش یافتند. همچنین با افزایش فرکانس، ثابت دی الکتریک نمونه‌ها کاهش و تلفات دی الکتریک آن‌ها افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی تیتانات بیسموت، لایه نانوساختار، فرایند سل-ژل، ریزساختار، خواص دی الکتریک، مشخصه‌یابی.

Dielectric Properties of Nanostructured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Films Prepared by Sol-Gel Method

A. Sadeghzadeh-Attar

Abstract

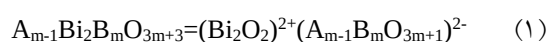
In this paper, bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) nanostructured films were successfully fabricated via sol-gel method. The structure and dielectric properties of the prepared thin films as a function of annealing temperature and applied frequency were investigated. In this order, two different solutions with optimal ratio of raw materials were prepared. The solutions were deposited on the substrates by dip coating, and then heat treated at different temperatures ranging from 300 to 700 °C for 1 h. The prepared films were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and LCR meter. It was found that the single phases were formed when $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ samples were annealed at 600 °C, therefore, optimal condition could be obtained at this temperature. Dielectric studies showed that the dielectric constant and loss factor were increased with increased annealing temperatures. Also, the values of dielectric constant were decreased and dielectric loss increased with increasing frequency.

Keywords Bismuth Titanate, Nanostructured Films, Sol-Gel Process, Microstructure, Dielectric Properties, Characterization.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۶/۱۲ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۷/۱۰ به دفتر نشریه رسیده است.

مقدمه

امروزه مواد فروالکتریک به دلیل خواص قابل توجهشان در فناوری، کاربردهای بسیاری در وسایل و ابزارهای الکتریکی و الکترونیکی پیدا کرده‌اند [1,2]. ترکیبات فروالکتریک بر پایه بیسموت اولین بار توسط آریولیوس و همکارانش [3] در سال ۱۹۴۹ مورد مطالعه قرار گرفت. این ترکیبات دارای ساختار لایه‌ای تناوبی شامل اکسید بیسموت و لایه‌های پرووسکایت می‌باشند که عموماً مطابق فرمول زیر بیان می‌شوند:



در فرمول عمومی گروه آریولیوس، A کاتیون‌هایی با عدد هماهنگی ۱۲ با زیرساختار پرووسکایت هستند که می‌توانند یون‌های با شعاع یونی بزرگ تک ظرفیتی، دو یا ۳ ظرفیتی مثل Bi^{3+} ، Ba^{2+} ، Sr^{2+} ، Ca^{2+} ، Pb^{2+} ، K^{+} ، Na^{+} یا کاتیون‌های عناصر نادر خاکی را اشغال کنند. این در حالست که مکان‌های B، کاتیون‌هایی با عدد هماهنگی ۶ هستند که متعلق به اکتاهدرال‌های BO_6 بوده و توسط یون‌های کوچکتری مثل Ti^{4+} ، Nb^{5+} ، Ta^{5+} ، Mo^{6+} یا W^{6+} اشغال شده است. همچنین در فرمول بالا، n تعداد اکتاهدرال‌های BO_6 می‌باشد. بیسموت، اکسید درون لایه‌های $(Bi_2O_2)^{2+}$ را در بین گروه‌های $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ پرووسکایت شکل تشکیل می‌دهد، جایی که m تعداد لایه‌های اکتاهدرال در کنار زیرشبکه پرووسکایت ساختار است [4-6]. به منظور بهبود خواص الکتریکی-فروالکتریکی این دسته از مواد، مکان‌های A و B می‌توانند توسط یون‌های مختلفی جایگزین شوند. ساختار، مورفولوژی و خواص این دسته از مواد به شدت به اجزاء یون‌های جانشینی بستگی دارد [7].

در سال‌های اخیر از میان ساختارهای خانواده آریولیوس، سرامیک‌های تیتانات بیسموت (BIT) با طیف وسیعی از ترکیبات شیمیایی متفاوت نظیر $Bi_4Ti_3O_{12}$ ، $Bi_{12}TiO_{20}$ ، $Bi_2Ti_4O_{11}$ ، $Bi_2Ti_2O_7$ ، $Bi_{20}TiO_{32}$ و Bi_8TiO_{14} کلاس جذابی از سرامیک‌های

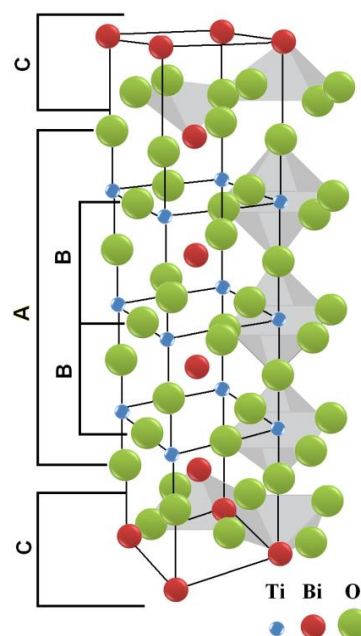
فروالکتریک را فراهم آورده است [8-12]. این ترکیبات به خاطر خواص فروالکتریکشان، ثابت دی الکتریک بالا، دمای کوری خیلی بالا، سرعت کلید زنی بالا، مقاومت خستگی بالا، فعالیت انکسار نوری و فوتوکاتالیستی، خواص پیزوالکتریکی و الکتروپیتیکی مناسب بطور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [13-16]. در این بین ماده فروالکتریک $Bi_4Ti_3O_{12}$ دارای ساختار لایه ایست که شبکه بلوریش توسط سه لایه اکتاهدرال TiO_6 منظم رشد یافته درون لایه‌های $(Bi_2O_2)^{2+}$ تشکیل شده است. در دمای اتاق، تقارن ساختار مذکور مونوکلینیک با گروه فضایی $B1a1$ می‌باشد، درحالی‌که می‌تواند به عنوان ساختار اورتورومبیک نیز در نظر گرفته شود که ثابت شبکه $c=3.2843$ نانومتر به مراتب بزرگتر از دو ثابت شبکه دیگر ($a=0.5445$ نانومتر و $b=0.5411$ نانومتر) می‌باشد [6]. ساختار ایده ال شده ترکیب $Bi_4Ti_3O_{12}$ در شکل (۱) مشاهده می‌شود. سرامیک های $Bi_4Ti_3O_{12}$ کاندیدای مناسبی برای کاربردهایی در حافظه‌های دسترسی تصادفی فروالکتریک غیرفرار [17] خازن‌ها [18]، مبدل‌های پیزوالکتریک [19]، سنسورها [20]، کاهنده آلودگی‌های مواد آلی [21] و ابزارهای اپتوالکترونیک [22] به حساب می‌آیند.

ترکیب جذاب دیگر در سرامیک‌های تیتانات بیسموت، فاز $Bi_{12}TiO_{20}$ می‌باشد که متعلق به خانواده سلینیت (Sillénite) می‌باشد [24]. ترکیبات نوع سلینیت رنج وسیعی گروهی از مواد هستند که از لحاظ ساختاری به $\gamma-Bi_2O_3$ شبه پایدار با فرمول عمومی $Bi_{12}MO_{20}$ مربوط می‌شوند که M یون(ها)ی روی یک مکان تتراهدرال یا حالت اکسیداسیون +۲ تا +۵ (بار متوسط 4^{+}) ارائه می‌دهد. در مجموع، سلینیت‌ها یک سلول واحد مکعبی شبه مرکزدار متعلق به گروه فضایی غیر تقارن مرکزی I23 دارند. سیستم های مکعبی در این نوع می‌توانند پیزوالکتریک باشند ولی نمی‌توانند فروالکتریک باشند، همچنانکه آنها قطبی نیستند

[31]، کند و پاش مگترون فرکانس رادیویی [32]، لایه نشانی به کمک پالس لیزری [33]، لایه نشانی باریکه ملکولی [34]، فرایند سل-ژل [35]، رسوب نشانی لایه اتمی [36]، و تجزیه محلول شیمیایی [37] اشاره نمود. در میان روش های متنوع در دسترس برای تولید لایه های نازک تیتانات بیسموت، فرایند سل-ژل روشی مستعد و مناسب برای غلبه بر مشکلات موجود در روش های واکنش حالت جامد مرسوم می باشد که نظر تعداد زیادی از دانشمندان در زمینه های علمی و فنی را بخود جلب نموده است. اساس فرایند سل-ژل بر پایه واکنش های پلیمریزاسیون مواد غیر آلی بنا نهاده شده است که با هیدروکسید شدن پیش ماده های الکوکسیدی به واسطه هیدرولیز گروه های الکوکسو آغاز می شود. واکنش هایی مثل هیدرولیز و پلیمریزاسیون در تبدیل یک پیش ماده الکوکسیدی ملکولی به یک شبکه اکسیدی درگیر هستند [38,39]. از جمله تلاش ها جهت تهیه نانوساختارهای تیتانات بیسموت به روش سل-ژل، سنتز ترکیبات نانوپودر $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ بلوری در دمای زیر ۶۰۰ درجه سانتیگراد توسط یولوا (Yoleva) و همکارانش می باشد [40]. در تحقیق دیگری توسط اسریدیج (Srdic) و همکارانش در رابطه با سنتز سل ژل تیتانات بیسموت، تأثیر زمان پیرسازی سل بر روی مورفولوژی و اندازه ذرات لایه های نازک $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ مورد بحث واقع شده است [41]. سل پایدار $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ بر اساس واکنش های هیدرولیز و تراکم بین نیترات بیسموت، بوتوکساید تیتانیم، اسید استیک و دی اتیل آمین به عنوان پایدارکننده بدست آمده است.

هدف از این پژوهش، سنتز و مشخصه یابی لایه های نازک تیتانات بیسموت نانوساختار با ترکیبات $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ می باشد. همچنین خواص دی هر دو ترکیب مختلف مورد بررسی و ارزیابی قرار می گیرد.

[25,26]. در مقایسه با سلینیت های دیگر، $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ به دلیل خواص دی الکتریک، هدایت نوری نسبتاً بالا، ضرایب الکترو-اپتیکی بالا، فعالیت نوری کم و حساسیت نوری بالا در محدوده نور مرئی، حساسیت هولوگرافیک در منطقه طیف قرمز، گذردهی پایدار دمای پایین (نزدیک به دمای اتاق)، جذابیت های زیادی در فناوری سرامیک های با پخت همزمان در دمای پایین موسوم به Low Temperature Co-Fired (LTCC Ceramic)، فوتوکاتالیست ها، پیزوالکتریک ها و ... دارد [27-30].



شکل ۱ نصف سلول واحد شبه تتراگونال $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (A) لایه پرووسکایت $(\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)^{2-}$ (C) لایه های $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (B) سلول واحد ساختار پرووسکایت BiTiO_2 [23]

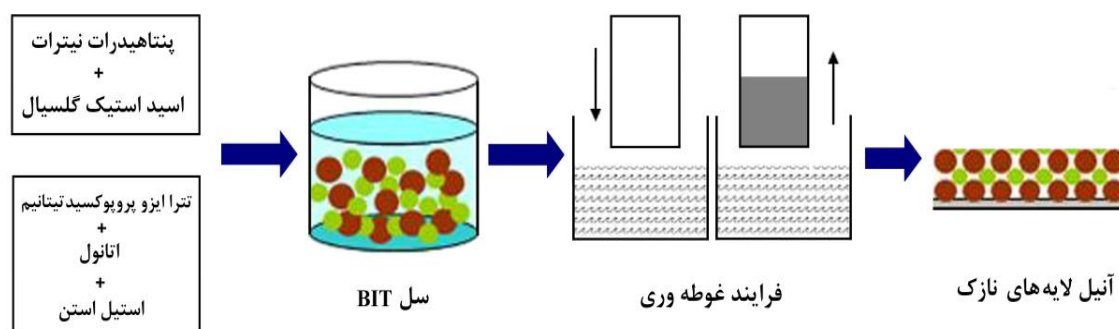
کاربردهای جدید و کنونی ابزارهای الکترونیکی تمایل به کوچک سازی های قطعات و حرکت به سمت تولید مواد با ابعاد نانو را بیش از پیش کرده است. تاکنون تکنیک های متفاوتی برای سنتز لایه های نازک تیتانات بیسموت ارائه شده است. از جمله این روش ها می توان به فرایند لایه نشایی شیمیایی بخار (CVD)

مواد و روش تحقیق

شفاف و زرد رنگ تیتانات بیسموت حاصل شود. جهت دستیابی به محلول سل پایدار برای ترکیبات استوکیومتری $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ، به ترتیب از مواد تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم، پنتاهیدرات نیتрат بیسموت، استیل استون، اسید استیک، اتانول با نسب‌های مولار ۳:۴:۸۰:۱۲۰ و ۱:۱۲:۱:۴۰:۲۴۰ استفاده شد.

در ادامه برای تهیه لایه‌های نازک، سل‌های تهیه شده بر روی لام‌های شیشه‌ای به روش غوطه‌وری لایه‌نشانی شد. بدین ترتیب با استفاده از دستگاه Dip Coater، زیرلایه‌های شیشه‌ای با سرعت کنترل شده ۲ mm/s و در دمای محیط داخل محلول‌های سل فرو برده شدند. زیرلایه‌های شیشه‌ای قبل از لایه‌نشانی به طور دقیق به وسیله حمام التراسونیک حاوی اتانول شستشو داده شدند تا از هر گونه آلودگی عاری باشند. در نهایت لایه‌های آمورف تهیه شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت خشک شده و جهت ایجاد ساختارهای بلورین، در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت زمان یک ساعت در کوره الکتریکی آنیل شدند. مراحل مختلف سنتز لایه‌های نانو ساختار تیتانات بیسموت با استفاده از فرایند سل-ژل را در شکل (۲) می‌توان مشاهده نمود.

لایه‌های نازک تیتانات بیسموت با ترکیبات $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ، به روش سل-ژل و با کمک فرایند غوطه‌وری تهیه شدند. مواد اولیه استفاده شده برای تهیه پیشروهای سل عبارتند از: تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ؛ TTIP، سیگما-آلدریچ) به عنوان منبع تیتانیم و پنتاهیدرات نیترات بیسموت ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، سیگما-آلدریچ) به عنوان منبع بیسموت، اتیل الکل یا اتانول ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، مرک) و اسید استیک (CH_3COOH ، مرک) به عنوان حلال و استیل استون ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ، AcAc، مرک) نیز به عنوان پایدار کننده محلول سل بکار برده شد. ابتدا پنتاهیدرات نیترات بیسموت تحت هم‌زدن دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اسید استیک حل شد تا محلول آبی بیسموت تشکیل شود. سپس برای تهیه محلول آبی تیتانیم، تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم با اتانول مخلوط شده تا یک محلول شفاف حاصل شود. به منظور پایدارسازی و کنترل سرعت پلیمریزاسیون، استیل استن به محلول آبی تیتانیم اضافه شد. در نهایت محلول تیتانیم به آهستگی به محلول آبی بیسموت افزوده شده و به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد تا سل



شکل ۲ مراحل مختلف تهیه لایه‌های نانو ساختار تیتانات بیسموت

نتایج و بحث

شکل (۳-الف و ب) به ترتیب نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز مربوط به نمونه‌های خام و آنیل شده در دماهای مختلف تیتانات بیسموت با نسبت مولار Bi:Ti برابر با ۴:۳ و ۱۲:۱، را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۳-الف) نشان داده شده است، برای ترکیب $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ پیک‌های پهن در محدوده ۳۵۰۰-۳۰۰۰ بر سانتیمتر به ارتعاشات کششی OH مربوط می‌شود. این باندهای هیدروکسیلی با افزایش دمای نمونه‌ها به علت کم شدن آب و الکل ضعیف شده شده و در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد ناپدید منحنی ناپدید می‌شوند که بیانگر حذف کامل آب باقیمانده و گروه‌های هیدروکسیل تا این دما می‌باشد. همچنین باندهای اطراف ۱۶۳۰ بر سانتیمتر را می‌توان به گروه‌های OH با مد خمشی δ_{OH} مربوط به آب جذب شده نسبت داد. ارتعاشات کششی قوی متعلق به لیگاندهای استیل (استانات $[\text{C}(\text{O})-\text{V}]$ متصل به تیتانیم یا باندهای غیرمتقارن $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ و متقارن $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ گروه‌های کربوکسیلات متصل به بیسموت در ۱۵۸۰ و ۱۵۲۰ بر سانتیمتر مشاهده می‌شوند [42]. استیل استن معمولاً برای کنترل سرعت واکنش هیدرولیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. واکنش‌های بین ترا ایزوپروپوکسید تیتانیم و استیل استن می‌تواند توسط حضور این باندها توضیح داده شود. لیگاندهای استیل استن تمایل شدیدی به مراکز تیتانیم داشته و پیوندهای بسیار قوی برقرار می‌کند. لذا سطح ساختار را پوشانده و اجزاء کمپلکس پیوندی با تیتانیم باقی می‌گذارد. لیگاندهای کمپلکس نیز در نمونه‌ها باقی می‌مانند که این باندها اغلب در دماهای بالاتر توسط عملیات حرارتی حذف و ناپدید می‌شوند. همچنین باندهای واقع در ۱۲۸۰ می‌تواند به ارتعاشات متقارن و نامتقارن گروه‌های $\text{C}=\text{O}$ پیوندی با گروه‌های آلی ($-\text{CH}_3$) در نظر گرفته شود. با توجه به منحنی طیف سنجی مادون قرمز ملاحظه می‌شود که در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، کلیه باندهای منتسب به مواد آلی

به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی و باندهای شیمیایی طی واکنش‌های سل-ژل و آنیل نمونه‌ها، دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) مدل TENSOR27 در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰ بر سانتیمتر مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز فازی و ساختار بلوری لایه‌های نازک آنیل شده به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips X'Pert با استفاده از پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ انجام شد. مورفولوژی سطحی لایه‌های سنتز شده با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل Hitachi S4160 مجهز به سیستم طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای بررسی آنالیز عنصری و ترکیب شیمیایی نمونه‌های سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفت. قبل از مشاهدات میکروسکوپی، سطح نمونه‌ها از لایه نازکی از طلا پوشش داده شد. ضریب دی‌الکتریک نسبی (ϵ_r) و تلفات دی‌الکتریک ($\tan\delta$) در دمای محیط با استفاده از دستگاه LCR متر مدل INSTEK LCR-821 در بسامدهای ۱۰۰-۱۰۰۰ کیلوهرتز اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک، نمونه‌ها بایستی الکتروگذار شده باشند. در الکتروگذاری، سطح نمونه‌ها با یک ماده هادی پوشش داده می‌شود که در اینجا از خمیر نقره با قابلیت خشک شدن در هوا به عنوان الکتروود استفاده شد. خمیر نقره با ضخامت کم به وسیله یک قلم مو بر روی دو سطح بالایی و پایینی پوشش داده شد. پس از الکتروگذاری لازم است که نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته تا هرگونه رطوبت جذب شده توسط نمونه حذف گردد. در نهایت فرایند قطبی کردن نمونه‌ها، تحت میدان الکتریکی مستقیم با شدت ۵-۴ کیلوولت بر میلیمتر به مدت ۲۰ دقیقه درون روغن سیلیکون با دمای حدود ۱۲۰ درجه سانتیگراد انجام شد. پس از ۲۰ دقیقه، هیتر خاموش و تا زمانی که دمای روغن سیلیکون به ۵۰ درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد، همچنان میدان الکتریکی بر نمونه اعمال می‌شود.

و لیگندهای کمپلکس از نمونه حذف می‌شوند. پیک اطراف 470° احتمالاً مربوط به ارتعاش کششی باند تیتانیم در پیوند با اکسیژن، Ti-O ، می‌باشد. با افزایش دما از 400° به 700° ، از شدت این پیک کاسته شده و باندهایی در 840° و 520° به ترتیب متعلق به جذب ارتعاشات کششی و خمشی Ti-O-Ti و Bi-O-Bi که حاکی از تشکیل ترکیبات تیتانات بیسموت می‌باشد، ظاهر می‌شود [7].

نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز مربوط به نمونه های $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ، در شکل (۳-ب) مشاهده می‌شود. رفتار نمونه‌ها تقریباً مشابه با نتایج آنالیز طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ نشان داده شده در شکل (۳-الف) می‌باشد. پیک پهنی در ناحیه $3500-3000$ بر سانتیمتر مربوط به باندهای هیدروکسیلی OH می‌باشد. باندهای اطراف $1600-1500$ بر سانتیمتر حاکی از حضور لیگندهای استیل استانات پیوندی با تیتانیم موجود در ترکیب و گروه‌های کربوکسیلاتی ناشی از استات‌ها می‌باشد. باندهای ارتعاشی متعلق به پیوندهای فلزی Ti-O-Ti و Bi-O-Bi حاصل از ترکیبات تیتانات بیسموت به ترتیب در 830° و 528° ظاهر شده است. در اینجا شدت پیک‌های مربوط به پیوندهای Bi-O قویتر از ترکیب $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ است که بیانگر سهم بیشتر بیسموت پیوندی در ترکیب $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ می‌باشد. با آنیل نمونه‌ها کلیه پیک‌ها حذف شده و تنها پیک‌های مربوط به ارتعاشات پیوندهای فلزی باقی می‌ماند.

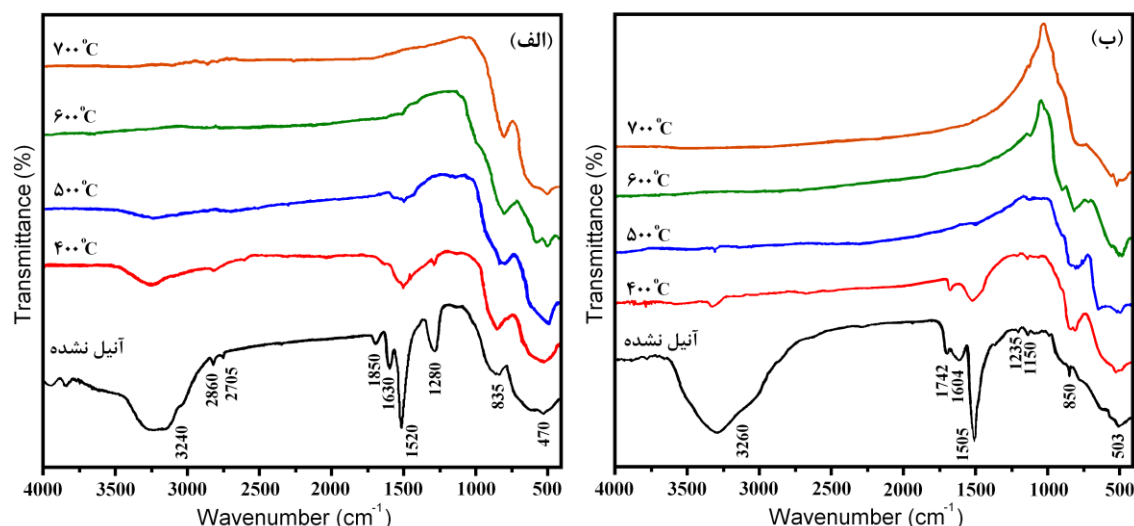
الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های تهیه شده با نسبت مولار $\text{Bi}:\text{Ti}$ برابر با $4:3$ و $12:1$ آنیل شده در دماهای 300° ، 400° ، 500° ، 600° و 700° درجه سانتیگراد به مدت زمان یک ساعت در شکل (۴) مشاهده می‌گردد. در الگوی پراش اشعه ایکس نشان داده شده در شکل (۴-الف)، مشخص است که نمونه آنیل شده در 300° درجه سانتیگراد یا دارای ساختاری آمورف می‌باشد و یا اندازه کریستالیت‌های آن به حدی

ریز است که عملاً امکان رخ دادن پراش اشعه ایکس برای آن وجود ندارد. در طیف حاصل هیچ پیکی مشخصه فازهای مربوطه مشاهده نمی‌شود. در 400° درجه سانتیگراد پیک‌هایی ضعیفی ظاهر می‌شود که به نظر نشان‌دهنده شروع تبلور ترکیب می‌باشد. در دمای 400° درجه سانتیگراد، پیک‌هایی در زوایا $25/4^\circ$ و $48/1^\circ$ درجه تشکیل می‌شود که متعلق به ترکیب دی اکسید تیتانیم است. همچنین پیک‌هایی متعلق به فازهای Bi_2O_3 و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ نیز در نمودار ظاهر می‌شوند که با افزایش دما به 500° درجه سانتیگراد، هنوز در نمودار حضور دارند. در این دما پیک ضعیفی مربوط به فاز $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ بوجود می‌آید که بیانگر شروع تبلور این فاز می‌باشد. الگوی پراش اشعه ایکس در دمای 600° درجه سانتیگراد نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به TiO_2 و Bi_2O_3 به طور کامل از منحنی ناپدید شده است. شدت و موقعیت پیک‌ها متناسب با تکفاز $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ با ساختار کریستالی اورتورومبیک (گروه فضایی $Fmmm$) بدون هیچ فاز ثانویه‌ای منطبق با کارت JCPDS شماره $12-0213$ می‌باشد [43]. این طیف پراش اشعه ایکس پیک‌هایی مطابق با صفحات تفرق یافته (008) ، (111) ، (117) ، (020) ، (200) ، (014) ، (2014) و (317) را نشان می‌دهد که در این بین صفحه (117) بیشترین شدت پیک را دارد و پیک اصلی محسوب می‌شود.

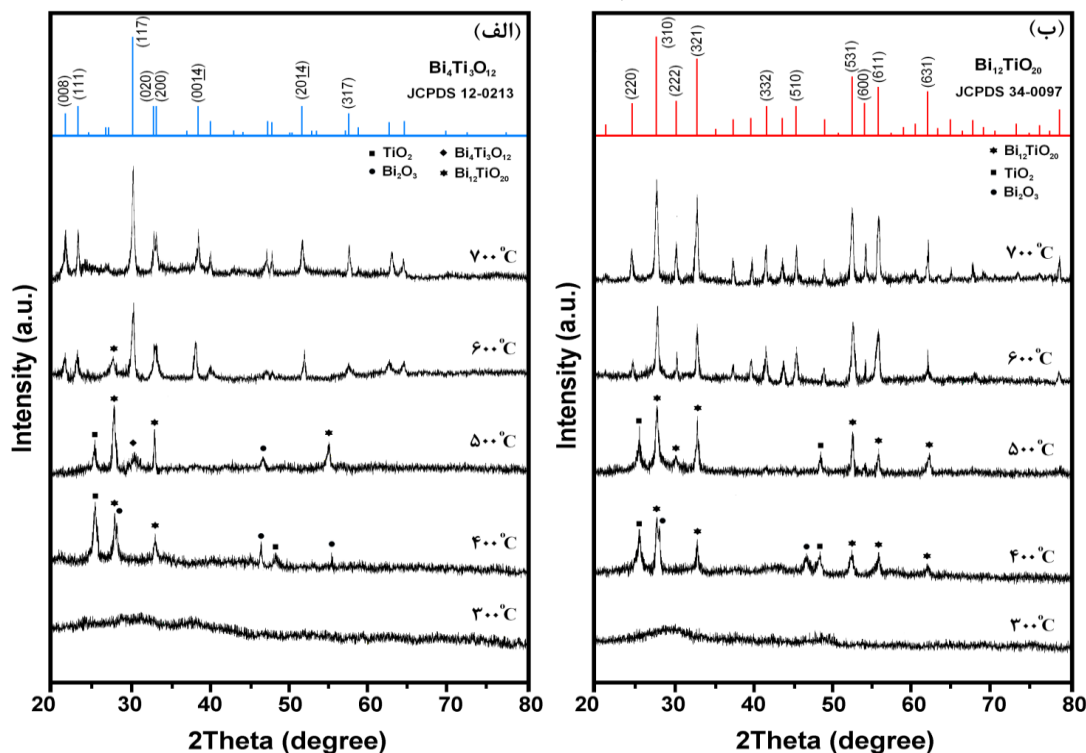
الگوی پراش اشعه ایکس نشان داده شده در شکل ۴-ب بیانگر اینست که در دمای 300° درجه سانتیگراد فاز آمورف بدست آمده که به آرامی با افزایش دما تا 400° درجه سانتیگراد به فازهای نیمه پایدار TiO_2 و Bi_2O_3 تبدیل می‌شود. در این دما پیک‌های ضعیفی مربوط به فاز $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ظاهر شده است که نشان از شروع ایجاد این ترکیب می‌باشد. ترکیبات نیمه پایدار به تدریج در دماهای بالاتر از نمونه‌ها حذف شده و نهایتاً در 500° درجه سانتیگراد اغلب پیک‌ها را فاز سلینیت مکعبی تشکیل می‌دهد. الگوی پراش در دمای 600° درجه سانتیگراد مؤید تشکیل تکفاز کریستالی

محصول سلینیت تولیدی می‌باشد. با افزایش دما بر شدت پیک‌های فاز سلینیت افزوده شده و پهنای آنها تا حدودی باریکتر و تیزتر می‌شود که این امر نشان‌دهنده تبلور بهتر و افزایش اندازه دانه‌هاست.

$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ با ساختار مکعبی و پارامتر شبکه $a=10/1739$ آنگستروم مطابق با کارت استاندارد (JCPDS ۳۴-۰۰۹۷) می‌باشد [43]. پس از آنیل در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد هیچ پیکی از فازهای دیگر در منحنی شناسایی نشد که نشان از خلوص بالای



شکل ۳ طیف مادون قرمز نمونه‌های تیتانات بیسموت خام و آنیل شده در دماهای مختلف با ترکیبات الف) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ، ب) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$



شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس لایه‌های نانوساختار تیتانات بیسموت آنیل شده در دماهای مختلف به مدت یک ساعت با ترکیبات:

الف) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و ب) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

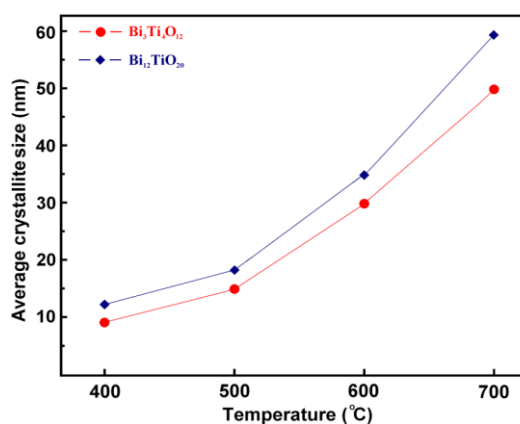
شکل (۶) نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان از مورفولوژی سطحی لایه‌های نانوساختار $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ آنیل شده در دمای 600°C درجه سانتیگراد به مدت زمان یک ساعت را نشان می‌دهد. تصاویر بیانگر تشکیل پوششی صاف و یکنواخت بدون هیچگونه ترک روی سطح همراه با مقداری تخلخل می‌باشد. این تخلخل‌های موجود می‌توانند به علت تجزیه ترکیبات آلی و حذف مواد حلال در اثر آنیل نمونه‌ها در دمای 600°C درجه سانتیگراد باشد. مقادیری حلال که در حین فرایند سل ژل پیوند تشکیل داده‌اند به دام می‌افتند که طی فرایند عملیات حرارتی و تبخیر آزاد می‌شوند. همچنین مورفولوژی سطحی لایه‌ها حاکی از حضور ذراتی کروی با اندازه‌های تقریباً یکسان به ترتیب برابر با 35 نانومتر برای ترکیب $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و 45 نانومتر برای ترکیب $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ می‌باشد. این نتایج تطابق خوبی با نتایج حاصل از اندازه گیری بلورها از آنالیز پراش اشعه ایکس ارائه شده دارد. همچنین آنالیز نقطه‌ای ترکیب شیمیایی از نمونه‌ها به وسیله طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس انجام شده و نسبت‌های Bi/O ، Bi/Ti و Ti/O نیز محاسبه شد (شکل ۶-ب و د). آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس بیانگر حضور پیک‌هایی از عناصر تشکیل دهنده ترکیبات با انرژی‌های مختلف شامل $\text{BiM}_{\alpha} = 2.42 \text{ keV}$ ، $\text{TiK}_{\alpha} = 4.51 \text{ keV}$ ، $\text{BiL}_{\beta} = 13.02 \text{ keV}$ ، $\text{BiL}_{\alpha} = 10.84 \text{ keV}$ ، $\text{TiK}_{\beta} = 4.96 \text{ keV}$ ، $\text{OK}_{\alpha} = 0.53 \text{ keV}$ می‌باشد. نتایج اندازه گیری کمی به ترتیب مقادیر $20/97$ درصد اتمی عنصر بیسموت، $15/93$ درصد تیتانیم، $63/1$ درصد اکسیژن و مقادیر $36/03$ درصد اتمی بیسموت، $3/06$ درصد تیتانیم، $60/91$ درصد اکسیژن در ترکیبات دو نمونه را نشان می‌دهد که تا حدود زیادی مطابق با نتایج محاسبات تئوریک برای ترکیبات استوکیومتری $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ و $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ است.

شکل‌های (۷) و (۸) به ترتیب وابستگی ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف دی الکتریک با دمای آنیل در

جوانه‌زنی، رشد کریستال و ویژگی‌های فیلم ایجاد شده به شدت وابسته به دما بوده و آنیل حرارتی تأثیر زیادی بر ساختار و اندازه کریستال‌های TiO_2 دارد. در دماهای آنیل کم، نیروی محرکه برای نفوذ کم بوده و سرعت رشد آهسته می‌باشد. با افزایش دمای آنیل، قابلیت نفوذ افزایش می‌یابد که این امر منجر به افزایش نرخ رشد می‌گردد. متوسط اندازه کریستالیت‌ها می‌تواند با استفاده از رابطه دیبی - شرر مورد محاسبه قرار گیرد [44]:

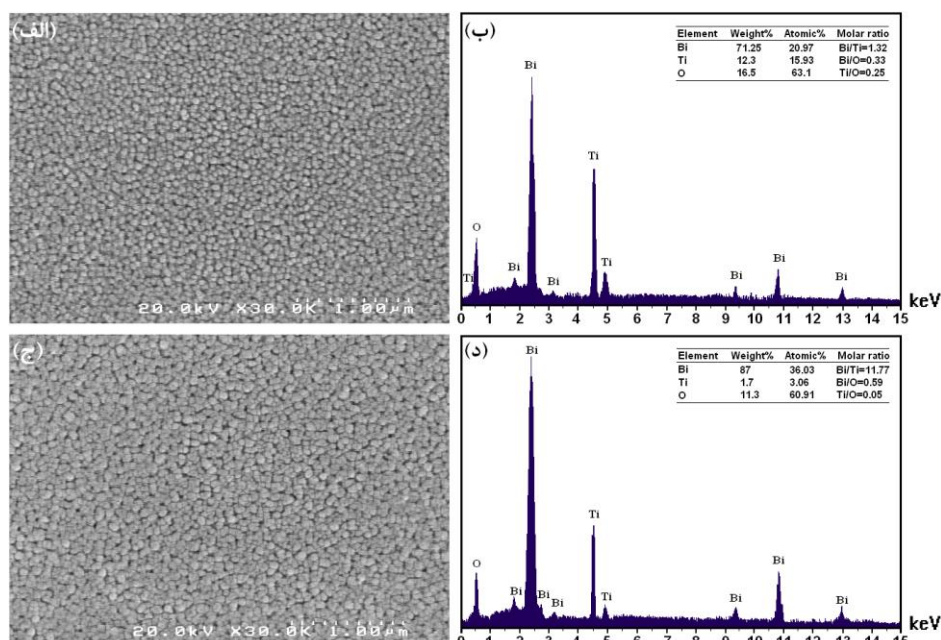
$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2)$$

در رابطه فوق D_{hkl} اندازه کریستال، λ طول موج اشعه X تابیده شده به نمونه، B پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم (شدت)، θ زاویه براگ در تفرق اشعه X و K ثابت شرر برابر 0.89 می‌باشد. پیک‌های تفرق اصلی مربوط به صفحات (117) و (310) به ترتیب برای محاسبه اندازه کریستالیت‌های ترکیبات $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ مورد استفاده قرار گرفته است. منحنی اندازه کریستالیت‌ها بر حسب دمای آنیل برای ترکیبات $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ و $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ در شکل (۵) نشان داده شده است. افزایش دمای آنیل سبب بهبود بلورینگی و افزایش اندازه بلورهای این ترکیبات شده است. چنانچه دمای آنیل از 400 به 700°C درجه سانتیگراد افزایش یابد، اندازه متوسط کریستال‌های نمونه‌های سنتز شده $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ و $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ به ترتیب از 9 به 50 نانومتر و 12 به 59 نانومتر افزایش می‌یابد.

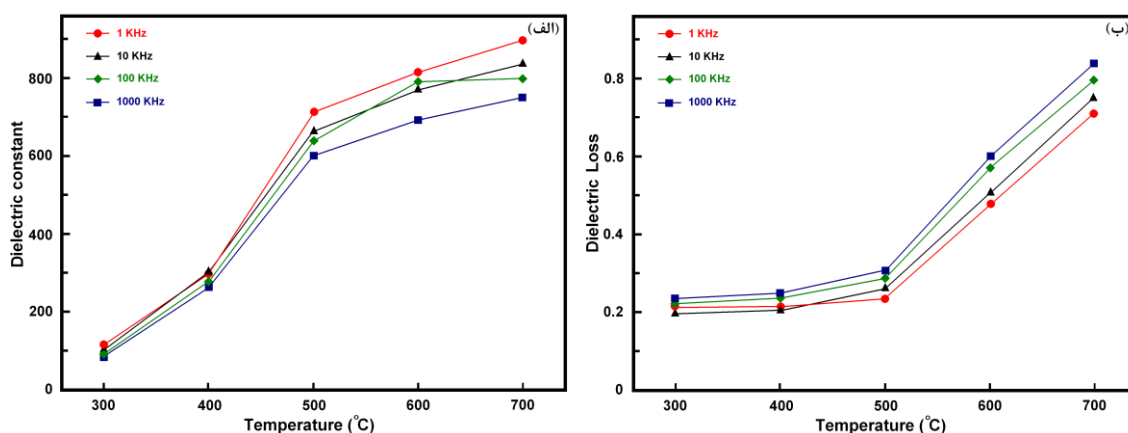


شکل ۵ منحنی تغییرات اندازه بلورها به عنوان تابعی از دمای آنیل برای ترکیبات $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ و $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

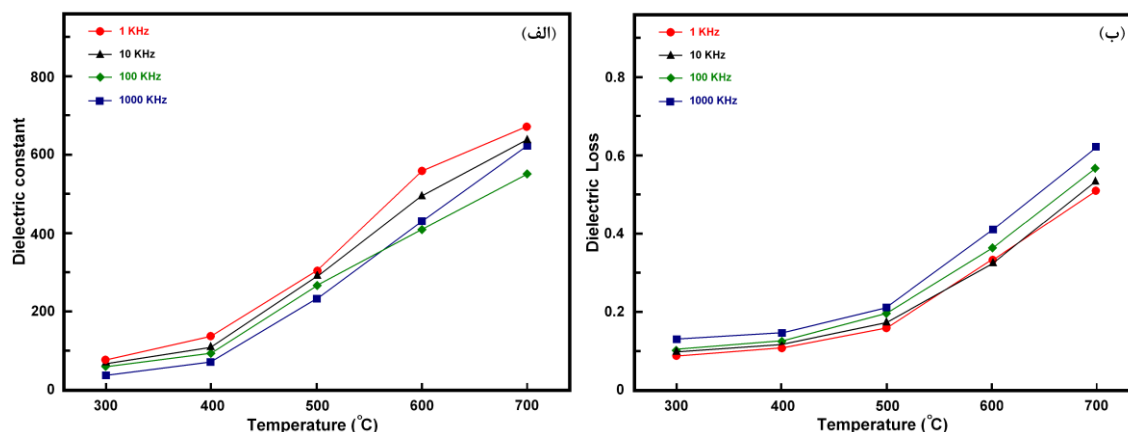
همچنین از نمودارها مشخص است که با افزایش فرکانس، ثابت دی الکتریک نمونه ها کاهش و تلفات



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از لایه‌های نانوساختار تیتانات بیسموت $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}\text{O}_{10}$ (ح و د) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (ب و س) در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت الف و ب) آنیل شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت الف و ب) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (ب و س) $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}\text{O}_{10}$ (ح و د)



شکل ۷ نمودار تغییرات (الف) ثابت دی الکتریک و (ب) فاکتور اتلاف دی الکتریک، به عنوان تابعی از دمای آنیل برای نمونه $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ در محدوده بسامدهای ۱، ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ کیلوهرتز



شکل ۸ نمودار تغییرات (الف) ثابت دی الکتریک و (ب) فاکتور اتلاف دی الکتریک، به عنوان تابعی از دمای آنیل برای نمونه $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ در محدوده بسامدهای ۱، ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ کیلوهرتز

نتیجه‌گیری

(سلینیت) با ساختار مکعبی در دمای 600°C می‌باشد. افزایش دما باعث افزایش شدت پیک‌ها شده و پهنای آنها تا حدودی باریکتر و تیزتر می‌شود که این امر نشان دهنده بهبود تبلور و افزایش اندازه دانه‌هاست. آنالیز مورفولوژی سطحی نمونه‌ها نشان داد که لایه‌ها دارای سطحی صاف و ریزساختار متراکم با اندازه متوسط ذرات برابر با ۳۵ نانومتر برای ترکیب $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ و ۴۵ نانومتر برای ترکیب $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ در دمای 600°C می‌باشند. ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف دی الکتریک نمونه‌ها در دماهای آنیل و فرکانس‌های مختلف اندازه‌گیری شد. این مقادیر به ترتیب برای ترکیبات

در مقاله حاضر، لایه‌های نانوساختار تیتانات بیسموت با ترکیبات $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ و $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ به روش سل-ژل بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای پوشش داده شد. بدین منظور، محلول‌های سل پایدار با نسبت‌های بهینه از مواد اولیه تهیه و سپس به روش غوطه‌وری لایه‌نشانی شد. پس از خشک شدن، نمونه‌ها در دماهای ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت آنیل شدند تا ساختارهای بلوری مورد نظر تشکیل گردد. الگوی پراش اشعه ایکس حاکی از تشکیل فازهای $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ با ساختار کریستالی اورتورومبیک و $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

یافته ولی با افزایش فرکانس، ثابت دی الکتریک کاهش
و تلفات دی الکتریک از خود کاهش نشان داد.

مراجع

1. Lallart M., "Ferroelectrics-Applications", *InTech, Rijeka, Croatia*, (2011).
2. Scott J.F., "Applications of modern ferroelectrics", *Science*, Vol. 315, pp. 954-959, (2007).
3. Aurivillius B., "Mixed bismuth oxides with layer lattices; II, structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Arkiv fur Kemi*, Vol. 58, pp. 499-512, (1949).
4. Aurivillius B.P., Fang H., "Ferroelectricity in the compound $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ", *Phys. Rev.*, Vol. 126, pp. 893-896, (1962).
5. Liu Y., Zhang M., Li L., Zhang X., "One-dimensional visible-light-driven bifunctional photocatalysts based on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanofiber frameworks and Bi_2XO_6 ($\text{X}=\text{Mo}, \text{W}$) nanosheets", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 160-161, pp. 757-766, (2014).
6. Coondoo I., "Ferroelectrics", *InTech, Rijeka, Croatia*, (2010).
7. Pavlović N., Kancko D., Szécsényi K.M., Srdić V.V., "Synthesis and characterization of Ce and La modified bismuth titanate", *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 3, pp. 88-95, (2009).
8. Jeong B.-Jik, Joung M.-Ri, Kim J.-Seong, Nahm S., Choi J.-Won, Hwang S.-Ju, "Sintering mechanism and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 96, pp. 3742-3746, (2013).
9. Alfonso J.E., Olaya J.J., Bedoya-Hincapié C.M., Toudert J., Serna R., "Annealing effect on the structural and optical properties of sputter-grown bismuth titanium oxide thin films", *Materials*, Vol. 7, pp. 3427-3434, (2014).
10. Joung M.-Ri, Jeong B.-Jik, Kim J.-Seong, Woo S.-Ran, Park H.-Min, Nahm S., "Sintering process and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 97, pp. 2491-2495, (2014).
11. Shi H., Tan H., Zhu W.-bin, Sun Z., Ma Y., Wang E. "Electrospun Cr-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ heterostructure fibers with enhanced visible-light photocatalytic properties", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. A3, pp. 6586-6591, (2015).
12. Fu B., Zhang Y., Hong M., Jiang F., Cao J., "Preparation and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ceramics", *Journal of Materials Science: Materials Electron*, Vol. 24, pp. 3240-3243, (2013).
13. Sui H.T., Yang D.M., Jiang H., Ding Y.L., Yang C.H., "Preparation and electrical properties of Sm-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films prepared on Pt (111) substrates", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 1125-1128 (2013).

14. Kao M.-Cheng, Chen H.-Zern, Young S.-Lin, "The microstructure and ferroelectric properties of Sm and Ta-doped bismuth titanate ferroelectric thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 528, pp. 143-146 (2013).
15. Hou J., Wang Z., Yang C., Zhou W., Jiao S., Zhu H., "Hierarchically plasmonic Z-scheme photocatalyst of Ag/AgCl nanocrystals decorated mesoporous single-crystalline metastable $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ nanosheets", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, pp. 5132-5141 (2013).
16. Zhao W., Zhang C., Liu Y., Huang X., Mao F., "Visible-light photocatalytic activity of the $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ nanorods", *Advanced Materials Research*, Vol. 306-307, pp. 1416-1419 (2011).
17. Sun B.-Cheng, Wang H., Xu J.-Wen, Yang L., Zhou S.-Ju, Zhang Y.-Pei, Li Z.-Da, "Effect of annealing temperature on resistance switching and dielectric characteristics of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films", *Microelectronic Engineering*, Vol. 113, pp. 1-4 (2014).
18. Slavov S.S., Krapchanska M.Z., Kashchieva E.P., Parvanov S.B., Dimitriev Y.B., "Dielectric properties of bismuth titanate ceramics containing SiO_2 and Nd_2O_3 as additives", *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 6 117-122 (2012).
19. Jarsiel T., Caballero A.C., Villegas M., "Aurivillius ceramics: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based piezoelectrics", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 116, pp. 511-518 (2008).
20. Megriche A., Lebrun L., Troccaz M., "Materials of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ type for high temperature acoustic piezo-sensors", *Sensors and Actuators A*, Vol. 78, pp. 88-91 (1999).
21. He H., Yin J., Li Y., Zhang Y., Qiu H., Xu J., Xu T., Wang C., "Size controllable synthesis of single-crystal ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanosheet dominated with {001} facets toward enhanced visible-light-driven photocatalytic activities", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 156-157, pp. 35-43 (2014).
22. Subohi O., Kumar G.S., Malik M.M., Kurchania R., "Synthesis of bismuth titanate with urea as fuel by solution combustion route and its dielectric and ferroelectric properties", *Optik*, Vol. 125, pp. 820-823 (2014).
23. Zarycka A., Lisinska-Czekaj A., Czuber J., Orkisz T., Ilczuk J., Czekaj D., "The sol-gel synthesis of bismuth titanate electroceramic thin films", *Materials Science-Poland*, Vol. 23, pp. 167-175 (2005).
24. Subohi O., Kumar G.S., Malik M.M., Kurchania R., "Optical properties and preparation of bismuth titanate ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) using combustion synthesis technique", *Optik*, Vol. 124, pp. 2963-2965 (2013).
25. Valant M., Suvorov D., "A stoichiometric model for sillenites", *Chemistry of Materials*, Vol. 14, pp. 3471-3476 (2002).
26. Hu Y., Sinclair D.C., "Relaxor-like dielectric behavior in stoichiometric sillenite $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ", *Chemistry of Materials*, Vol. 25, pp. 48-54 (2013).

27. Marinova V., Hsieh M.-Li, Lin S.H., Hsu K.Y., "Effect of ruthenium doping on the optical and photorefractive properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals", *Optics Communications*, Vol. 203, pp. 377-384 (2002).
28. Sebastian M.T., Jantunen H., "Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review", *International Materials Review*, Vol. 53, pp. 57-90 (2008).
29. Yao W.F., Wang H., Xu X.H., Cheng X.F., Huang J., Shang S.X., Yang X.N., Wan M., "Photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 243, pp. 185-190 (2003).
30. Shen C., Zhang H., Zhang Y., Xu H., Yu H., Wang J., Zhang S., "Orientation and temperature dependence of piezoelectric properties for sillenite-type $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals", *Crystals*, Vol. 4, pp. 141-151 (2014).
31. Tasaki Y., Sekita Y., Tanaka T., Yoshizawa S., Yoda K., Nittamachi T., "Low temperature preparation of $(\text{Bi,Nd})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by liquid-delivery MOCVD using neodymium precursors with high deposition efficiency", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 81, pp. 271-279 (2006).
32. Bedoya-Hincapie C.M., Restrepo-Parra E., Olaya-Florez J.J., Alfonso J.E., Flores-Ruiz F.J., Espinoza-Beltran F.J., "Ferroelectric behavior of bismuth titanate thin films grown via magnetron sputtering", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 11831-11836 (2014).
33. Ramesh R., Luther K., Wilkens B., Hart D.L., Wang E., Tarascon J.M., Inam A., Wu X.D., Venkatesan T., "Epitaxial growth of ferroelectric bismuth titanate thin films by pulsed laser deposition", *Applied Physics Letters*, Vol. 57, pp. 1505-1508 (1990).
34. Theis C.D., Yeh J., Schlom D.G., Hawley M.E., Brown G.W., Jiang J.C., Pan X.Q., "Adsorption-controlled growth of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by reactive MBE", *Applied Physics Letters*, Vol. 72, pp. 2817-2819 (1998).
35. Kao M.C., Chen H.Z., Young S.L., Chuang B.N., Jiang W.W., Song J.S., Jhan S.S., Chiang J.L., Wu L.T., "Effects of tantalum doping on microstructure and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by a sol-gel method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 338, pp. 139-142 (2012).
36. Harjuoja J., Vayrynen S., Putkonen M., Niinisto L., Rauhalä E., "Crystallization of bismuth titanate and bismuth silicate grown as thin films by atomic layer deposition", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 286, pp. 376-383 (2006).
37. Zhang H., Lü M., Liu S., Xiu Z., Zhou G., Zhou Y., Qiu Z., Zhang A., Ma Q., "Preparation and photocatalytic properties of sillenite $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ films", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 4930-4934 (2008).
38. Lazarević Z., Stojanović B.D., Varela J.A., "An approach to analyzing synthesis, structure and properties of bismuth titanate ceramics", *Science of Sintering*, Vol. 37, pp. 199-216, (2005).

39. Koch C.C., "Nanostructured Materials, Processing, Properties and Potential Applications", Noyes Publications, New York, (2002).
40. Yoleva A., Djambazov S., Ivanova Y., Kashchieva E., "Sol-gel synthesis of titanate phases from Aurivillius and sillenite type ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) ", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 46, pp. 255-260 (2011).
41. Srdic V.V., Mojic B., Bajac B., Rakic S., Pavlovic N., "Bismuth titanate thin films prepared by wet-chemical techniques: effect of sol ageing time", *Journal of Sol-Gel Technology*, Vol. 62, pp. 259-265 (2012).
42. Chen Y., Zhao G., Liang H., Xia W., "Synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $(\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/(\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ multilayered films prepared using novel photochemical sol-gel method", *Materials Letters*, Vol. 66, pp. 357-359 (2012).
43. Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, (1996).
44. Cullity B.D., "Elements of X-ray Diffraction", Addison Wesley pub., Menlo Park, CA, USA, p. 284, (1978).
45. Moulson A.J., Herbert J.M., "Electroceramics", 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, (2003).
46. Buessem W.R., Cross L.E., Goswami A.K., "Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 49, pp. 33-36 (1966).
47. Kholam Y.B., Deshpande S.B., Potdar H.S., Bhoraskar S.V., Sainkar S.R., Date S.K., "Simple oxalate precursor route for the preparation of barium strontium titanate: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ powders", *Journal of Materials Characterization*, Vol. 54, pp. 63-74 (2005).
48. Li Y.L., Chen L.Q., Asayama G., Schlom D.G., Zurbuchen M.A., Streiffer S.K., "Ferroelectric domain structures in $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ epitaxial thin films: electron microscopy and phase-field simulations", *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, pp. 6332-6340 (2004).

ترمودینامیک و سینتیک رفتار آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M برای استفاده در صفحات جداکننده پیل سوختی کربنات مذاب*

حسین عبدوس^(۱) منصور سلطانیه^(۲) حسین بنا متجدد امروز^(۳)

چکیده

رفتار ترمودینامیکی و سینتیکی آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M، در محلول یونکتیکی کربنات لیتیم و کربنات سدیم مذاب، به منظور جایگزینی در بخش آب بندی تر پیل های سوختی کربنات مذاب، مورد بررسی قرار گرفت. آلیاژ، به کمک روش ذوب مجدد قوسی تحت خلأ، تولید شد. مطالعات میکروسکوپی الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس محصولات حاصل از غوطه وری نمونه ها در کربنات مذاب، در سه دمای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد، به همراه تغییرات وزن آنها، نشان داد که آلیاژ در دو دمای ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت مناسبی در محیط کربنات مذاب ندارد. انهدام نمونه ها، به طور عمده، با مکانیزم نفوذی و نه انجام واکنش صورت می پذیرد. انرژی فعال سازی فرایند، ۴۲۳ کیلوژول بر مول تعیین و مشخص شد که سینتیک فرایند، با نفوذ آلومینیوم در فاز γ' کنترل می شود.

واژه های کلیدی آلیاژ IC221M، کربنات مذاب، نفوذ، صفحات جداکننده.

Thermodynamics and Kinetics of Immersion Behavior of IC221M Alloy as a Separator in Molten Carbonate Fuel Cell

H. Abdoos

M. Soltanieh

H. Banna Motejadded Emrooz

Abstract

The thermodynamic and kinetic behavior of nickel aluminide IC221M alloy in molten eutectic of lithium/sodium carbonate was investigated. The nickel aluminide IC221M alloy was produced by vacuum arc re-melting (VAR) method. Surface layer products formed after immersion in molten carbonate at 600, 650 and 700 °C were examined by SEM and XRD. The results along with weight difference calculations showed that IC221M alloy doesn't have a good resistance at 650 and 700 °C. It was evidenced that the destruction of the alloy is a diffusion-controlled process. The activation energy of the process was calculated to be 423 kJ/mol and the process kinetics were controlled by aluminum diffusion in γ' phase.

Keywords IC221M alloy, molten carbonate, diffusion, separator plate.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۸/۳ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۲/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی.

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

(۳) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فناوری های نوین.

مقدمه

معمولاً با توجه به شرایط کاری IC-221M، اکسیداسیون سطحی در آن صورت می‌گیرد. لذا غالب تحقیقات در مورد این آلیاژ، به منظور بهینه‌سازی عملکرد آن، در شرایط اکسیدی و کاهش سرعت اکسیداسیون صورت می‌گیرد، [13-15]. با این حال ترکیبات سطحی حاصل از اکسیداسیون این آلیاژ غالباً در محیط کربنات مذاب به عنوان ترکیبات مقاوم معرفی شده‌اند و لذا می‌توان ایده استفاده از عملیات اکسیداسیون سطحی را جهت ایجاد مقاومت به خوردگی در محیط کربنات مذاب معرفی کرد. در تحقیق حاضر، تاثیر محیط کربنات مذاب بر آلیاژ بدون پوشش مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

مواد و روش آزمایش‌ها

بر اساس شرایط کاری پیل کربنات مذاب، رفتار آلیاژ در محیط نمک کربنات مذاب با ترکیب یوتکتیک $43\text{Li}_2\text{CO}_3-57\text{Na}_2\text{CO}_3$ (ترکیب به درصد وزنی بیان شده است)، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌های مکعب مستطیل از آلیاژ IC-221M با ابعاد تقریبی $11 \times 5 \times 5$ میلیمتر و ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول (۱)، در نمک مذاب غوطه ور شدند. با توجه به خوردگی بالای ترکیب کربنات مذاب مذکور، از بوته آلومینا برای انجام آزمایش استفاده شد. با توجه به دمای کاری پیل‌های کربنات مذاب، سه دمای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، به عنوان دماهای مورد بررسی انتخاب شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ IC-221M مورد استفاده

در این تحقیق

عنصر	Ni	Al	Cr	Zr	Mo	B
درصد وزنی	پایه	۷/۹	۷/۷	۱/۷	۱/۴	۰/۰۰۸

به منظور تعیین میزان و روند خوردگی آلیاژ، زمان-های غوطه وری به صورت هم‌دما از ۰٫۵ ساعت تا ۱۲۵ ساعت در نظر گرفته شدند. نمونه‌ها پس از اتمام زمان غوطه وری به آرامی سرد و توزین شدند.

مهمترین عامل محدودکننده طول عمر در پیل سوختی کربنات مذاب، تماس مستقیم صفحات جداکننده با محیط کربنات مذاب و خوردگی این صفحات در بخش آب بندی تر می‌باشد. سوپرآلیاژهای پایه نیکل به عنوان مقاوم‌ترین مواد جهت این کاربرد معرفی شده‌اند؛ اما از نظر اقتصادی استفاده از آنها مقرون به صرفه نیست؛ لذا در غالب تحقیقات با هدف بهبود مقاومت به خوردگی صفحات جداکننده، پوشش‌های از جنس مواد مقاوم به خوردگی مانند آلومینیم و نیکل و یا ترکیبات بین فلزی آن‌ها، گزینه‌ی مناسب برای بهبود کارایی معرفی شده‌اند، [1-6]. آبکاری، پوشش‌های دوغابی، پاشش حرارتی و روش‌های رسوب بخار از جمله روش‌های پوشش دهی هستند که برای افزایش طول عمر صفحات جداکننده، پیشنهاد شده‌اند، [7-9]. همچنین گزارش شده است که آلیاژهای پایه نیکل مقاومت به خوردگی مناسبی در این محیط دارند، اما به لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر نیستند، [10].

آزمایش غوطه‌وری در محیط کربنات مذاب بر روی چهار ترکیب Ni_3Al , NiAl_3 , NiAl , Ni_2Al_3 در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، نشان داده است ترکیب NiAl که نقطه ذوب بالاتری نیز دارد، مقاومت به خوردگی بهتری در این محیط از خود نشان می‌دهد [1,11]؛ با این وجود به نظر می‌رسد تحلیلی برای رفتار خوردگی این ترکیبات در محیط کربنات مذاب ارائه نشده است و در غالب تحقیقات رویکرد انتخاب ماده مقاوم در محیط کربنات مذاب، طول عمر ماده در تماس با این محیط بوده است، لذا غالباً مکانیزمی برای نحوه خوردگی فلز و یا پوشش در این محیط ارائه نشده است.

آلیاژ IC-221M، عضوی از گروه آلیاژهای بر پایه ترکیب بین فلزی آلومیناید نیکل (Ni_3Al)، با خواص مشابه سوپرآلیاژهای پایه نیکل است. به دلیل درصد بالای فاز γ در این آلیاژ، افت خواص مکانیکی در آن تا حدود دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، مشاهده نمی‌شود، اما در دماهای بالاتر، سیر نزولی خواهد یافت، [12].

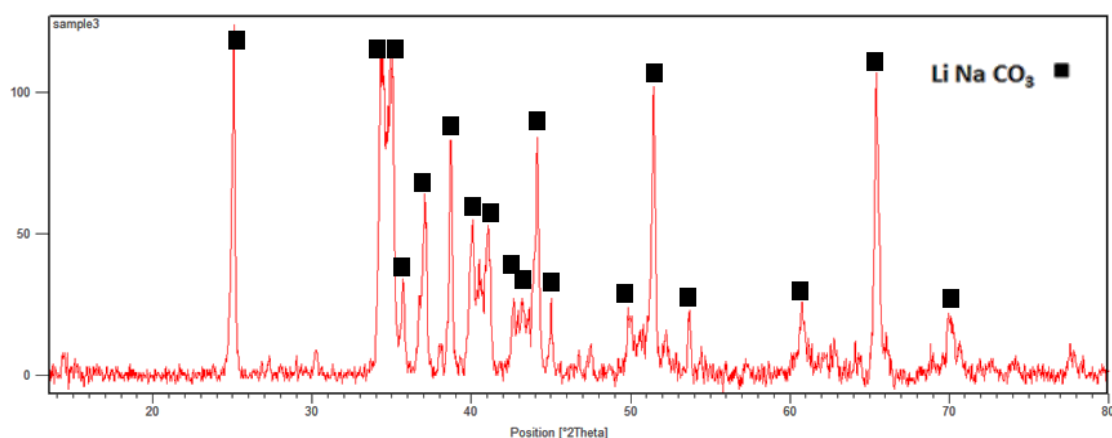
درشت ساختار در مقطع عرضی می توان گفت تشکیل آن ها به موازات سطح است. همچنین محصولات در محل های نزدیک به سطح زیرلایه (که به مرور زمان ابعاد آن کاهش یافته است) هم عرض نمونه ی مربوطه بعد از غوطه وری در نمک مذاب هستند، لذا ترتیب تشکیل این محصولات از قسمت بیرونی به سمت داخل و سطح زیرلایه است.

مطابق شکل (۳) تصاویر الکترون برگشتی حاصل از مقطع یکی از نمونه ها، نشان می دهد که ریزساختار این محصولات شامل دو فاز عمده بوده (سیاه و سفید رنگ) که متناوباً در طول محصولات سطحی از فصل مشترک آلیاژ و محصولات تا بیرونی ترین لایه (فصل مشترک محصولات و نمک مذاب) تکرار شده اند.

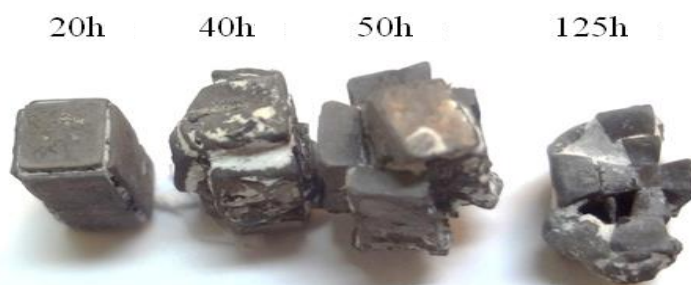
بررسی و شناسایی ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و شناسایی فازی با تکیه بر آزمون پراش پرتو ایکس صورت گرفت.

نتایج و بحث

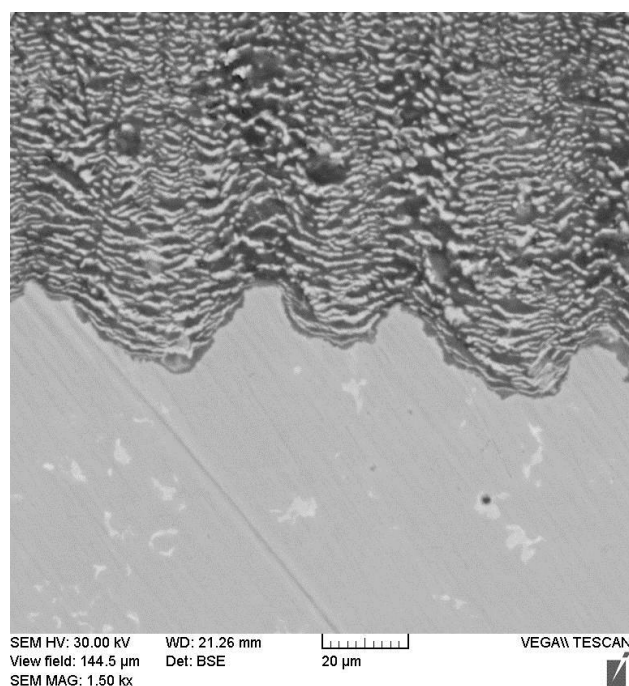
پس از ۱۲۵ ساعت غوطه وری در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد که بر روی تمامی وجوه نمونه های با شکل مکعب مستطیل، محصولاتی به صورت منظم رشد کرده اند و تقریباً تمام نمونه تبدیل به این محصولات شده است. مطابق شکل (۲) مشخص است که تشکیل این محصولات در طی زمان تدریجی بوده است و ایجاد آن ها ناشی از رخداد ناگهانی یک واکنش و یا فعال شدن یک سازوکار خوردگی نیست. این محصولات ترد بوده و با توجه به ظاهر



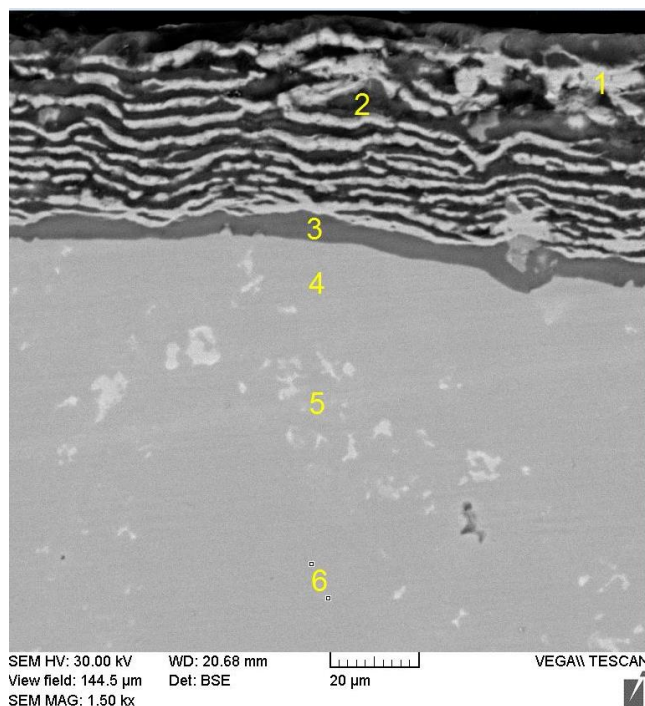
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده از نمک منجمد شده پس از ۲۰۰ ساعت آزمایش غوطه وری



شکل ۲ نمونه های آلیاژ ریختگی بعد از آزمایش غوطه وری در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد، به همراه محصولات سطحی حاصل بر روی وجوه آنها



شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی از فصل مشترک زیرلایه و محصولات سطحی نمونه‌ی غوطه ور شده به مدت ۱۰۰ ساعت در ۶۵۰ درجه سانتیگراد



شکل ۴ تصویر حاصل از میکروسکوپی الکترونی از نمونه غوطه ور شده به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد

نتایج آنالیز عنصری (EDX) از اجزا رسوب، نشان‌دهنده این مطلب است که بخش‌های سیاه‌رنگ همان‌طور که در شکل (۴) و جدول (۲) مشخص است، غنی از آلومینیم و بخش‌های سفیدرنگ غنی از نیکل

هستند.

است. هم‌چنین وزن نمونه‌ها بعد از جدا کردن رسوب از روی سطح، روند کاهشی را طی کرده است. بنابراین می‌توان گفت نمونه‌ها در حین غوطه‌وری برای تشکیل محصولات خوردگی به‌صورت مداوم مصرف شده‌اند و حالت تشکیل لایه‌ی محافظ، در نمونه‌ها به وجود نیامده است. در شکل (۵)، نمودار تغییرات وزن نمونه‌ها (تغییرات وزن نمونه‌ها به همراه محصولات خوردگی در سطح آن‌ها بر اساس وزن اولیه، در نظر گرفته شده است)، بر حسب زمان غوطه‌وری رسم شده است. از نمودار، اثرگذاری مستقیم دما بر میزان خوردگی قابل مشاهده است. در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد میزان افزایش وزن، نشان‌دهنده شدت خوردگی در مقایسه با دو دمای دیگر است.

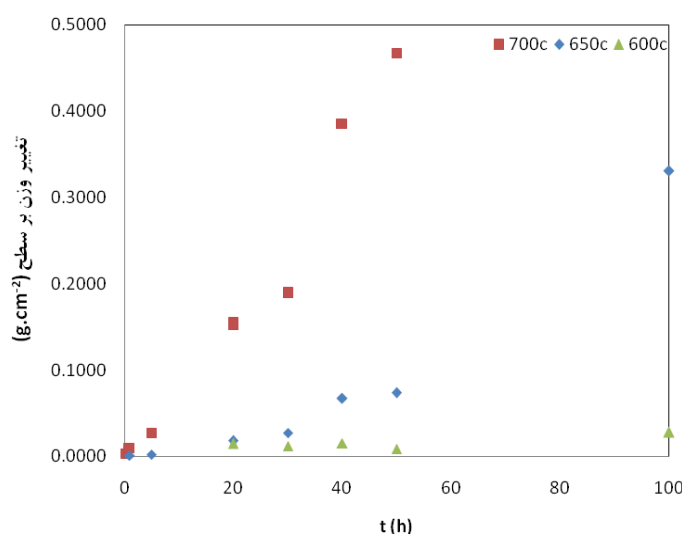
تصاویر میکروسکوپی نشان‌دهنده یکسان بودن ریزساختار در نمونه‌های مربوط به هر سه دما است. مطابق شکل (۶) در بازه دمایی آزمایش غوطه‌وری، ریزساختار محصولات سطحی خوردگی به‌صورت لایه‌های سفید و سیاه با آنالیز عنصری مشابه است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که نوع رفتار آلیاژ IC-221M در محیط کربنات مذاب مستقل از دما بوده و در اینجا با افزایش دمای نمک مذاب، تنها میزان شکل‌گیری محصولات سطحی تشدید خواهد شد.

جدول ۲ درصد اتمی مناطق مشخص شده در شکل (۴)

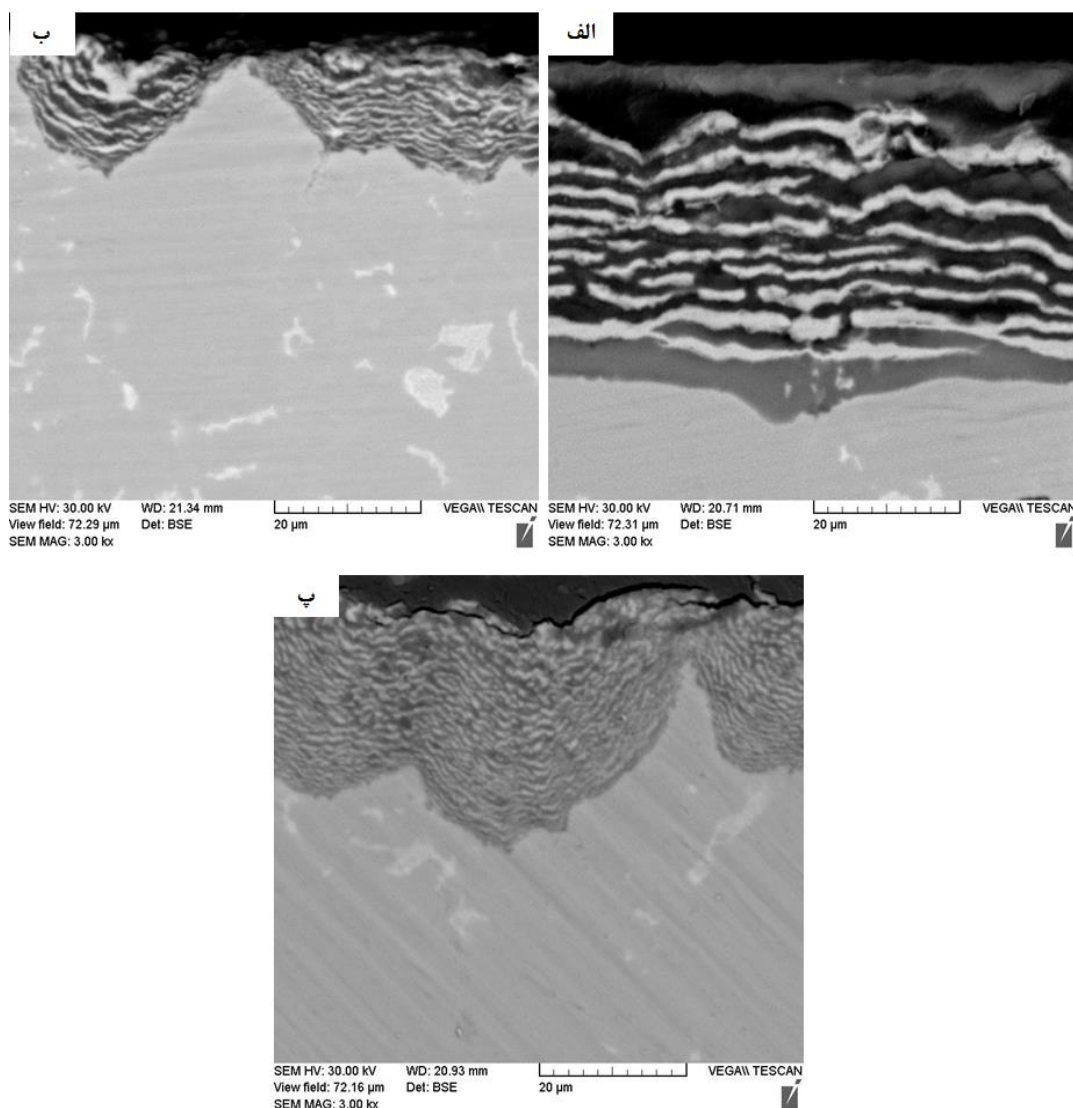
Zr	Cr	Ni	Al	
۱,۶	۳,۹	۷۰,۵	۱۸,۵	لایه سفید (۱)
۲,۰	۱۲,۱	۳۳,۶	۴۵,۵	لایه سیاه (۲)
۱,۲	۱۲,۸	۴۸,۹	۳۳,۳	لایه خاکستری (۳)
۱,۱	۷,۸	۶۸,۷	۱۹,۱	زیرلایه

عوامل موثر در فرایند

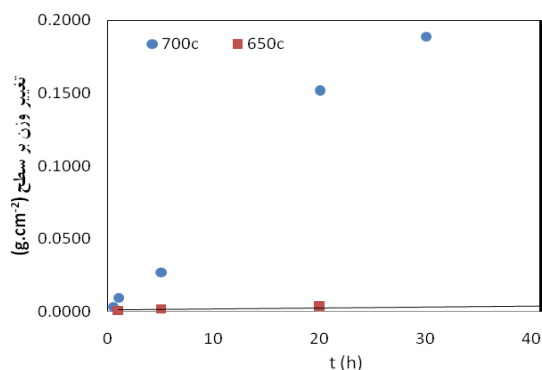
دمای غوطه‌وری. در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد و بعد از گذشت ۱۲۵ ساعت، نمونه آلیاژ تقریباً به‌طور کامل به محصولات خوردگی تبدیل شد. با کاهش دما به ۶۵۰ درجه سانتیگراد، میزان خوردگی نیز کاهش داشت، اما نمونه همچنان با ظاهری مشابه دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد خورده شد. در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و تا مدت‌زمان غوطه‌وری ۱۰۰ ساعت، پوسته تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها به مقدار بسیار کمتری نسبت به دماهای بالاتر مشاهده شد و همچنین روند تدریجی تشکیل لایه‌های سطحی تا مدت‌زمان ۱۰۰ ساعت دیده نشد. مقادیر وزن نمونه‌ها بعد از آزمایش، بیانگر افزایش وزن با طی زمان در نمونه‌ها



شکل ۵ نمودار افزایش وزن نمونه‌ها در آزمایش غوطه‌وری

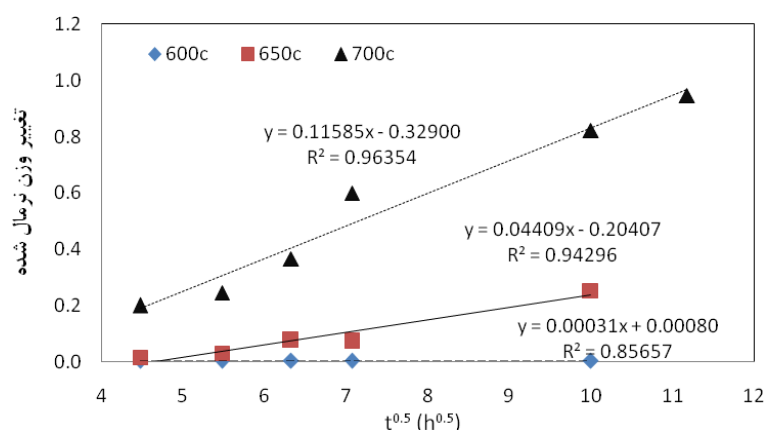


شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از نمونه‌های آزمایش غوطه‌وری: الف) ۱۰۰ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد (ب) ۲۰ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد و پ) ۲۰ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۷ نمودار افزایش وزن، بعد از آزمایش غوطه‌وری در دو دمای ۷۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتیگراد

زمان غوطه‌وری. مطابق شکل (۷)، به‌طور کلی می‌توان گفت که نقش افزایش زمان در آزمون غوطه‌وری، پیشروی میزان خوردگی است. حتی در زمان‌های کم نیز تغییرات وزن وجود دارد، اما مقدار آن ناچیز است. همچنین این شکل، نشان‌دهنده تأثیر بیشتر تغییرات دما در میزان خوردگی است. بنابراین هر دو عامل دما و زمان، عامل تشدید خوردگی هستند، اما تأثیری بر روی شکل و نحوه خوردگی آلیاژ نداشته‌اند.



شکل ۸ مقدار کاهش وزن نمونه‌ها بدون محصولات سطحی پس از آزمایش غوطه‌وری (با فرض کنترل‌کننده بودن نفوذ)؛ مقادیر مطلق اختلاف وزن رسم شده است

عامل کنترل‌گر فرایند

به منظور تعیین انرژی فعالسازی در حین فرایند خوردگی زیرلایه، می‌توان از میزان کاهش وزن آلیاژ زمینه، در هنگام انجام عملیات غوطه‌وری، استفاده کرد. شکل (۸)، نمودار کاهش وزن زیرلایه بعد از جداسازی محصولات سطحی را در سه دمای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. عدم مشاهده ترکیب جدید در محصولات سطحی، می‌تواند بیانگر این مطلب باشد که فرایند خوردگی آلیاژ هم‌ارز با فرایند تشکیل محصولات خوردگی است؛ بنابراین استفاده از نمودار کاهش وزن در تعیین انرژی فعالسازی می‌تواند نتیجه‌ای را ارائه دهد که در صورت استفاده از نمودار افزایش وزن نیز انتظار می‌رود داده‌ای مشابه آن حاصل شود.

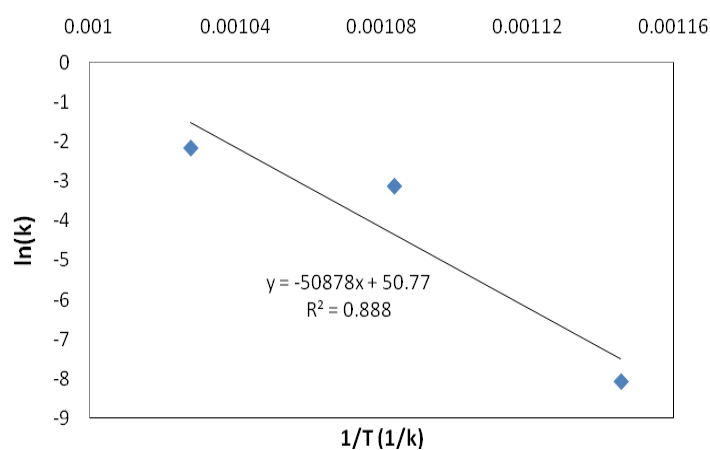
با در نظر گرفتن این مطلب که نفوذ فعال‌شونده‌ی با دما باشد، با استفاده از مقادیر ثابت سرعت در شکل (۸) می‌توان انرژی فعالسازی را به‌وسیله‌ی معادله‌ی آرنیوسی ($A = B \exp(-Q/RT)$) محاسبه کرد.

جدول ۴ مقادیر متغیرهای موردنیاز در تعیین انرژی فعالسازی با استفاده از ثوابت سرعت نمودار کاهش وزن

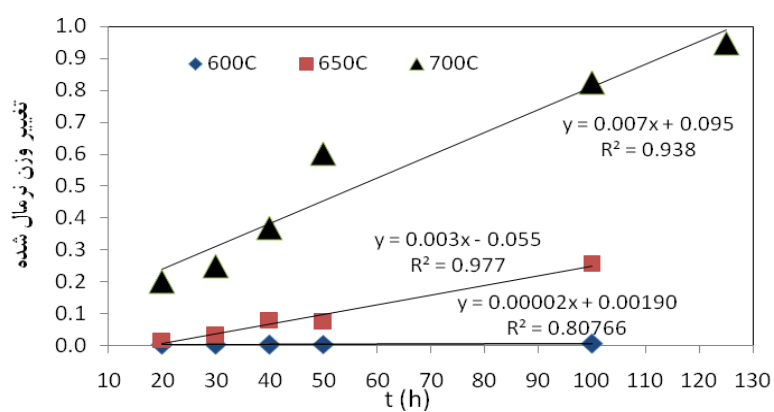
T (K)	1/T	k (1/h ^{0.5})	ln(k)
۹۷۳	۰/۰۱۰۲۸	۰/۱۱۵۸۵	-۲/۱۵۵۴۶
۹۲۳	۰/۰۱۰۸۳	۰/۰۰۴۴۰۹	-۳/۱۲۱۵۲
۸۷۳	۰/۰۱۱۴۵	۰/۰۰۰۳۱	-۸/۰۷۸۹۴

با استفاده از اطلاعات جدول (۴) و رسم نمودار تغییرات لگاریتم ثابت سرعت برحسب عکس دمای کلین، (شکل ۹)، مقدار انرژی فعالسازی معادل ۲۳ کیلوژول بر مول، به دست می‌آید.

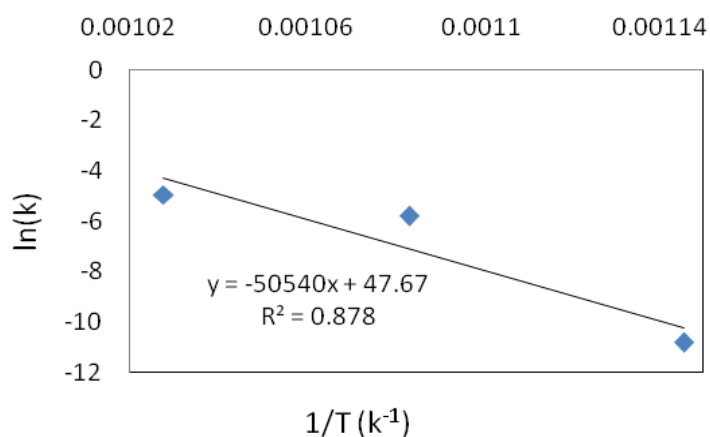
در تحقیقاتی که برای تعیین انرژی فعالسازی نفوذ عناصری مانند آلومینیم و نیکل انجام شده است، این مقدار برای نفوذ در ترکیب Ni_3Al به ترتیب $Q_{Ni \text{ in } Ni_3Al} = 225-301 \text{ kJ/mol}$ و $Q_{Al \text{ in } Ni_3Al} = 409 \text{ kJ/mol}$ اندازه‌گیری و گزارش شده است، [16-18]. همچنین مقادیر انرژی فعالسازی نفوذ در خود برای نیکل در حدود ۲۴۶ کیلوژول بر مول و برای آلومینیم ۱۵۰ کیلوژول بر مول محاسبه شده است، [19,20]. به این ترتیب، مقدار انرژی فعالسازی محاسبه شده نزدیک به مقدار انرژی فعالسازی لازم برای نفوذ آلومینیم در فاز γ' است و لذا فرایند خوردگی آلیاژ زیرلایه کنترل شونده توسط نفوذ آلومینیم است. اگر فرض شود واکنش شیمیایی کنترل‌کننده‌ی فرایند است، درجه واکنش در معادله‌ی سرعت $x = k.t^n$ معادل یک خواهد بود و با استفاده از ثوابت نمودارهای خطی نرخ تغییر وزن بر حسب زمان در دماهای مختلف، مطابق شکل (۱۰) و ترسیم لگاریتم آنها بر حسب عکس دمای کلین، شکل (۱۱)، می‌توان انرژی فعالسازی را محاسبه کرد.



شکل ۹ نمودار رسم شده بر اساس اطلاعات جدول (۴)



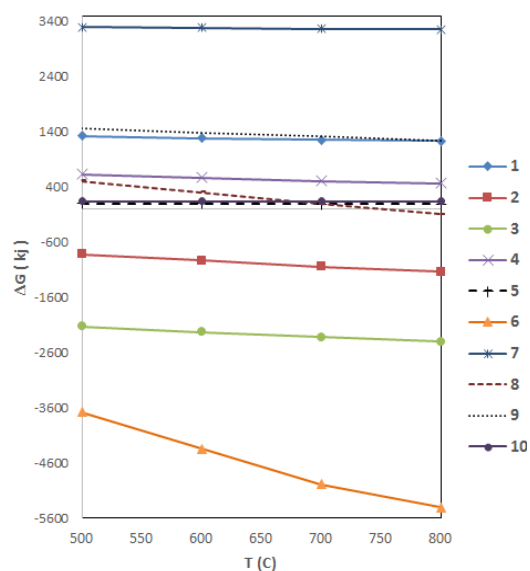
شکل ۱۰ مقدار کاهش وزن نمونه‌ها بدون محصولات سطحی پس از آزمایش غوطه‌وری (با فرض کنترل‌کننده بودن واکنش)



شکل ۱۱ نمودار تعیین انرژی اکتیواسیون فرایند، با فرض کنترل‌کننده بودن واکنش شیمیایی

انرژی فعالسازي واکنش(های) موثر، همانند حالت ترسیم لگاریتم آنها بر حسب عکس دمای کلون، تعیین قبل، با کمک شیب نمودار تغییر وزن بر حسب زمان و می شود. این مقدار معادل ۴۲۰/۵ کیلوژول بر مول

آزمون پراش پرتو ایکس (شکل ۱۳)، وجود ترکیباتی مانند Al_2O_3 و یا $NiAl_2O_4$ به مقدار قابل توجه را رد می کند. بنابراین با وجود محاسبه انرژی فعالسازی با فرض کنترل کننده بودن واکنش، می توان گفت اگر واکنشی انجام شود، در سازوکار خوردگی تأثیری ندارد و مقدار محصولات آن بسیار جزئی است.



شکل ۱۲ نمودار تغییرات انرژی آزاد واکنش های موجود در جدول (۶)

ساختار ناشی از غوطه وری در کربنات مذاب

شکل (۱۳) بیانگر عدم حضور ترکیبات بین فلزی نیکل و آلومینیم در محصولات سطحی است؛ به این معنی که حتی فاز γ' نیز در این محصولات دیده نمی شود. حضور نمک یوتکتیک در محصولات سطحی، به مقدار قابل توجه، نشان دهنده ورود این نمک در حالت مذاب به داخل لایه های سطحی است و این به معنی متخلخل بودن محصولات خوردگی است. همچنین مشاهده فاز یوتکتیک در الگوی پراش نشان می دهد که یون های موجود در نمک مذاب در طی آزمایش غوطه وری تقریباً به همان صورت باقی می ماند و با عناصر زیرلایه تشکیل ترکیب نمی دهند. با توجه به ورود نمک مذاب به داخل لایه های سطحی، پیشرای خوردگی و تشکیل محصولات در فصل مشترک آلیاژ و لایه های سطحی صورت می گیرد.

محاسبه می شود. مقدار انرژی فعالسازی واکنش های محتمل در سیستم، در تحقیقات پیشین ذکر نشده اند و لذا امکان تطبیق این عدد برای تعیین واکنش کنترل کننده، از طریق داده های تجربی وجود ندارد.

جدول ۵ مقادیر متغیرهای مورد نیاز در تعیین انرژی فعالسازی با استفاده از ثوابت سرعت نمودار کاهش وزن (با فرض کنترل کننده بودن واکنش)

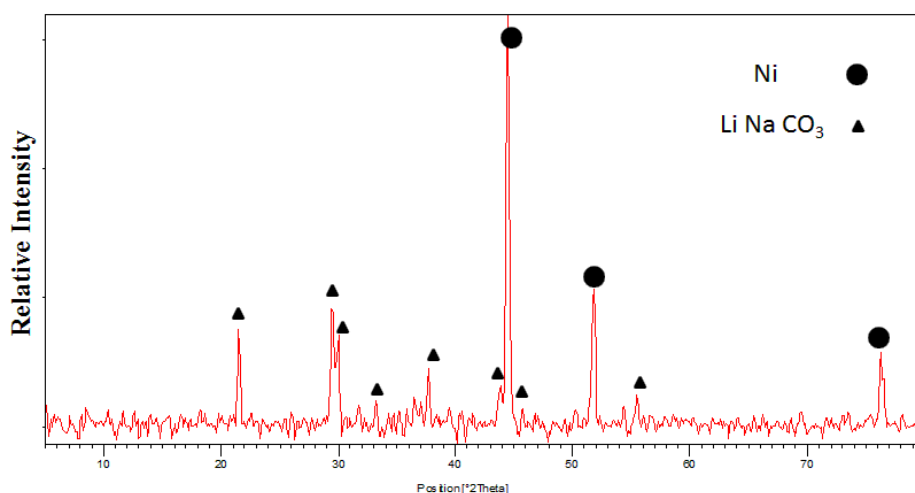
T	1/T	k (1/h)	ln(k)
۹۷۳	۰/۰۰۱۰۲۸	۰/۰۰۷۲	-۴/۹۳۳۶۷
۹۲۳	۰/۰۰۱۰۸۳	۰/۰۰۳	-۵/۸۰۹۱۴
۸۷۳	۰/۰۰۱۱۴۵	۰/۰۰۰۰۲	-۱۰/۸۱۹۸

مطابق جدول (۶) با در نظر گرفتن ترکیب نمک مذاب و عناصر و فازهای موجود در آلیاژ، می توان گستره ای از واکنش های محتمل را پیشنهاد داد. بررسی مقادیر اختلاف انرژی آزاد و صفر بودن فشار محصولات گازی در ابتدای فرایند، در این واکنش ها نشان می دهد که غالباً امکان انجام آن ها وجود دارد. در شکل (۱۲)، برخی از واکنش های محتمل در این مجموعه و تغییرات انرژی آزاد آن ها با دما نشان داده شده است.

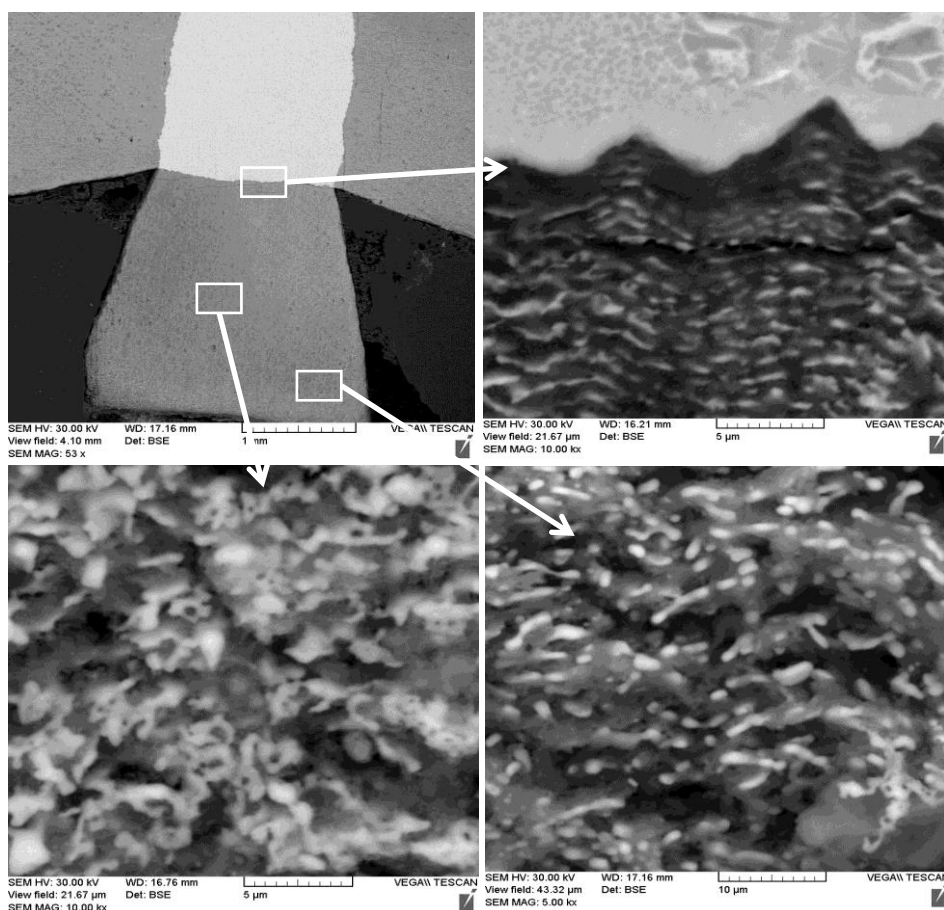
جدول ۶ برخی از واکنش های محتمل در حین آزمایش غوطه وری

۱	$3Li_2CO_3(l) + 4Al = Al_4C_3 + 3Li_2O + 3O_2(g)$
۲	$3Na_2CO_3(l) + 2Al = 3Na_2O + Al_2O_3 + 3CO(g)$
۳	$3Li_2CO_3(l) + 2Al = 3Li_2O + Al_2O_3 + 3CO(g)$
۴	$Li_2CO_3(l) + Ni = Li_2O + NiO + CO(g)$
۵	$Li_2CO_3(l) + Ni = NiO + 2Li + CO_2(g)$
۶	$5Al + 12Li_2CO_3(l) + Ni_3Al = 12Li_2O + 3NiO + Al_2O_3 + 12CO(g)$
۷	$2.5Ni_3Al + Al_2O_3 = 4.5NiAl + 3NiO$
۸	$3Na_2CO_3(l) + 2Al = Al_2O_3 + 6Na + 3CO_2(g)$
۹	$Na_2CO_3(l) + Ni = NiO + 2Na + CO_2(g)$
۱۰	$Ni_3Al = 3Ni + Al$

با وجود امکان پذیر بودن برخی از واکنش ها، نتایج



شکل ۱۳ الگوی پراش پرتو ایکس از محصولات سطحی نمونه غوطه ور شده به مدت ۱۲۵ ساعت در ۷۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱۴ تصویر میکروسکوپی الکترونی از نمونه غوطه ور شده به مدت ۱۲۵ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد

است. با توجه به ورود نمک مذاب به داخل لایه‌های سطحی، پیشروی خوردگی و تشکیل محصولات در فصل مشترک آلیاژ و لایه‌های سطحی صورت می‌گیرد.

شکل (۱۴)، تصویر میکروسکوپی سطح مقطع نمونه غوطه ور شده به مدت ۱۲۵ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به همراه محصولات سطحی بر روی آن

شده و در زیر سطح اولیه لایه‌ای متخلخل و فقیر از نیکل و یا غنی از آلومینیم و کروم بر جا می‌گذارد. تخلخل موجود در این لایه‌ها موجب تماس مجدد زیرلایه (آلیاژ) با محیط نمک مذاب شده و فرایند تکرار می‌شود.

نتیجه‌گیری

آلیاژ IC-221M به صورت ریختگی و بدون پوشش دهی سطحی، مقاومت به خوردگی مناسبی در محیط کربنات مذاب ندارد. آزمایش غوطه‌وری در دماهای ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد (مخصوصاً در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد)، نشان‌دهنده نرخ تغییرات وزن بر حسب زمان غوطه‌وری بالایی بوده است. پس از غوطه‌وری، محصولات سطحی با ساختار میکروسکوپی لایه‌لایه، به شکل منظم بر روی وجوه نمونه تشکیل می‌شود. با توجه به نرخ خوردگی نمونه‌ها، دمای آزمایش غوطه‌وری تاثیر قابل توجهی در میزان خوردگی دارد و اثر زمان غوطه‌وری، کمتر از این عامل است؛ به طوری که در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، تا مدت زمان ۱۰۰ ساعت، مقاومت به خوردگی آلیاژ قابل قبول بوده است. انرژی فعالسازی مربوط به فرایند تخریب، ۴۲۳ کیلوژول بر مول اندازه‌گیری شد که نشان می‌دهد فرایند کنترل شونده با نفوذ آلومینیم است.

کوچک‌تر شدن زیرلایه و درواقع پس رفت فصل مشترک به سمت زیرلایه نیز نشان‌دهنده این موضوع و همچنین شاهی برای نفوذ رو به بیرون در آلیاژ است. درعین حال مشاهده کیفی درشت ساختار نشان می‌دهد که ضخامت مجموع زیرلایه و محصولات در حال افزایش است و لایه‌های سطحی اولیه با افزایش میزان تخلخل در آن‌ها به صورت مداوم و منظم حجیم می‌شوند.

با توجه به کنترل کننده بودن نفوذ آلومینیم در فرایند، تجمع آلومینیم در زیر سطح اولیه ارجح نیست. بنابراین احتمال نفوذ غالب آلومینیم به سمت خارج، مردود است. پیش‌تر نیز نتایج آنالیز عنصری نشان دادند که در طی آزمون غوطه‌وری، با وجود کوچک شدن متوالی زیرلایه، تغییرات ترکیب قابل توجهی درون زیرلایه، در فواصل مختلف از سطح وجود ندارد.

همچنین به نظر می‌رسد، تخلخل در فاز سیاه‌رنگ بیشتر مشهود است که می‌تواند دلیل نفوذ رو به بیرون نیکل از این لایه‌ها باشد. با توجه به نقش نفوذ در فرایند در کنار ریزساختار محصولات سطحی و نبود مقادیر قابل توجهی از ترکیبات جدید در آنها می‌توان عامل اولیه شکل‌گیری محصولات سطحی را نفوذ غالب رو به بیرون نیکل بر روی سطح اولیه دانست؛ در نتیجه به دلیل کند بودن سرعت نفوذ آلومینیم، بر روی سطح اولیه لایه‌های غنی از نیکل به صورت متخلخل تشکیل

مراجع

1. Hwang E.R., Kang S.G., "A study of a corrosion-resistant coating for a separator for a molten carbonate fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 76, pp. 48-53, (1998).
2. Kawabata Y., Fujimoto N., Yamamoto M., Nagoya T., Nishida M., "Long-term corrosion resistance of Al-Ni-plated material and Al-plated material in molten carbonate environment", *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 324-328, (2000).
3. Lindbergh G., Zhu B., "Corrosion behaviour of high aluminium steels in molten carbonate in an anode gas environment", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 1131-1140, (2001).
4. Zhu B., Lindbergh G., "Corrosion behaviour of high-chromium ferritic steels in molten carbonate in cathode environment", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 2593-2604, (2001).

5. Durante G., Vegni S., Capobianco P., Golgovici F., "High temperature corrosion of metallic materials in molten carbonate fuel cells environment", *Journal of Power Sources*, Vol. 152, pp. 204-209, (2005).
6. Randström S., Lagergren C., Capobianco P., "Corrosion of anode current collectors in molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 160, pp. 782-788, (2006).
7. Agüero A., García de Blas F.J., García M.C., Muelas R., Román A., "Thermal spray coatings for molten carbonate fuel cells separator plates", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 146-147, pp. 578-585, (2001).
8. Pérez F.J., Duday D., Hierro M.P., Gómez C., Agüero A., García M.C., "Hot corrosion study of coated separator plates of molten carbonate fuel cells by slurry aluminides", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 161, pp. 293-301, (2002).
9. Fujimoto N., Yamamoto M., Nagoya T., "Estimation of the lifetime of Al/Ni-plated material for wet-seal area in molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 71, pp. 231-238, (1998).
10. Huijsmans J.P.P., Kraaij G.J., Makkus R.C., Rietveld G., Sitters E. F., Reijers H.T.J., "An analysis of endurance issues for MCFC", *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 117-121, (2000).
11. ASM handbook Vol. 3: alloy phase diagrams: material information society, (1992).
12. Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys. Ohio, USA: ASM international, (2000).
13. Lee D., Santella M.L., Anderson I.M., Pharr G.M., "Thermal aging effects on the microstructure and short-term oxidation behavior of a cast Ni₃Al alloy", *Intermetallics*, Vol. 13, pp. 187-196, (2005).
14. Lee D., Santella M., Anderson I., Pharr G., "Long-term oxidation of an as-cast Ni₃Al alloy at 900C and 1100C", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, pp. 1855-1869, (2005).
15. Lee D., Santella M.L., "Thermal aging effects on the mechanical properties of as-cast Ni₃Al-based alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 428, pp. 196-204, (2006).
16. Yu S., Wang C.Y., Yu T., Cai J., "Self-diffusion in the intermetallic compounds NiAl and Ni₃Al: An embedded atom method study", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 396, pp. 138-144, (2007).
17. Ikeda T., Almazouzi A., Numakura H., Koiwa M., Sprengel W., Nakajima H., "Single-phase interdiffusion in Ni₃Al", *Acta Materialia*, Vol. 46, pp. 5369-5376, (1998).
18. Divinski S., Frank S., Södervall U., Herzig C., "Solute diffusion of Al-substituting elements in Ni₃Al and the diffusion mechanism of the minority component", *Acta materialia*, Vol. 46, pp. 4369-4380, (1998).
19. Chen S.J., Huang H.L., "Diffusion activation energies in face-centered cubic metals using the Morse potential function", *Chinese Journal of Physics*, Vol. 19, pp. 106-112, (1981).
20. Hargather C.Z., Shang S.L., Liu Z.K., Du Y., "A first-principles study of self-diffusion coefficients of FCC Ni", *Computational Materials Science*, Vol. 86, pp. 17-23, (2014).

تأثیر مورفولوژی بینیت بر خواص مکانیکی فولاد سه فازی فریت- بینیت- مارتنزیت*

امیر طالبی^(۱)مهدی قبیتهی حسب^(۲)

چکیده

فولادهای دو و سه فازی خواص منحصر بفردی همچون رفتار تسلیم پیوسته، نسبت استحکام تسلیم به استحکام کششی کم، سرعت کار سختی بالا و درصد ازدیاد طول همگن زیاد دارند، لذا در صنایع خودروسازی به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند. هدف از این مطالعه، ایجاد ریزساختار سه فازی فریتی- بینیتی - مارتنزیتی با استحکام بالا و شکل پذیری مطلوب می باشد. در این تحقیق، عملیات آستنینه کردن در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت بر روی نمونه های فولاد ۴۱۴۰ انجام شد. سپس نمونه ها در دمای ۷۲۰ درجه سانتی گراد (منطقه فریت-آستنیت) به مدت ۳ دقیقه نگهداری و جهت بدست آوردن مورفولوژی های متفاوت بینیت، به حمام نمک با دماهای متفاوت ۳۸۰، ۴۰۰، ۴۲۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ دقیقه انتقال داده شدند. و در نهایت در آب به منظور تشکیل مارتنزیت کوئنچ گردیدند. مطالعه ریز ساختار نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که با افزایش دمای آستمپرینگ از ۳۸۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد، مورفولوژی از بینیت پایین به بینیت بالا تغییر می کند. با انجام آزمون های سختی و کشش مشخص گردید که افزایش دمای آستمپرینگ موجب کاهش مقادیر سختی، استحکام تسلیم، استحکام کششی نهایی، ازدیاد طول و همچنین کاهش مقادیر n و K در رابطه هولمن می شود. شکست نگاری نمونه های تست کشش به وسیله استریو میکروسکوپ نشان داد که با افزایش دمای آستمپرینگ، سطح شکست از نرم به ترد تغییر می کند.

واژه های کلیدی دمای آستمپرینگ؛ بینیت پایین؛ بینیت بالا؛ خواص کششی؛ سختی.

Effect of Bainite Morphology on the Mechanical Properties of a Ferrite- Bainite- Martensite Triple-Phase Steel

A. Talebi

M. Ghobeiti-Hasab

Abstract

Dual and triple phase steels have unique properties such as continuous yielding behavior, low ratio of yield strength to tensile strength, high work hardening rate and high homogenous elongation percentage; thus, they are used widely in automotive industries. The aim of this study is to develop a triple-phase microstructure of ferrite-bainite-martensite with high strength and desirable ductility. In this research, the samples of 4140 steel were austenitized at 850°C for 1 hour. Then, the samples were kept at temperature of 720°C (the ferrite-austenite region) for 3 minutes, and transferred to a salt bath at different temperatures of 380, 400, 420 and 450°C for 4 minutes to obtain various morphologies of bainite, finally quenched in water to form martensite. The observation of the microstructure by a scanning electron microscope showed that with increasing austempering temperature from 380 to 450°C, the morphology changes from lower bainite to upper bainite. Hardness and tensile tests revealed that by increasing the austempering temperature the hardness, yield strength, ultimate tensile strength, elongation and the amounts of "n" and "k" in the Holloman equation, decrease. Fractography of the tensile tested specimens by a stereo-microscope showed that with increasing the austempering temperature, the fracture surface changes from ductile to brittle.

Keywords Austempering Temperature, Lower Bainite, Upper Bainite, Tensile Properties, Hardness.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۱۰/۱۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۳/۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) مربی، گروه مهندسی متالورژی، آموزشکده فنی و حرفه ای سما، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد دزفول، دزفول.

(۲) نویسنده مسئول استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد دزفول، دزفول. Email: ghobeiti@iaud.ac.ir

مقدمه

فولادهای سه فازی با دارا بودن خواص مکانیکی برتر از جمله رفتار تسلیم پیوسته و شکل پذیری مطلوب در مقایسه با سایر فولادها، در کاربردهای استحکام بالا مثل خودروسازی و صنایع هوا فضا توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [1-3].

برای مثال اگر چه فولادهای کم آلیاژ استحکام بالا (HSLA) دارای استحکامی عالی هستند اما شکل پذیری آنها با مشکلات فراوانی روبه‌رو است؛ لذا انعطاف پذیری مورد نیاز در طراحی قطعات با اشکال پیچیده، استفاده از این فولادها را شدیداً با محدودیت مواجه می‌کند. نتیجه این امر افزایش روز افزون کاربرد فولادهای دو و سه فازی است [4-6].

پور انوری با بررسی کسر حجمی مارتنزیت بر رفتار کارسختی فولاد دو فازی فریتی- مارتنزیتی گزارش داد که با افزایش کسر حجمی مارتنزیت کارسختی افزایش می‌یابد [1].

بختیاری و اکرامی طی تحقیقی تأثیر مورفولوژی بینیت را بر خواص مکانیکی فولاد ۴۳۴۰ دوفازی فریتی- بینیتی بررسی کردند و گزارش دادند که ترکیبی از بهترین خواص (استحکام تسلیم، استحکام کششی نهایی، ازدیاد طول، چقرمگی شکست و سختی) با ریزساختار بینیت پایین در دمای آستمپرینگ ۳۵۰ درجه سانتی گراد حاصل

می‌شود [2].

زارع و اکرامی با بررسی اثر کسر حجمی مارتنزیت بر خواص کششی فولادهای سه فازی در دماهای پایین آستمپرینگ، نتیجه گرفتند که افزایش کسر حجمی مارتنزیت مقادیر استحکامی را افزایش می‌دهد [7]. آنها همچنین با بررسی اثر کسر حجمی مارتنزیت بر رفتار کارسختی فولادهای سه فازی در دماهای پایین آستمپرینگ، نتیجه گرفتند که افزایش کسر حجمی مارتنزیت کارسختی را افزایش می‌دهد [8].

در تحقیق حاضر تأثیر مورفولوژی بینیت بر سختی و خواص کششی فولاد ۴۱۴۰ سه فازی فریتی- بینیتی- مارتنزیتی با کسر حجمی یکسان از فازهای فریت (کسر حجمی ۳۴ درصد) و بینیت- مارتنزیت (کسر حجمی ۶۶ درصد) بررسی شده است.

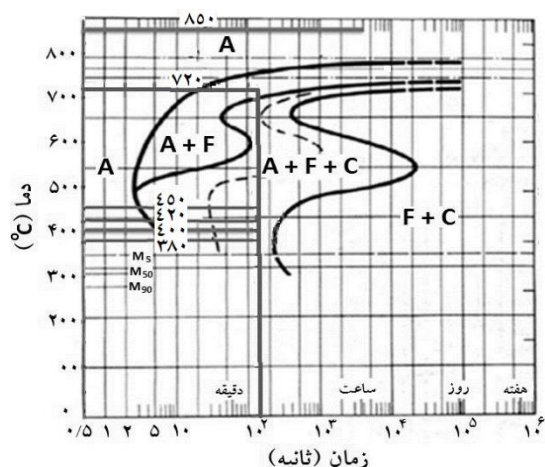
مواد و روش تحقیق

ماده اولیه مورد استفاده در این تحقیق بصورت میل گرد فولادی با قطر ۱۰ میلی‌متر انتخاب گردید. آنالیز کوانتومتری این فولاد (استاندارد ASTM E 415-08) در جدول (۱) ارائه شده است. ترکیب شیمیایی ارائه شده در این جدول نشان می‌دهد که این ترکیب مطابق با فولاد AISI 4140 می‌باشد.

جدول ۱ آنالیز کوانتومتری فولاد مورد بررسی
در این تحقیق (مقادیر بر حسب درصد وزنی می‌باشند)

Mo	Si	Mn	Cr	C	Fe
۰/۲۲۱	۰/۳۴۲	۰/۷۴۱	۱/۱۳	۰/۴۱۶	بالانس
Cu	Co	Al	Ni	S	P
۰/۰۱۱۹	۰/۰۰۴۱	۰/۰۳۱۱	۰/۰۲۷۳	۰/۰۲۱۴	۰/۰۱۵
Sn	Pb	W	V	Ti	Nb
۰/۰۰۰۷۵	۰/۰۰۲۴	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۳۴	۰/۰۰۱۸	۰/۰۰۰۶۷

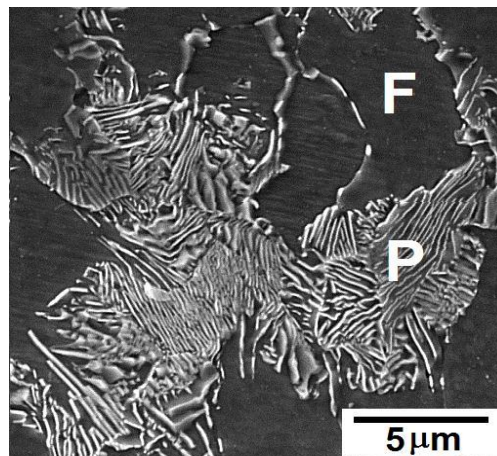
انتخاب دماها و زمان های مذکور بر اساس نمودار دما- زمان- استحاله (T-T-T) فولاد ۴۱۴۰ (شکل ۳) می- باشد. برای مثال در دماهای بالاتر از ۷۲۰ درجه سانتی گراد، زمان اتمام استحاله در منطقه دو فازی فریت- آستنیت بسیار طولانی است. در دماهای کمتر از آن زمان استحاله خیلی کوتاه است و امکان تشکیل ریزساختار کاملاً فریتی وجود دارد. لذا برای دو فازی کردن، دمای ۷۲۰ درجه سانتی گراد مطلوب می- باشد که در این دما طبق نمودار T-T-T پس از زمان ۳ دقیقه، در منطقه دو فازی قرار می- گیرد. انتخاب محدوده دمایی ۳۸۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد به این دلیل است که این محدوده دمایی، پایین تر از تشکیل پرلیت و بالاتر از تشکیل مارتنزیت می- باشد. انتخاب زمان ۴ دقیقه در این دما برای اطمینان از تشکیل بینیت است.



شکل ۳ نمودار T-T-T فولاد ۴۱۴۰ [9]

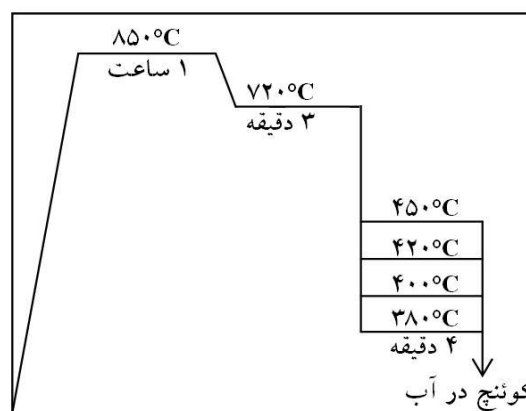
در این تحقیق، از کوره عملیات حرارتی الکتریکی مدل AZAR 1250، ساخت ایران و کوره حمام نمک مدل SAMIM 1250، ساخت ایران و نمک مذاب AS140 استفاده گردید. حمام نمک موجب تغییر دمای کل قطعه با سرعت یکسان می- گردد و نمک مذاب از تغییر ترکیب شیمیایی قطعه در حمام نمک جلوگیری می- کند. مورفولوژی بینیت در نمونه های عملیات حرارتی شده تحت دماهای مختلف به وسیله میکروسکوپ

مشاهده ریزساختار نمونه اولیه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA/TESCAN، ساخت آلمان و اچ شده با محلول نایتال ۲ درصد نشان داد که ریزساختار آن فریتی- پرلیتی می- باشد (شکل ۱).



شکل ۱ ریزساختار اولیه فولاد ۴۱۴۰ (فریت: F، پرلیت: P)

برای ایجاد ریزساختار فریت- بینیت- مارتنزیت، ابتدا میل گردهای فولاد ۴۱۴۰ در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه آستنیت و بلافاصله در کوره ای دیگر با دمای ۷۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ دقیقه نگهداری شدند. سپس برای تشکیل مورفولوژی های مختلف بینیت، در حمام نمک با دماهای متفاوت ۳۸۰، ۴۰۰، ۴۲۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ دقیقه نگهداری و نهایتاً در آب کوئنچ شدند (شکل ۲).



شکل ۲ شماتیک سیکل عملیات حرارتی مورد استفاده در تحقیق

ساختار سه فازی، مورفولوژی های متفاوتی دارد. دو فاز مارتنزیت و بینیت به صورت تیغه های روشن و فاز فریت به رنگ تیره دیده می شود (شکل ۴-الف) تا (د). آنالیز تصویری ریزساختار با استفاده از نرم افزار CLEMEX نشان داد حجم فریت در تمامی آنها ۳۴ درصد است.

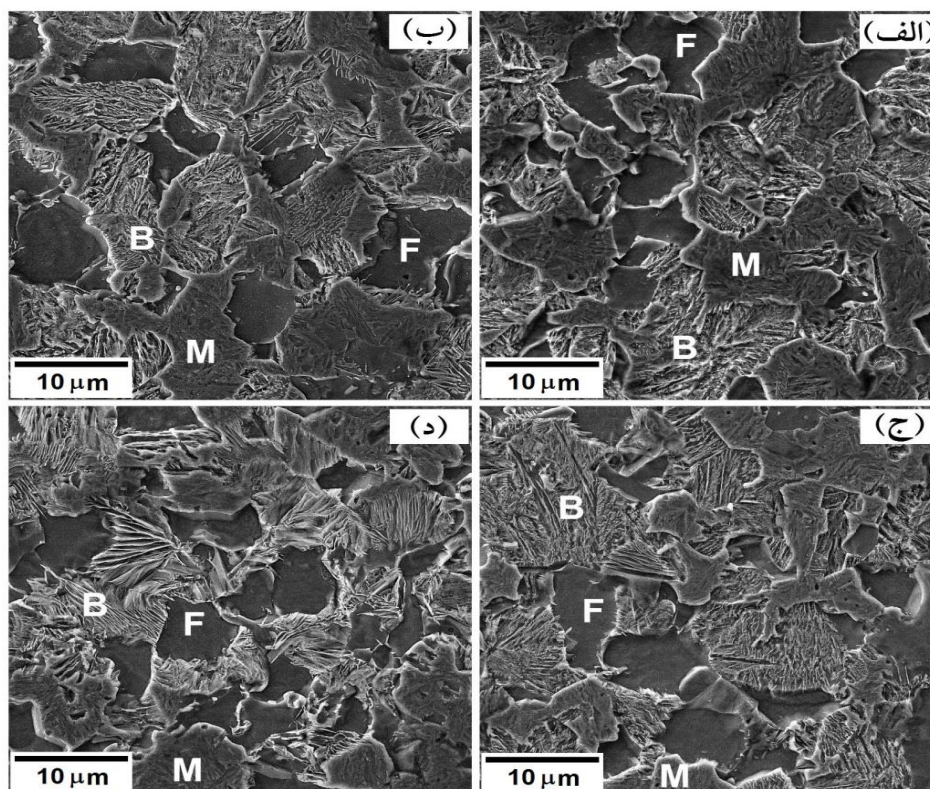
شکل (۵-الف) تا (د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی یکسان از فاز بینیت در نمونه های آستمپرینگ شده در دماهای مختلف را نشان می دهد. شکل (۵-الف) وجود تیغه های موازی سوزنی شکل بینیت را در نمونه آستمپرینگ شده در دمای ۳۸۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد. این ساختار با توجه به دمای آستمپرینگ نزدیک به MS، ساختار بینیت پایین است.

الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Mira 3-XMU، ساخت آلمان مورد مشاهده و بررسی قرار گرفت (تصویر برداری توسط الکترون های ثانویه انجام شد). آزمون سختی ویکرز بر اساس استاندارد ASTM E384 با مقدار بار اعمالی ۳۰ kgf انجام شد. نمونه های آزمون کشش با استاندارد ASTM E8/E8M آماده سازی و توسط دستگاه یونیورسال با سرعت ۱ میلی متر بر دقیقه تحت آزمون قرار گرفتند.

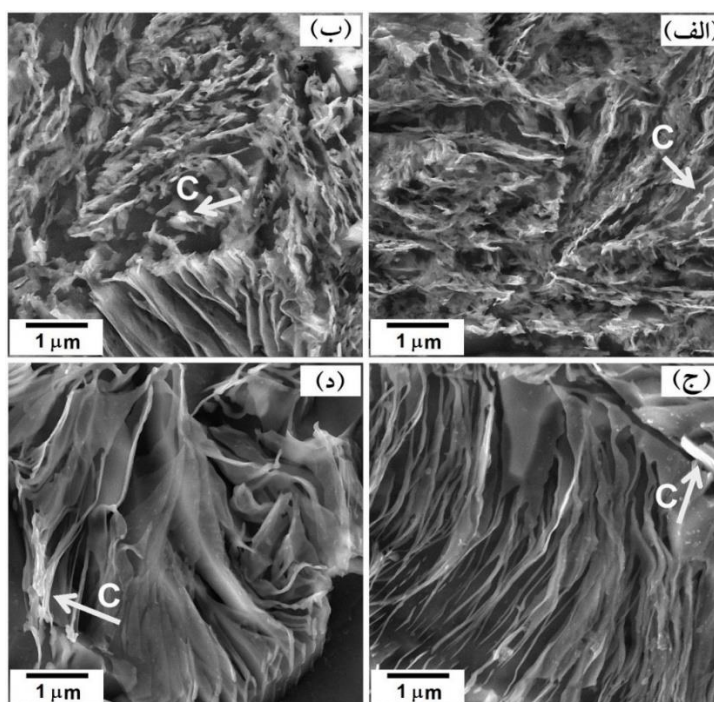
نتایج و بحث

ریزساختار

بررسی ریزساختار نمونه های عملیات حرارتی شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که با توجه به انتخاب دماهای مختلف آستمپرینگ (۳۸۰، ۴۰۰، ۴۲۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد)، بینیت تشکیل شده در



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه آستمپرینگ شده در دمای (الف) ۳۸۰، (ب) ۴۰۰، (ج) ۴۲۰ و (د) ۴۵۰ درجه سانتی گراد (فریت: F، بینیت: B، مارتنزیت: M)



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی بینیت نمونه آستمپرینگ شده در دمای (الف) ۳۸۰، (ب) ۴۰۰، (ج) ۴۲۰ و (د) ۴۵۰ درجه سانتی گراد (کاربرد موجود در بینیت: C)

بینیت پایینی (سوزنی) به بینیت بالایی (لایه‌ای) می باشد. در بینیت پایین، فریت موجود در بینیت، اشباع شده از کربن می باشد و باعث سختی بالاتر می شود. همچنین در بینیت پایین اندازه ذرات کاربید تشکیل شده نسبت به بینیت بالا کوچکتر است، که این پدیده نیز افزایش سختی را به دنبال دارد [2,10].

خواص کششی

استحکام فولادهای سه فازی با رابطه (۱) بیان می شود:

$$\sigma = \sigma_F V_F + \sigma_B V_B + \sigma_M V_M \quad (1)$$

که در آن σ_F استحکام فریت، V_F کسر حجمی فریت، σ_B استحکام بینیت، V_B کسر حجمی بینیت، σ_M استحکام مارتنزیت، V_M کسر حجمی مارتنزیت و σ استحکام کل می باشد. مطابق این رابطه، اگر کسر حجمی فازهای فریت، بینیت و مارتنزیت ثابت باشد و میزان تنش اعمالی بر نمونه نیز ثابت باشد می توان تأثیر مورفولوژی بینیت را بر خواص مکانیکی فولادهای سه فازی مورد بررسی قرار داد [1,7].

شکل (۵-ب)، تیغه های موازی سوزنی شکل به همراه صفحات ضخیم از سمیتیت و فریت را نشان می دهد که نشانگر مخلوط بینیت بالا و بینیت پایین در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای آستمپرینگ ۴۰۰ درجه سانتی گراد است.

شکل (۵-ج) مورفولوژی بینیت در دمای آستمپرینگ ۴۲۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. در این تصویر فقط بینیت بالا که متشکل از لایه های ضخیم سمیتیت و فریت می باشد قابل مشاهده است. شکل (۵-د) نشان می دهد که مورفولوژی بینیت در دمای آستمپرینگ ۴۵۰ درجه سانتی گراد همانند دمای ۴۲۰ درجه سانتی گراد است با این تفاوت که لایه های موجود در بینیت بالایی، ضخیمتر هستند.

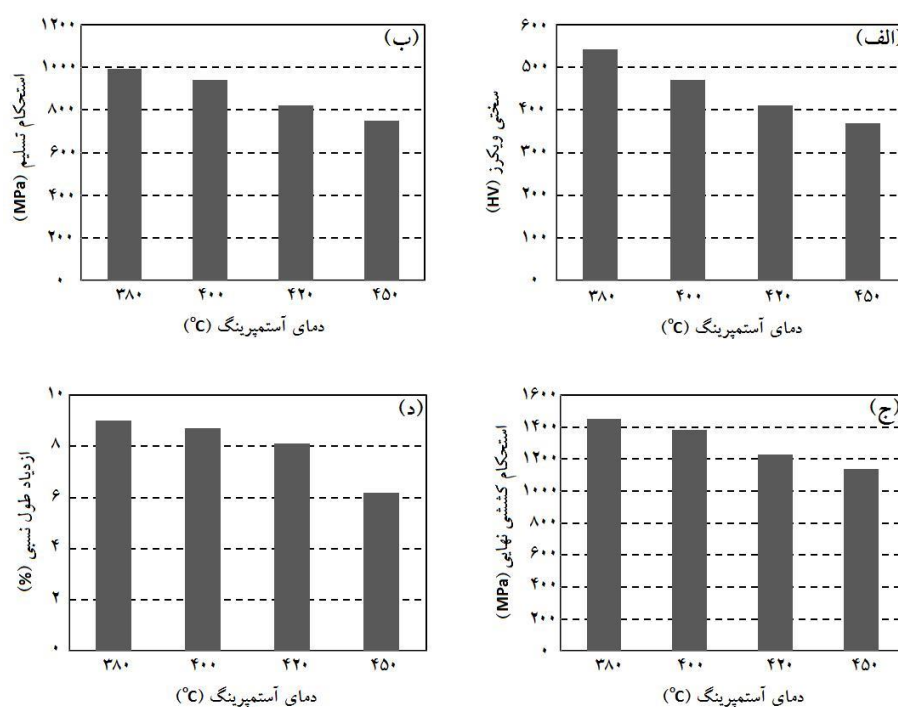
سختی

شکل (۶-الف)، نمودار تغییر عدد سختی ویکرز مقطع نمونه ها با افزایش دمای آستمپرینگ را نشان می دهد. کاهش سختی با افزایش دمای آستمپرینگ از ۳۸۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد، به دلیل تغییر مورفولوژی بینیت از

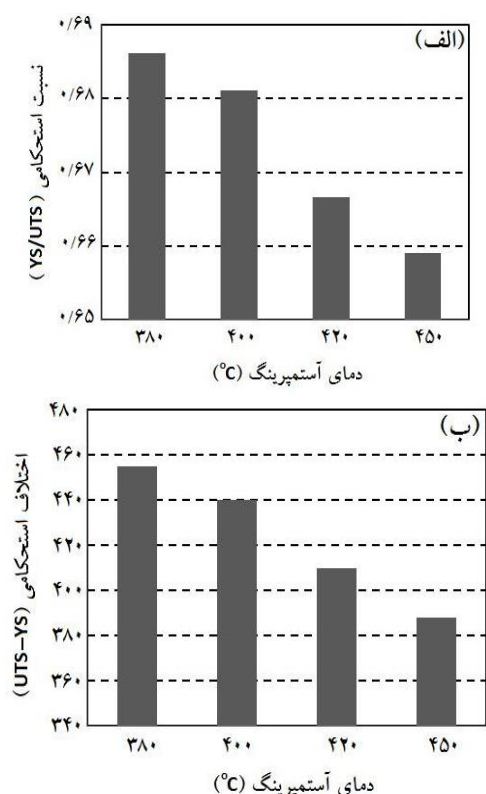
با توجه به شکل (۶-د) با افزایش دمای آستمپرینگ، درصد ازدیاد طول نسبی کاهش می یابد که این مطلب را می توان به کاهش سرعت کارسختی نمونه در منطقه گلوویی طی تغییر شکل پلاستیک نسبت داد. سرعت کار سختی برای بینیت بالا کمتر از بینیت پایین است [2]. در ادامه به بحث کارسختی پرداخته خواهد شد.

سطح زیر نمودار تنش- کرنش، معیار چقرمگی مواد از طریق آزمون کشش می باشد. افزایش سطح زیر منحنی تنش- کرنش گویای چقرمگی بالاتر و رفتار نرم تر ماده در مقابل شکست است. شکل (۷) نمودار تنش-کرنش مهندسی تا نقطه (UTS) را برای نمونه های آستمپر شده در دماهای مختلف نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود مساحت زیر نمودار تنش- کرنش با افزایش دمای آستمپرینگ کاهش می یابد؛ لذا می توان نتیجه گرفت که ریزساختار شامل بینیت پایین، علاوه بر استحکام بالا دارای چقرمگی بالاتری نیز است.

با توجه به انتخاب دما و زمان های یکسان در منطقه دو فازی و مشابه بودن کسر حجمی فریت در همه نمونه ها، تنها متغیرهای تاثیرگذار بر روی استحکام، مورفولوژی بینیت و نیز کسر حجمی فازهای بینیت و مارتنزیت می باشد. شکل (۶-ب) و (ج) نشان می دهد که استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی با افزایش دمای آستمپرینگ در اثر تغییر مورفولوژی از بینیت پایین با مورفولوژی سوزنی شکل به بینیت بالا با مورفولوژی لایه ای ضخیم، کاهش می یابد. انتقال دشوار اتم های کربن به نقاط دورتر در بینیت پایین باعث نازک شدن تیغه های فریت و سمیتیت و در نتیجه افزایش استحکام تسلیم می شود. ارتباط استحکام تسلیم با ضخامت تیغه های فریت و سمیتیت در بینیت بر اساس معادله هال- پیچ می باشد [10]. علاوه بر آن، بینیت پایین دارای چگالی بالاتری از نابجایی ها است که باعث کار سختی بالاتر و در نتیجه افزایش بالاتر استحکام می گردد [11].



شکل ۶ نمودار تغییر: الف) سختی، ب) استحکام تسلیم، ج) استحکام کششی نهایی و د) ازدیاد طول نسبی نمونه های آستمپرینگ شده در دماهای مختلف



شکل ۸. نمودار تغییرات: الف) نسبت استحکامی و ب) اختلاف استحکامی با دمای آستمپرینگ

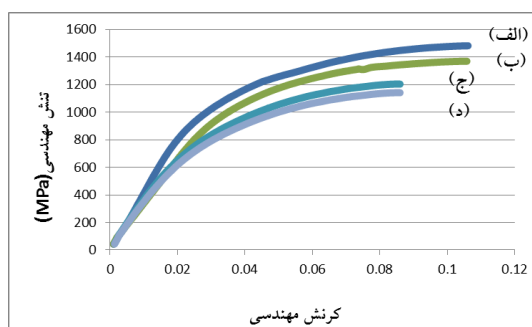
این شکل دارای بزرگترین لبه برشی می باشد که نشان دهنده آن است که در این نمونه بیشترین باریک شدگی (حالت گلولی در تست کشش) و در نتیجه بیشترین تغییر شکل پلاستیک قبل از شکست رخ داده است. هر چقدر عمق و ضخامت علائم شعاعی زیادتر باشد، رفتار شکست بصورت نرم تر خواهد بود [4]. در شکل (۹-ب) حجم برآمدگی الگوهای ستاره ای شکل در مقایسه با شکل (۹-الف) کمتر و منطقه لبه برشی آن نیز کوچکتر شده است که نشان از رفتار تردتر نمونه آستمپرینگ شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد دارد. در شکل (۹-ج) و (د)، الگوهای ستاره ای شکل و همچنین مناطق لبه برشی حذف شده اند که گویای وقوع شکست ترد و عدم گلولی شدن این نمونه ها است. این مشاهدات با نتایج به دست آمده از آزمون کشش مطابقت دارند.

نسبت استحکام تسلیم به استحکام کششی نهایی (YS/UTS) و اختلاف بین استحکام کششی نهایی و استحکام تسلیم (UTS-YS) معیارهای تجربی برای بیان کارسختی هستند. چگالی بالاتر نابجایی ها در بینیت پایین در مقایسه با بینیت بالا قابلیت سخت گردانی کرنشی (کارسختی) را افزایش می دهد. هر چقدر نسبت استحکام تسلیم به استحکام کششی نهایی به یک نزدیک تر شود ماده استحکام بیشتری از خود نشان می دهد [12-14].

شکل (۸-الف) و (ب) به ترتیب نسبت استحکامی و اختلاف استحکامی نمونه های آستمپرینگ شده در دماهای مختلف را نشان می دهد. همانطور که انتظار می رفت با افزایش دمای آستمپرینگ، دو پارامتر مذکور به دلیل کاسته شدن چگالی نابجایی ها در اثر تغییر مورفولوژی از بینیت پایین به بینیت بالا و در نتیجه کم شدن قابلیت کار سختی ماده، کاهش می یابند.

شکست نگاری

شکل (۹-الف) تا (د) تصاویر استریو میکروسکوپی از سطوح شکست نمونه های آستمپرینگ شده در دماهای مختلف که تحت تست کشش قرار گرفته اند را نشان می دهد. سطح شکست نمونه آستمپرینگ شده در دمای ۳۸۰ درجه سانتی گراد (شکل ۹-الف)) دارای علائم شعاعی با الگوی ستاره ای شکل به همراه لبه برشی می باشد که مشخصه شکست نرم است.



شکل ۹- نمودار تنش - کرنش مهندسی نمونه آستمپرینگ شده در دمای (الف) ۳۸۰، (ب) ۴۰۰، (ج) ۴۲۰ و (د) ۴۵۰ درجه سانتی گراد

کار سختی

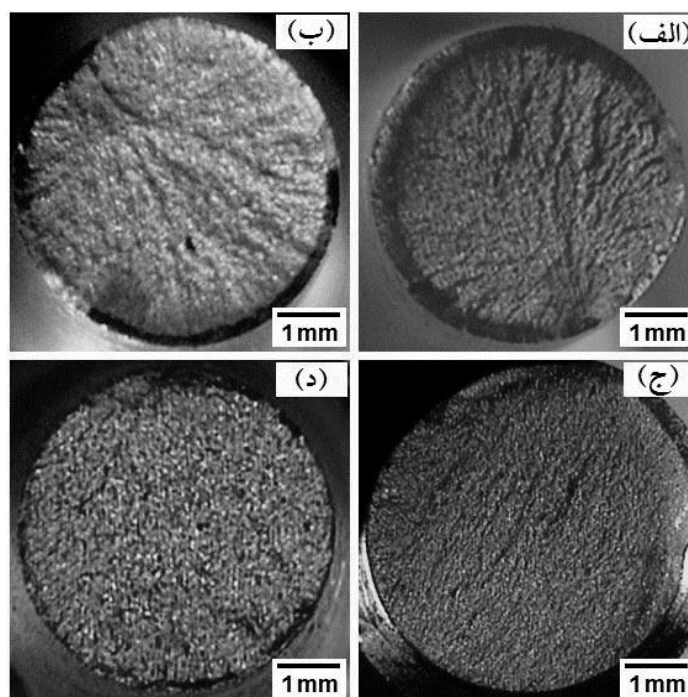
رفتار کار سختی را می‌توان با رسم نمودار تنش- کرنش حقیقی از آغاز نقطه تسلیم تا تنش حداکثر در مقیاس لگاریتمی و تناسب یک خط با این داده‌ها بر اساس رابطه هولمن تعیین کرد.

$$\sigma = K \varepsilon^n \quad (2)$$

در این رابطه σ و ε به ترتیب تنش حقیقی و کرنش حقیقی و ثوابت K و n به ترتیب ضریب استحکام و توان کار سختی نامیده می‌شوند [1,8]. شیب خط توان کار سختی (n) و عرض از مبدا آن ضریب استحکام (K) می‌باشد. هر چقدر مقدار n بزرگتر باشد، قابلیت کار سختی ماده بیشتر است. به منظور تغییر شکل پلاستیک زیاد، ماده با مقدار بالای n ترجیح داده می‌شود. در واقع هر چقدر مقدار n بزرگتر باشد، ماده را می‌توان قبل از شروع باریک شدگی تحت تغییر شکل بیشتر قرار

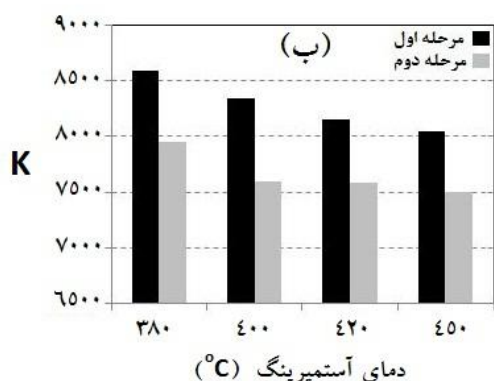
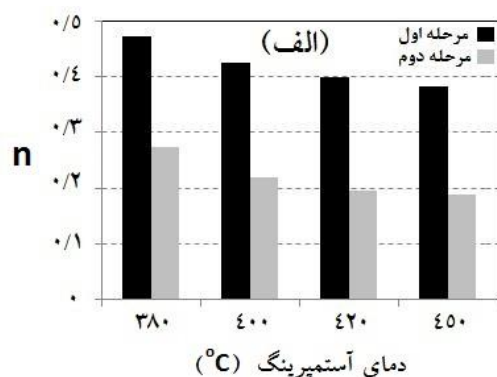
داد [4-6,9].

نمودار تغییرات $\ln \sigma$ به $\ln \varepsilon$ در دماهای مختلف آستمپرینگ در شکل (۱۰) ارائه گردیده است. همان طور که در این شکل مشخص است نمودار غیر خطی و از رفتار کار سختی دو مرحله‌ای پیروی می‌کند. مرحله اول کار سختی مربوط به تغییر شکل پلاستیک فاز فریت است؛ در حالی که مرحله دوم می‌تواند مربوط به تغییر شکل همزمان فازهای فریت، بینیت و مارتنزیت باشد. در مرحله اول کار سختی، هم توان کار سختی (n) و هم ضریب استحکام (K) به علت تغییر مورفولوژی از بینیت پایین به بینیت بالا و همچنین درشت تر شدن کاربیدهای تشکیل شده در کنار فاز بینیت کاهش می‌یابد. با توجه استحکام بالاتر مارتنزیت در مقایسه با فریت و بینیت، تغییر شکل پلاستیک این فاز در مرحله دوم کار سختی شروع می‌شود [10].



شکل ۹ تصویر استریو میکروسکوپی از سطح شکست نمونه پس از تست کشش، آستمپرینگ شده در دمای:

الف) (۳۸۰، ب) (۴۰۰، ج) (۴۲۰ و د) (۴۵۰ درجه سانتی گراد



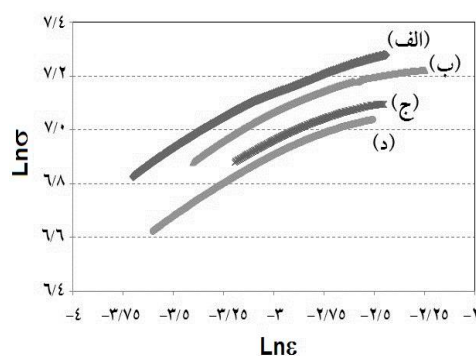
شکل ۱۱ نمودار تغییرات: الف) توان کارسختی و ب) ضریب استحکام با دمای آستمپرینگ

نتیجه گیری

در این تحقیق، چند سیکل عملیات حرارتی با دماهای آستمپرینگ مختلف ۳۸۰، ۴۰۰، ۴۲۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد بر روی نمونه فولاد ۴۱۴۰ برای ایجاد ساختار سه فاز فرت-بینیت-مارتنزیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مشاهدات ریزساختاری و آزمون‌های سختی و کشش نشان دادند که:

- در بازه دمایی ۳۸۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد، مورفولوژی بینیت از بینیت پایین (سوزنی شکل) به بینیت بالا (لایه ای و توفال شکل) تغییر می‌یابد.
- با افزایش دمای آستمپرینگ به علت تغییر در مورفولوژی بینیت، سختی کاهش می‌یابد.
- با افزایش دمای آستمپرینگ، مقادیر استحکام تسلیم، استحکام کششی نهایی و ازدیاد طول نسبی کاهش می‌یابد که متاثر از تغییر مورفولوژی بینیت است.

توان کارسختی و ضریب استحکام هر دو مرحله برای کلیه دماهای آستمپرینگ در شکل‌های (۱۱-الف) و (ب) مقایسه شده است. همان طور که در شکل (۱۱-الف) مشاهده می‌شود مرحله اول کار سختی نسبت به مرحله دوم کار سختی دارای توان بالاتری است که نشان می‌دهد تاثیر ریزساختار ایجاد شده در مرحله اول بیشتر از مرحله دوم است. افزایش دمای آستمپرینگ و تغییر مورفولوژی بینیت از بینیت پایین به بینیت بالا موجب کاهش پیوسته توان کارسختی در هر دو مرحله (n_1 و n_2) می‌شود. چون کارسختی به حرکت نابجایی‌ها بستگی دارد؛ در بینیت پایین که چگالی نابجایی‌ها بیشتر و ذرات کاربید تشکیل شده ریزتر از بینیت بالا می‌باشند حرکت نابجایی‌ها مشکل‌تر شده و کارسختی افزایش می‌یابد. با بالا رفتن دمای آستمپرینگ و تغییر مورفولوژی از بینیت پایین به بینیت بالا کارسختی کاهش می‌یابد [11-13]. بر اساس نتایج شکل (۱۱-ب) ضریب استحکام نیز با افزایش دمای آستمپرینگ، روندی کاهشی دارد. ضریب استحکام در مرحله اول کارسختی بیشتر از مرحله دوم می‌باشد که نشان دهنده تاثیر بیشتر دمای آستمپرینگ بر مرحله اول کارسختی است. دلیل دیگر کاهش پیوسته توان کارسختی (n) و ضریب استحکام (K) تغییر در کسر حجمی فازهای بینیت و مارتنزیت در اثر انتخاب دماهای مختلف آستمپرینگ می‌تواند باشد.



شکل ۱۰ نمودار تغییرات $Ln\sigma$ به $Ln\epsilon$ برای دماهای مختلف آستمپرینگ (الف) ۳۸۰، (ب) ۴۰۰، (ج) ۴۲۰، (د) ۴۵۰ درجه سانتی گراد

۴. سطح زیر نمودار تنش - کرنش نمونه آستمپرینگ شده در دمای ۳۸۰ درجه سانتی گراد بیش از سایر نمونه ها است که نشان از چقرمگی بالاتر این نمونه دارد و بررسی های شکست نگاری نیز رفتار شکست نرم تر این نمونه نسبت به سایر نمونه ها را تایید کرد.
۵. نمودار تغییرات $\ln\sigma$ به $\ln\epsilon$ در بازه دمایی ۳۸۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد رفتار غیر خطی نشان داد؛ به این معنا که فولاد مورد بررسی با ریزساختار ایجاد شده دارای دو مرحله کارسختی می باشد.
۶. توان کارسختی (n) معادله هولمن در بازه دمایی ۳۸۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد با افزایش دمای آستمپرینگ در هر دو مرحله کارسختی پیوسته کاهش می یابد؛ ضمن این که مرحله اول کارسختی توان کارسختی بالاتری نسبت به مرحله دوم دارد.
۷. ضریب استحکام (K) معادله هولمن در بازه دمایی ۳۸۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد با افزایش دمای آستمپرینگ در هر دو مرحله کارسختی پیوسته کاهش می یابد؛ ضمن این که ضریب استحکام در مرحله اول کارسختی نسبت به مرحله دوم کارسختی، مقادیر بالاتری دارد.

مراجع

1. Pouranvari M., "Work hardening behavior of Fe-0.1 C dual phase steel", *BHM Berg*, Vol. 157, Issue 1, pp. 44-47, (2012).
2. Bakhtiari R., Ekrami A., "The effect of bainite morphology on the mechanical properties of a high bainite dual phase (HBDP) steel", *Journal of Materials Science and Engineering A*, Vol. 525, pp. 159-165, (2009).
3. Akbarpour M., "High temperature mechanical properties of triple phase steels", *Journal of Materials Letters*, Vol. 61, pp. 1023-1026, (2007).
4. Akbarpour M., Ekrami A., "Effect of ferrite volume fraction on work hardening behavior of high bainite dual phase (DP) steels", *Journal of Materials Science and Engineering A*, Vol. 477, pp. 306-310, (2008).
5. Itami A., Takahashi M., Ushioda K., "Plastic stability of retained austenite in the cold-rolled 0.14%C-1.9%Si-1.7%Mn sheet steel", *ISU International*, Vol. 35, pp. 1121-1127, (1995).
6. Anazadeh Sayed A., Kheirandish Sh., "Effect of the tempering temperature on the microstructure and mechanical properties of dual phase steels", *Journal of Materials Science and Engineering A*, Vol. 532, pp. 21-25, (2012).
7. Zare A., Ekrami A., "Influence of martensite volume fraction on tensile properties of triple phase ferrite-bainite-martensite steels", *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 530, pp. 440-445, (2011).
8. Zare A., Ekrami A., "Effect of martensite volume fraction on work hardening behavior of triple phase (TP) steels", *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 528, pp. 4422-4426, (2011).
9. Samler M., "Jominy End Quenching of 4140 Steel: The effect of time and temperature on austenitic grain growth", *Worcester Polytechnic Institute*, Bachelor thesis, p. 8, (2010).
10. Lanzillotto C.A.N., Pickering F.B., "Structure-property relationships in dual-phase steels", *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 16, pp. 371-382, (1982).
11. Sajjadi S.A., Zebarjad S.M., "Isothermal transformation of austenite to bainite in high carbon steels", *Journal*

- of Materials Processing Technology*, Vol. 189, pp. 107–113, (2007).
12. Kim H., Lee J., Barlat F., Kim D., Lee M., "Experiment and modeling to investigate the effect of stress state, strain and temperature on martensitic phase transformation in TRIP-assisted steel", *Acta Materialia*, Vol. 97, pp. 435–444, (2015).
 13. Guo Z., Li L., "Influences of alloying elements on warm deformation behavior of high-Mn TRIP steel with martensitic structure", *Journal of Materials & Design*, Vol. 89, pp. 665–675, (2016).
 14. Kuleshova E.A., Erak A.D., Kiselev A.S., Bubyakin S.A., Bandura A.P., "Influence of operation factors on brittle fracture initiation and critical local normal stress in SE(B) type specimens of VVER reactor pressure vessel steels", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 467, pp. 927–936, (2015).

اثر آسیاکاری مکانیکی و عملیات حرارتی بر ساختار مخلوط پودری 38 wt% - TiO₂-36wt% NiO -26wt% C و تأثیر افزودن ترکیب‌های نانوساختار حاصل بر قابلیت دفع هیدروژن از MgH₂*

فاطمه مهری^(۱) شهرام رایگان^(۲) مهدی پورعبدلی سردرود^(۳)

چکیده

در این تحقیق مخلوط پودری (38wt%TiO₂-36wt%NiO-26wt%C) در زمان‌های ۵ و ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاکاری شد. سپس پودرهای آسیا شده در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت عملیات حرارتی شدند. نتایج نشان دادند که آسیاکاری مخلوط اولیه به مدت زمان‌های مختلف موجب واکنش بین اجزای تشکیل دهنده آن نمی‌شود. افزایش زمان آسیاکاری از ۵ به ۲۰ ساعت و متعاقب آن افزایش دمای عملیات حرارتی از ۳۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد موجب واکنش احیای اکسید نیکل به نیکل و تبدیل آناتاز به روتایل گردید. عملیات حرارتی ترکیب در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد موجب ظهور فاز NiTiO₃ شد. در مرحله بعد ۱۰ درصد وزنی از نمونه‌های ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی شده به عنوان کاتالیزور به MgH₂ اضافه شدند و به مدت زمان ۲۰ ساعت آسیاکاری گردید. تاثیر این فرآیند بر قابلیت دفع هیدروژن از MgH₂ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن ترکیب کاتالیزوری تهیه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به هیدرید منیزیم و آسیاکاری آن به مدت ۲۰ ساعت موجب دفع هیدروژن به میزان ۶/۴۵ درصد وزنی و کاهش دمای دفع هیدروژن به میزان ۱۷۰ درجه سانتیگراد شد. دلیل این بهبود در قابلیت دفع هیدروژن به وجود فاز NiTiO₃ موجود در این ترکیب کاتالیزوری نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی کاتالیزور، اکسید نیکل، اکسید تیتانیم، نانو ساختار، هیدروژن، هیدرید منیزیم، NiTiO₃

Effect of Milling and Heat Treatment on the Microstructure of 38wt%TiO₂-36wt%NiO-26wt%C and the Influence of Produced Nanostructured Powder Mixtures on the Hydrogen Desorption from MgH₂

F. Mehri Sh. Raygan M. pourabdoli Sardroud

Abstract

In this study 38wt%TiO₂-36wt%NiO-26wt%C powder mixture was ball milled for 5, 10, and 20 hours and then heat treated at 300, 600, 900 and 1200°C for one hour. Results showed that chemical reaction between initial components of powder did not occur during milling. Increasing milling time from 5 to 20h and heat treatment temperature from 300 to 900°C led to reduction of NiO to Ni by graphite and transformation of anatase to rutile. Heat treatment at 1200°C led to appearance of NiTiO₃ phase. In the next step 10 wt% of 20h milled samples which heat treated at various temperatures were added to MgH₂ as catalyst and then ball milled for 20 hours. The effect of this process on the hydrogen desorption from MgH₂ was investigated. Results showed that adding catalyst produced at 1200°C to MgH₂ and ball milling for 20 hours led to 6.45wt% hydrogen desorption and 170°C decrease in desorption temperature. The reason of this improvement in hydrogen desorption properties was related to the catalytic effect of NiTiO₃ phase.

Keywords Catalyst, Nickel Oxide, Titanium Oxide, Nanostructure, Hydrogen, Magnesium Hydride, NiTiO₃

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۱۱/۱۴ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۳/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

Email: shraygan@ut.ac.ir

(۳) استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی همدان.

مقدمه

اتمام سوخت‌های فسیلی در آینده‌ای نه چندان دور، آلودگی شدید هوا و نیز گرم شدن کره زمین به سبب افزایش گازهای گلخانه‌ای، دانشمندان را به فکر استفاده از سوخت‌های پاک و تجدید پذیر به جای سوخت‌های فسیلی انداخته است. از دهه ۱۹۷۰ بحث استفاده از هیدروژن به عنوان جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی و گزینه مناسب برای حل مشکلات مربوط به انرژی و کاهش دی اکسید کربن در جهان اهمیت بیشتری پیدا کرد. هیدروژن یکی از بهترین گزینه‌ها برای جایگزینی با سوخت‌های فسیلی است زیرا به فراوانی در طبیعت یافت شده و استفاده از آن آسیبی به محیط زیست نمی‌رساند و محصولات سوختن آن حرارت و بخار آب است [1].

یکی از مهمترین چالش‌ها در استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت، چگونگی ذخیره سازی و توانایی حمل و نقل آسان و مطمئن آن است. به طور کلی سه روش عمده برای ذخیره هیدروژن وجود دارد که عبارتند از: سیلندرهای گاز متراکم، مخازن هیدروژن مایع و ذخیره سازی در مواد جامد (برای مثال هیدریدهای فلزی) [2,3]. ذخیره هیدروژن به صورت هیدریدهای فلزی (برای مثال هیدرید منیزیم) دارای مزایای زیادی نسبت به سایر روش‌ها است که می‌توان به ایمنی بالا، هزینه پایین و دانسیته انرژی بالای آن اشاره کرد [4]. با توجه به تحقیقات انجام شده در دهه گذشته، بین فلزات با قابلیت تشکیل هیدرید فلزی، منیزیم به دلیل قابلیت ذخیره هیدروژن بالا (۷/۶ درصد وزنی)، فراوانی، قیمت ارزان، وزن سبک، قابلیت جذب ارتعاش و ایمنی بالا گزینه مناسبی برای ذخیره هیدروژن به صورت جامد محسوب می‌شود. با وجود این، منیزیم دارای چند عیب اساسی برای ذخیره هیدروژن است. معایب اصلی MgH_2 به عنوان ذخیره کننده هیدروژن شامل دمای بالای دفع هیدروژن (۴۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد) و سینتیک پایین دفع (بیش از یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد

و H_2 ۱ bar) است [5,6].

واکنش بین یک فلز و هیدروژن می‌تواند به صورت واکنش (۱) بیان شود [7]:



در این واکنش M نشان دهنده فلز و Q گرمای آزاد شده در حین واکنش است. تشکیل هیدرید فلز گرمازا است، بنابراین واکنش برگشت یعنی تولید هیدروژن به صورت گرماگیر خواهد بود. پس برای آزاد سازی هیدروژن از هیدریدهای فلزی به گرمای اولیه نیاز است. در این هیدریدها اتم‌های فلزی به عنوان یک شبکه میزبان برای اتم‌های هیدروژن مطرح هستند. ذخیره سازی هیدروژن در هیدریدهای فلزی بستگی به ساختار سطح، مورفولوژی و خلوص فلز دارد [7].

مکانیزم جذب هیدروژن روی فلزات و تشکیل هیدریدهای فلزی به این ترتیب است که ابتدا مولکول‌های هیدروژن به صورت فیزیکی روی سطح فلز جذب می‌شوند سپس پیوند بین مولکول‌های هیدروژن گسسته شده و به صورت شیمیایی جذب سطح شده و با اتم‌های سطح فلز پیوند برقرار می‌کند. در مرحله بعد اتم‌های جذب شده در سطح به لایه‌های زیرین و بالک فلز نفوذ کرده و تشکیل محلول جامد α را می‌دهند. با افزایش مقدار هیدروژن نفوذ کرده در داخل فلز، پیوند شیمیایی بین هیدروژن و اتم‌های فلزی برقرار شده و فاز هیدریدی β تشکیل می‌شود [8]. در حالت دفع هیدروژن، ابتدا پیوند هیدروژن و اتم فلزی گسسته شده و فلز جوانه می‌زند. دما و سرعت در این مرحله می‌توانند تحت تاثیر افزودن کاتالیزور باشد. سپس اتم‌های هیدروژن با نفوذ از بالک فلز و رسیدن به سطح فلز با هم ترکیب شده و تشکیل مولکول هیدروژن می‌دهند و به صورت فیزیکی از سطح فلز جدا می‌شوند [9].

در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی برای کاهش درجه حرارت دفع هیدروژن در هیدریدهای پایه منیزیم و تسریع واکنش‌های جذب و دفع هیدروژن در آنها انجام شده است. این موارد تا حدی با کاهش اندازه ذرات هیدرید منیزیم بوسیله آسیای پر انرژی و افزودن

ساعت و سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد. انتخاب دماها بر اساس تجربه پیشین نویسندگان برای تشکیل فازها و ترکیبات مختلف و انجام واکنش شیمیایی بین مواد اولیه به جهت مقایسه اثر کاتالیزوری آنها بوده است. دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد برای آزاد شدن تنش های پسماند و پی بردن به اثر کاتالیزوری ترکیبات اولیه بوده است. دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به منظور احیای اکسید نیکل و بوجود آمدن ترکیب Ni همراه با TiO_2 و C و بررسی اثر کاتالیزوری این ترکیب بوده است. زیرا نیکل یک ترکیب مشهور و بسیار موثر در افزایش سرعت و کاهش دمای دفع هیدروژن از MgH_2 است. دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد برای بررسی اثر کاتالیزوری تغییر فاز TiO_2 در مخلوط پودری (همراه با نیکل و کربن) انتخاب گردیده و دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد برای تشکیل ترکیب $NiTiO_3$ و بررسی اثر کاتالیزوری آن بر دفع هیدروژن از MgH_2 بوده است.

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

ماده	خلوص (درصد وزنی)	اندازه ذرات (میکرومتر)	شرکت سازنده
اکسید تیتانیم	۹۹/۵	<۰/۲	مرک
اکسید نیکل	۹۹/۹	<۲۰	شارلاو اسپانیا
گرافیت	۹۹/۲	<۱۰	فلوکا
هیدرید منیزیم	۹۸	<۱۴۰	آلفا ایسر

در ادامه، ۱۰ درصد وزنی از ۴ نمونه کاتالیزور تهیه شده تحت شرایط ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی شده در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به هیدرید منیزیم اضافه شده و مجدداً تحت اتمسفر آرگون و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۵ و سرعت چرخش ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ ساعت آسیا کاری شدند. جهت جلوگیری از اکسید شدن نمونه ها، تخلیه محفظه آسیا در اتمسفر گاز آرگون و با استفاده از دستگاه گلوباکس انجام شد.

به منظور آنالیز فازی نمونه های تهیه شده، از روش

کاتالیزورهای مختلفی مانند عناصر فلزی و ترکیبات اکسیدی و کاربیدی و غیره برای بهبود سینتیک جذب و دفع می تواند بهبود یابد. با این حال اثر این عوامل تا حدی نیست که بتواند مشکلات کاربردی هیدرید منیزیم را مرتفع سازد لذا تحقیقات در این زمینه برای یافتن کاتالیزورهای موثرتر همچنان ادامه دارد [10].

هدف از انجام این تحقیق بررسی تاثیر آسیا کاری مکانیکی و عملیات حرارتی بر ساختار فازی ترکیب $TiO_2-36wt\%NiO38wt\%-26wt\%C$ و اثر کاتالیزورنوساختار حاصل بر ظرفیت و دمای دفع هیدروژن از MgH_2 است.

روش انجام پژوهش

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق و مشخصات آنها در جدول (۱) ارایه شده است.

آسیا کاری مکانیکی با استفاده از آسیای پرانرژی ماهواره ای (آسیا صنعت) انجام شد. بدین منظور مخلوط پودرهای اکسید تیتانیم، اکسید نیکل و گرافیت که نسبت آنها بر اساس نتایج حاصل از تحقیقات مرادی و همکارانش [۱۱،۱۲] انتخاب شد، داخل محفظه آسیا ریخته شدند و تحت شرایط نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۵، اتمسفر آرگون و سرعت چرخش ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۵، ۱۰ و ۲۰ ساعت تحت آسیاکاری مکانیکی قرار گرفتند. قابل ذکر است که محفظه آسیا کاری از جنس فولاد کروم دار با سختی حدود HRC ۶۰ و گلوله ها از جنس فولاد بلبرینگ با سختی حدود HRC ۵۵ بودند. گلوله ها در سه اندازه با قطرهای ۱۰، ۱۴ و ۱۸ میلیمتر مورد استفاده قرار گرفتند. برای انجام عملیات حرارتی، در ابتدا نمونه های آسیا کاری شده به کمک پرس به قرص هایی با قطر ۱۴ میلیمتر و ضخامت ۴ میلیمتر تبدیل شدند و مورد استفاده قرار گرفتند. عملیات حرارتی در یک کوره تیوبی (ساخت شرکت آذر کوره با تیوب آلومینایی و دمای کاری ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد) و تحت اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱

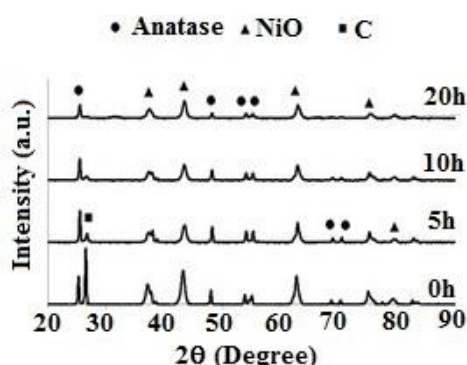
نتایج و بحث

اثر آسیاکاری مکانیکی بر مخلوط پودری

TiO₂-NiO-C

در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط پودری TiO₂-NiO-C آسیاکاری شده به مدت زمان های ۵، ۱۰ و ۲۰ ساعت در مقایسه با نمونه آسیاکاری نشده آورده شده است. مطابق الگوهای پراش در شکل (۱)، مشاهده می شود که حتی پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری مکانیکی، احیای اکسید نیکل و ظهور فاز روتایل رخ نداده است. تنها پیک مربوط به گرافیت نیز پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری حذف شده است زیرا گرافیت از جمله موادی است که در اثر آسیاکاری به سرعت آمورف می شود. آمورف شدن ترکیبات کربنی از جمله گرافیت در اولین ساعات آسیاکاری پر انرژی در تحقیقات سایر محققین نیز گزارش شده است [12,14].

اندازه گیری ها نشان می دهد که با افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت، پیک های مربوط به اکسید نیکل کمتر از پیک های آناتاز پهن شده اند و این به دلیل ساختار بسیار متقارن اکسید نیکل است که به عملیات آسیاکاری، مقاومت بیشتری نشان می دهد [15]. در بعضی زوایا مثلاً در حدود ۳۸ درجه پیک های همپوشان مربوط به ترکیبات مختلف وجود دارند. این پیک ها نمی توانند برای محاسبه پهن شدگی مورد استفاده قرار گیرند. برای محاسبه میزان پهن شدن پیک های اکسید نیکل از پیک های مستقل آن استفاده شده است.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های آسیاکاری شده در زمان های مختلف

پراش اشعه ایکس (Philips X'Pert Pro) با تشعشع Cu-ka در 40 کیلوولت و 100 میلی آمپر و گام ۰/۰۲ درجه استفاده شد.

برای محاسبه اندازه متوسط کریستالیت ها در نمونه های حاصل از عملیات حرارتی، به علت عدم وجود کرنش شبکه، اندازه کریستالیت ها با استفاده از رابطه شرر و با اندازه گیری عرض قوی ترین پیک نیکل در نصف ارتفاع تعیین شد [13]:

$$d = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

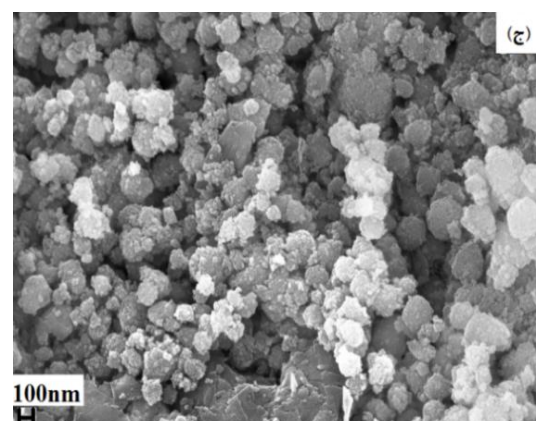
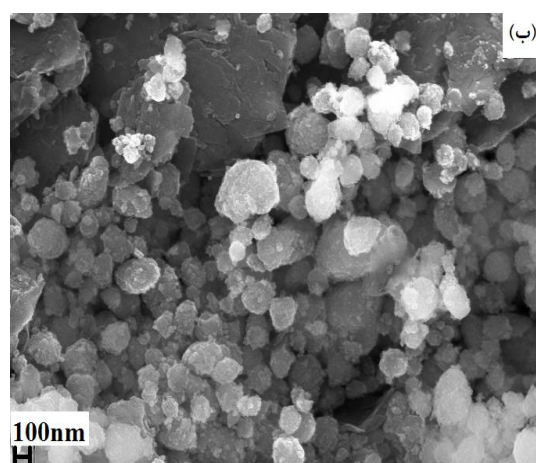
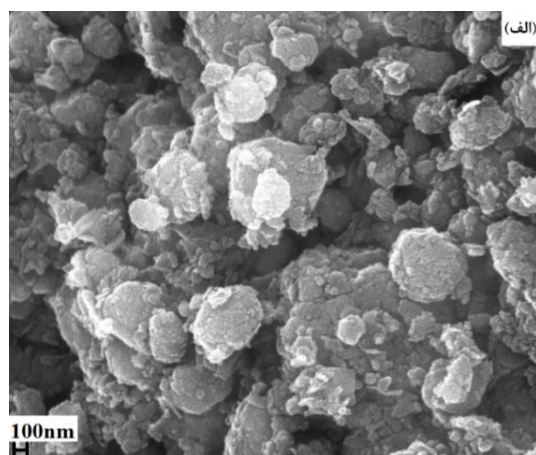
در رابطه فوق d اندازه کریستالیت بر حسب انگستروم، β پهنای پیک در نصف شدت ارتفاع بر حسب رادیان (با در نظر گرفتن خطای دستگاه) و θ زاویه پیک بر حسب درجه است. k در این رابطه برابر با ۰/۹ در نظر گرفته شد. جهت محاسبه خطای دستگاه، نیکل خالص آنیل شده به عنوان نمونه مرجع انتخاب و الگوی پراش پرتو ایکس آن تهیه شد. در رابطه (۳) پهنای پیک محاسبه شده از نمونه نیکل آنیل شده برابر β_{std} و پهنای پیک محاسبه شده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه اصلی برابر β_{obs} قرار داده شد و β محاسبه شده توسط رابطه (۳)، در رابطه (۲) جایگذاری و اندازه متوسط کریستالیت ها محاسبه شد.

$$\beta = \sqrt{(\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2)} \quad (3)$$

مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات پودرها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نوع CamScan MV2300 با ولتاژ کاری ۲۰ کیلوولت و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi SU8040 انجام شد. برای تعیین اندازه ذرات و آگلومره های تشکیل شده پس از آسیاکاری از نرم افزار آنالیز تصویر Clemex استفاده شد.

برای بررسی و محاسبه دمای دفع و میزان هیدروژن دفع شده، آزمون آنالیز حرارتی جرم سنجی توسط دستگاه آنالیز TGA/SDTA 851 مدل Mettler Toledo تا دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد.

ها تغییر چشمگیری داشته که این امر به دلیل تغییر شکل شدید ذرات در این بازه زمانی و بیانگر ذخیره مقدار قابل توجهی کرنش در ساختار مخلوط پودری است.



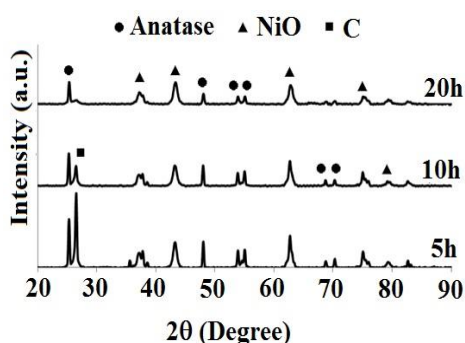
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مخلوط آسیا کاری شده TiO_2 -NiO-C به مدت: (الف) ۵، (ب) ۱۰ و (ج) ۲۰ ساعت

افزایش زمان آسیا کاری سبب پهن شدن پیک‌ها شده است که می‌تواند ناشی از کاهش اندازه کریستالیت‌ها و افزایش کرنش شبکه باشد. ضربه‌های مداوم گلوله‌ها به مخلوط پودری در حین فرایند آسیا کاری مکانیکی سبب افزایش انرژی داخلی، عیوب کریستالی و کرنش شبکه می‌شود. همچنین وجود شکست‌های مکرر سبب کاهش در اندازه کریستالیت‌ها می‌شود [13].

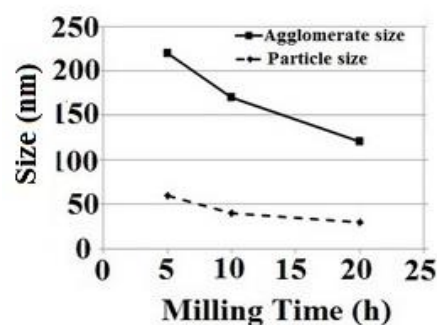
بررسی مورفولوژی نمونه‌های آسیا کاری شده

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی یونی نمونه‌های آسیا کاری شده در زمان‌های مختلف در شکل (۲) آمده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود پس از ۵ ساعت آسیا کاری ذرات درشت به هم چسبیده و آگلومره‌های بزرگی در شکل دیده می‌شود. در آسیا کاری مکانیکی ذرات به طور متناوب تحت فرایند‌های شکست و جوش قرار می‌گیرند.

در ساعت‌های اولیه آسیا کاری، شکست با ایجاد سطوح تمیز و پر انرژی که تمایل به کاهش سطح انرژی خود دارند رخ می‌دهد. سپس ذرات به یکدیگر جوش خورده و آگلومره‌های بزرگی در مخلوط پودری ایجاد می‌گردد. در این مرحله جوش سرد مکانیزم غالب آسیا کاری است. با افزایش زمان آسیا کاری با توجه به کاهش اندازه ذرات و آگلومره‌ها، پدیده شکست مکانیزم غالب شده است. مشاهده می‌گردد که با افزایش بیشتر زمان آسیا کاری تا ۲۰ ساعت به تدریج توزیع ذرات یکنواخت‌تر شده است. برای محاسبه اندازه ذرات و اندازه آگلومره‌ها از نرم افزار تصویری Clemex استفاده شده است. نتایج این آنالیز در شکل (۳) آورده شده است. با افزایش زمان آسیا کاری از ۵ به ۲۰ ساعت، اندازه متوسط ذرات از ۶۰ به ۳۰ نانومتر کاهش یافته و اندازه متوسط آگلومره‌ها نیز از ۲۲۰ به ۱۲۰ نانومتر رسیده است. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیا کاری در ابتدا کاهش اندازه ذرات و آگلومره



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های آسیا کاری شده و عملیات حرارتی شده در ۳۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۳ تغییرات اندازه ذرات و اندازه آگلومره های مخلوط پودری آسیا کاری شده

عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتیگراد. الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط پودری آسیا کاری شده و سپس عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۵) نشان داده شده است. در نمونه ۵ ساعت آسیا کاری شده پیک مربوط به نیکل دیده نمی شود. افزایش زمان آسیا کاری از ۵ به ۱۰ ساعت سبب احیای اکسید نیکل و ظاهر شدن پیک های اصلی نیکل شده است. با توجه به شدت پیک های نیکل در زمان های مختلف آسیا کاری می توان نتیجه گرفت که افزایش زمان آسیا کاری سبب بهبود و تسریع احیای اکسید نیکل شده است ولی همانطور که در شکل (۵) مشاهده می شود احیای اکسید نیکل حتی پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری به طور کامل انجام نشده است و پیک های مربوط به اکسید نیکل همچنان در الگوی پراش پرتو ایکس دیده می شود. تحقیقات سایر محققین نیز نشان داده است که آسیا کاری اکسید نیکل با گرافیت سبب کاهش دمای احیا از ۱۰۷۷ به حدود ۳۷۷ درجه سانتیگراد در نمونه آسیا کاری شده به مدت ۱۲ ساعت می شود. دلیل این کاهش دمای احیا در اثر آسیاکاری، ریز شدن ساختار اکسید نیکل و انباشت انرژی در ساختار آن ذکر شده است [16]. از آنجایی که عملیات حرارتی در دمای بالا موجب آزاد شدن تمامی کرنش موجود در شبکه می شود، می توان برای محاسبه اندازه متوسط کریستالیت های نیکل از رابطه شرر استفاده کرد. نتایج حاصل از محاسبه اندازه کریستالیت با استفاده از رابطه شرر در جدول (۲) آمده است.

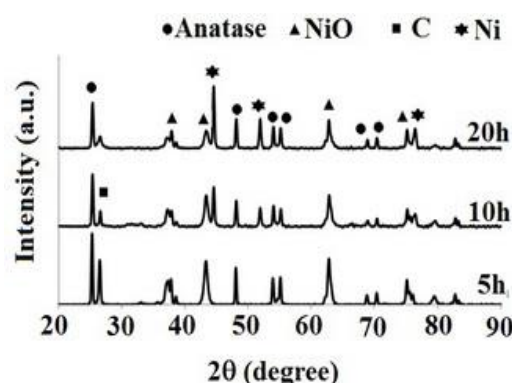
تأثیر عملیات حرارتی بر مخلوط آسیا کاری شده

TiO₂-NiO-C

مخلوط پودری TiO₂-NiO-C پس از آسیا کاری در زمان های مختلف، جهت استفاده به عنوان کاتالیزور و افزودن به هیدرید منیزیم تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. بدین منظور مخلوط پودری آسیا کاری شده به صورت قرص هایی کوچک پرس شده و در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت عملیات حرارتی شدند.

عملیات حرارتی در ۳۰۰ درجه سانتیگراد.

الگوی XRD پودرهای حاصل از این عملیات حرارتی در شکل (۴) نشان داده شده اند. با انجام عملیات حرارتی روی نمونه های آسیا کاری شده پیک ها نسبت به حالت آسیا کاری شده تیزتر و واضح تر شده اند. می توان نتیجه گرفت که افزایش دما باعث فعال و جابجا شدن نابجایی ها و عیوب موجود در شبکه مخلوط پودری شده و در نتیجه کرنش موجود در شبکه آزاد شده است. همچنین ساختار کربن در نمونه ۵ و ۱۰ ساعت آسیا کاری شده از حالت آمورف خارج شده و درصد فاز کریستالی افزایش یافته است و بنابراین پیک ها تیز تر شده اند. در اثر عملیات حرارتی در ۳۰۰ درجه سانتیگراد هیچ فاز جدیدی تشکیل نشده است. گزارش شده است که احیای اکسید نیکل و آناتاز توسط گرافیت نیز در این دما غیر ممکن است [13,14,16].



شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های آسیا کاری شده و عملیات حرارتی شده در ۶۰۰ درجه سانتیگراد

جدول ۲ اندازه متوسط کریستالیت های نیکل در نمونه های عملیات حرارتی شده در ۶۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد

زمان آسیا کاری (ساعت)	اندازه کریستالیت نیکل (نانومتر) نمونه عملیات حرارتی شده در ۶۰۰ درجه سانتیگراد	اندازه کریستالیت نیکل (نانومتر) نمونه عملیات حرارتی شده در ۹۰۰ درجه سانتیگراد
۵	---	۲۴
۱۰	۲۰	۲۱
۲۰	۱۸	۲۰

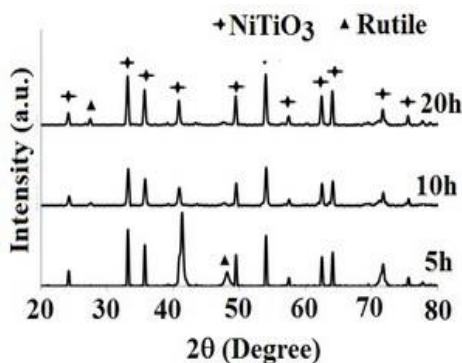
محققین نیز تبدیل آناتاز به روتایل در دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد را گزارش کرده اند. همچنین گزارش شده است که وجود فازهای دیگر در مخلوط پودری از تغییر فاز کامل آناتاز به روتایل جلوگیری می کند [17]. در این تحقیق حتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد این تبدیل کامل نبوده است و مخلوط آناتاز و روتایل دیده می شود (در شکل ۶) پیک های هر دو فاز دیده می شوند). احتمالاً این امر در اثر تبدیل قسمتی از فاز آمورف به آناتاز و یا همانطور که توسط سایر محققین گزارش گردیده وجود فازهای دیگر در مخلوط پودری بوده است.

اندازه متوسط کریستالیت های نیکل، در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد نیز توسط رابطه شرر محاسبه شده و در جدول (۲) آورده شده است. با افزایش دما از ۶۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتیگراد برای نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری شده، تغییر محسوسی در اندازه کریستالیت های محاسبه شده نیکل دیده نمی شود. در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد

عملیات حرارتی در ۹۰۰ درجه سانتیگراد. الگوی

پراش مخلوط پودری آسیا شده پس از عملیات حرارتی در ۹۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۶) مشاهده می شود. با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۶۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتیگراد حتی در زمان ۵ ساعت آسیا کاری، اکسید نیکل به طور کامل احیا شده است و هیچ پیکی مربوط به اکسید نیکل در الگوی پراش پرتو ایکس دیده نمی شود. همانطور که مشاهده می شود افزایش دمای عملیات حرارتی به ۹۰۰ درجه سانتیگراد سبب تغییر فاز آناتاز به روتایل شده است. در نمونه ۵ ساعت آسیا کاری شده و عملیات حرارتی شده در ۹۰۰ درجه سانتیگراد فقط پیک های مربوط به روتایل دیده می شود اما با افزایش زمان آسیا کاری به ۲۰ ساعت پیک های ضعیفی از آناتاز دیده می شود که احتمال داده می شود چون در زمان های بیشتر آسیاکاری فاز آمورف به دلیل انرژی بالا ناپایدارتر است، دمای بالا سبب شده تا این انرژی آزاد شده و فاز آمورف به حالت کریستالی آناتاز تبدیل شده باشد. سایر

احیای نیکل با گرافیت امکان تشکیل ترکیب فوق از نیکل و اکسید تیتانیوم وجود ندارد.



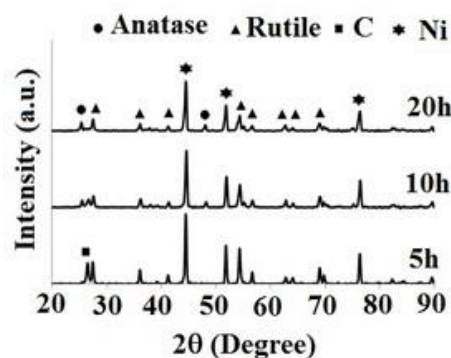
شکل ۷ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های آسیا کاری شده و عملیات حرارتی شده در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

اثر افزودن ترکیب $\text{TiO}_2\text{-NiO-C}$ بر قابلیت دفع

هیدروژن از MgH_2

برای مطالعه اثر کاتالیزورهای تهیه شده بر قابلیت دفع هیدروژن از MgH_2 مقدار ۱۰ درصد وزنی از هریک از کاتالیزورهای تهیه شده در مرحله قبل، با هیدرید منیزیم مخلوط و به مدت ۲۰ ساعت تحت آسیا کاری مکانیکی قرار گرفت. برای مقایسه اثر افزودن این کاتالیزور ها بر هیدرید منیزیم، هیدرید منیزیم اولیه و آسیا کاری شده به مدت ۲۰ ساعت نیز تحت آنالیز گرماسنجی جرمی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۸) نشان داده شده است. همانطوری که از این شکل مشخص است هیدرید منیزیم اولیه در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد بعد از گذشت حدود ۳۰ دقیقه هیچ گونه هیدروژنی دفع نکرده است در حالی که آسیا کاری هیدرید منیزیم به مدت حدود ۲۰ ساعت موجب شده است که هیدرید منیزیم در مدت مشابه حدود ۰/۶ درصد وزنی هیدروژن دفع کند. آسیا کاری با کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح ویژه و افزایش عیوب در ساختار سبب کاهش در مسیرهای نفوذی هیدروژن شده و آزاد شدن آسان هیدروژن از هیدرید را موجب می گردد. اگرچه آسیا کاری این اثر مثبت را بر دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم دارد اما این افزایش قابل

اندازه کریستالیت های محاسبه شده برای نیکل برای نمونه ۵ ساعت آسیا کاری شده ۲۴ نانومتر و برای نمونه ۲۰ ساعت آسیا کاری شده ۲۰ نانومتر بوده است.



شکل ۶ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های آسیا کاری شده و عملیات حرارتی شده در ۹۰۰ درجه سانتیگراد

عملیات حرارتی در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد. شکل

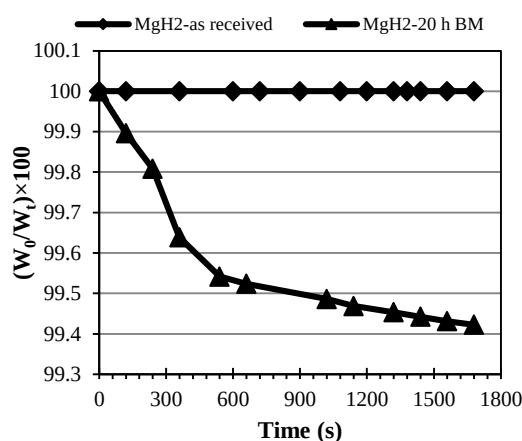
(۷) الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری را در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد.

همانطوری که در الگوی پراش مشاهده می شود، با افزایش دما از ۹۰۰ به ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد پیک های مربوط به NiTiO_3 ظاهر شده است. هم چنین پیک های ضعیفی از روتایل هنوز در الگوی پراش دیده می شود. مطالعات ترمودینامیکی و تجربی سایر محققین نیز نشان داده است که در شرایط آزمایش های آنها عملیات حرارتی مخلوط پودری TiO_2 و NiO در دمای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد می تواند منجر به تولید NiTiO_3 شود [17].

در مخلوط پودری عملیات حرارتی شده در تحقیق حاضر علاوه بر TiO_2 و NiO ، گرافیت نیز وجود دارد. مرادی و همکارانش [۱۱،۱۲] نشان دادند که گرافیت سبب احیای آهن در دمای پایین شده و در نهایت کامپوزیت Fe-TiC تشکیل گردیده است. اما نتایج تحقیق حاضر نشان می دهد که احتمالاً پیش از احیای NiO توسط گرافیت به جهت اعمال کارمکانیکی روی نمونه و کاهش انرژی اکتیواسیون واکنش NiO با TiO_2 انجام شده و ترکیب NiTiO_3 است. زیرا در صورت

افزایش دما انرژی لازم برای جوانه زنی و رشد فاز هیدرید فراهم شده و هیدروژن می‌تواند از فاز هیدریدی آزاد شود. در بین همه کاتالیزورها، کاتالیزور عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد دارای عملکرد بهتری بوده و با استفاده از آن به عنوان کاتالیزور، میزان هیدروژن آزاد شده از دمای محیط تا دمای ۴۵۵ درجه سانتیگراد حدود ۶/۴۵ درصد وزنی است که از بقیه نمونه‌ها بیشتر است. دمای آغاز مرحله دوم دفع هیدروژن از این مخلوط پودری طبق شکل (۱۰) حدود ۲۲۰ درجه سانتیگراد است که نسبت به دمای آغاز دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم آسیا کاری شده و بدون حضور کاتالیزور حدود ۱۷۰ درجه سانتیگراد کمتر است. طبق گزارش پورعبدلی [۱۸] دمای آغاز دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم آسیا کاری شده به مدت ۲۰ ساعت بدون حضور کاتالیزور حدود ۳۹۰ درجه سانتیگراد است. طبق تحقیقات مختلفی که انجام شده است، افزودن نیکل [19,20]، روتایل [21]، آنتاز [22] و گرافیت [23] موجب بهبود عملکرد دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم می‌شود. در این تحقیق نیز از مخلوط ترکیبات فوق به عنوان مواد اولیه تهیه کاتالیزور استفاده شده است، لذا بهبود عملکرد دفع هیدروژن با استفاده از کاتالیزورهای تهیه شده دور از انتظار نبود ولی نکته مهمی که در این تحقیق مشهود است عملکرد بهتر کاتالیزور عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد است که مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس آن با سایر کاتالیزورهای تهیه شده در این تحقیق نشان می‌دهد که این کاتالیزور حاوی فاز NiTiO_3 می‌باشد که به احتمال زیاد اثر کاتالیزوی بیشتری نسبت به سایر فازهای موجود در کاتالیزورها دارد. دلیل این امر را می‌توان به شبکه پیچیده این ترکیب و جایگیری اتم‌های منیزیم در ساختار آن و نامتوازن ساختن آن از لحاظ بارهای الکتریکی نسبت داد که یکی از عوامل تسریع تجزیه و ترکیب اتم‌های هیدروژن است [1,5].

ملاحظه نیست. بنابراین آسیا کاری به تنهایی نمی‌تواند میزان دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم را بهبود بخشد. برای افزایش میزان هیدروژن دفع شده از هیدرید منیزیم، باید هم زمان از اثر آسیا کاری هیدرید منیزیم و افزودن کاتالیزور به آن بهره برد. در ادامه اثر همزمان آسیا کاری (به مدت ۲۰ ساعت) و افزودن کاتالیزورهای مختلف (۱۰ درصد وزنی) به هیدرید منیزیم بر قابلیت دفع هیدروژن بررسی می‌شود.



شکل ۸ منحنی آنالیز حرارتی جرم سنجی هیدرید منیزیم اولیه و هیدرید منیزیم آسیا کاری شده (۲۰ ساعت) در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد

در شکل (۹) نمودار مقایسه‌ای منحنی‌های آنالیز حرارتی جرم سنجی مربوط به مخلوط آسیا کاری شده هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای تهیه شده در این تحقیق ارائه شده است. همانطوری که در شکل مشاهده می‌شود افزایش دما سبب کاهش وزن در هر چهار نمونه شده است که این کاهش وزن نشان دهنده میزان هیدروژن آزاد شده از نمونه‌ها می‌باشد. در دماهای پایین هر چهار منحنی آنالیز حرارتی جرم سنجی مخلوط هیدرید منیزیم و کاتالیزورها روی هم منطبق هستند. زیرا در دماهای پایین انرژی لازم برای جوانه زنی و رشد فاز منیزیم کافی نبوده و هیدروژن نمی‌تواند از هیچ یک از نمونه‌ها آزاد شود. همچنین در دماهای پایین فقط گازهایی که به صورت فیزیکی جذب سطح شده اند، آزاد می‌شوند. با

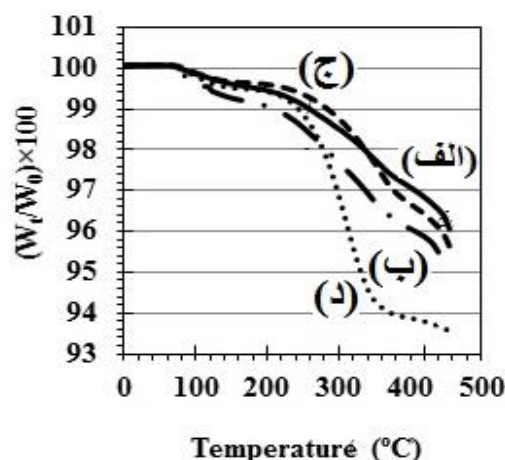
گرافیت نداشت ولی عملیات حرارتی آنها در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد سبب احیای بخشی از اکسید نیکل موجود در نمونه شد. عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد موجب احیای کامل اکسید نیکل و تغییر فاز بخشی از آناتاز به روتایل گردید.

۳. عملیات حرارتی پودرها در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد سبب تشکیل فاز NiTiO_3 در آن شد که وجه تمایز آن با فازهای تشکیل دهنده نمونه‌های عملیات حرارتی شده در سایر دماها بود.

۴. آسیا کاری هیدرید منیزیم بدون افزودن کاتالیزور به آن تاثیر قابل توجهی روی قابلیت دفع هیدروژن نداشت (حدود ۰/۶ درصد وزنی)، در حالی که افزودن کاتالیزورهای تهیه شده به هیدرید منیزیم و آسیا کاری آن به مدت ۲۰ ساعت موجب دفع هیدروژن به میزان حداقل ۵/۴ درصد وزنی و حداکثر ۶/۴۵ درصد وزنی شد.

۵. دمای آغاز دفع هیدروژن در نمونه هیدرید منیزیم کاتالیز شده با نمونه کاتالیزور عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به هیدرید منیزیم آسیا کاری شده بدون افزودن کاتالیزور حدود ۱۷۰ درجه سانتیگراد کمتر است (دمای دفع ۲۲۰ درجه سانتیگراد نسبت به دمای دفع ۳۹۰ درجه سانتیگراد).

۶. وجود فاز NiTiO_3 در ساختار کاتالیزور تهیه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به احتمال زیاد دلیل اصلی عملکرد بهتر آن در افزایش دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم نسبت به سایر کاتالیزورهای تهیه شده در این تحقیق است.



شکل ۹ منحنی آنالیز حرارتی جرم سنجی نمونه های مخلوط آسیا کاری شده هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای تهیه شده در دمای الف) (۳۰۰، ب) (۶۰۰، ج) (۹۰۰ و د) (۱۲۰۰ درجه سانتیگراد)

نتیجه گیری

در این پژوهش اثر آسیا کاری و عملیات حرارتی بر ساختار فازی مخلوط پودری $\text{TiO}_2\text{-NiO-C}$ و نیز اثر کاتالیزوری آن بر قابلیت دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱. افزایش زمان آسیا کاری هیچ تاثیری روی نوع فازهای تشکیل دهنده مخلوط پودری قبل از انجام عملیات حرارتی ندارد ولی موجب کاهش اندازه ذرات و آگلومره ها و نیز یکنواخت تر شدن توزیع آنها می گردد.

۲. عملیات حرارتی پودرهای آسیا کاری شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد هیچ تاثیری روی تغییر فازهای مخلوط پودری اولیه اکسید نیکل، اکسید تیتانیم و

مراجع

1. Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S., "Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage", 1st ed., Springer Science, New York, USA, (2009).
2. Yildiz B., Kazimi M.S., "Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 77–92, (2006).
3. Turner J.A., Williams M.C., Rajeshwar K., "Hydrogen economy based on renewable energy sources",

- Electrochemical Society Interface*, Vol.13, pp. 24-30, (2004).
4. Schlapbach L., Züttel A., "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, Vol. 414, pp. 353-358, (2001).
 5. Walker G., "Solid-state Hydrogen Storage Materials and Chemistry", 1st ed., Wood head Publishing Limited, Cambridge, England, (2008).
 6. Berube V., Dresselhaus M.S., Chen G., "Nanostructuring impact on the enthalpy of formation of metal hydrides", *Materials Issues in Hydrogen Economy*, Richmond, Virginia, USA, pp.92-102, 12-15 November, (2007).
 7. David E., "An overview of advanced materials for hydrogen storage", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 162-163, pp. 169-177, (2005).
 8. Zuttel A., "Hydrogen storage and distribution systems", *Mitigation and Adaption Strategies for Global Change*, Vol. 12, pp. 343-365, (2007).
 9. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R., "Catalytic mechanism of transition metal compounds on Mg Hydrogen sorption reaction", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 110, pp. 11020-11024, (2006).
 10. Bockris J.O.M., "Will lack of energy lead to the demise of high-technology countries in this century?", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 153-158, (2007).
۱۱. مرادی غیاث آبادی س.، "احیای کربوترمی و مکانیکی-حرارتی Fe_2O_3 و TiO_2 به منظور سنتز نانوکامپوزیت Fe-TiC"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران، (۱۳۸۷).
12. MoradiGhiasabadi S., Raygan Sh., "Insitu production of Fe/TiO₂/C powder", *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 1-8, (2012).
 13. Cullity B.D., "Elements of X-ray Diffraction", 2nd edition, New York, (1978).
 14. Setoudeh N., Saidi A. Welham N.J., "Carbothermic reduction of anatase and rutile", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 390, pp. 138-143, (2005).
 15. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Tyuliev G., Kunev B., "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline nickel molybdates", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 422, pp.53-57, (2006).
 16. Yang H., McCormik P.G., "Mechanically activated reduction of nickel oxide with graphite", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 29, pp. 449-455, (1998).
 17. Sohn J.R. Han J.S., "Physicochemical and catalytic properties of NiO-TiO₂ modified with WO₃ for ethylene dimerization", *Applied Catalysis A*, Vol. 39, pp. 168-176, (2006).
۱۸. پورعبدلی م.، "مطالعه خواص هیدریدی پودر کامپوزیتی نانوساختار MgH_2 و ترکیب سه تایی غنی از نیکل Ni-Mg-Y تهیه شده به وسیله آسیاکاری مکانیکی"، پایان نامه دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، (۱۳۹۲).
19. Simchi H., Kafrou A., Simchi A., "Synergic effect of Ni and Nb₂O₅ on dehydrogenation properties of nanostructured MgH_2 synthesized by high-energy mechanical alloying", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 7724-7730, (2009).

20. Liang G., Hout J., Boily S., Van Neste A., Schulz R., "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 -Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe, and Ni) systems", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 292, pp. 247-252, (1999).
21. Wang P., Wang A.M., Zhang H.F., Ding B.Z., Hu, Z.Q., "Hydrogenation characteristic of Mg-TiO₂ (rutile) composite", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 313, pp. 218-223, (2000).
22. Li F., Jiang L., Du J., Wang S., Liu X., Zhan F., "Investigation on synthesis and hydrogenation properties of of Mg-20wt.%Ni-1wt.%TiO₂ composite prepared by reactive mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 452, pp. 421-424, (2008).
23. Shang C.X., Guo Z.X., "Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH_2 ", *Journal of Power Sources*, Vol. 129, pp. 73-80, (2004).

تأثیر سرعت چرخشی ابزار بر ریز ساختار و خواص مکانیکی اتصال جوشکاری همزن اصطکاکی ورق نازک آلومینیم 7075-T6*

علی مهری^(۱) امیر عبدالله زاده^(۲) سینا انتصاری^(۳) حمید اسدی^(۴) جین تائو وانگ^(۵)

چکیده

در این پژوهش، اتصال‌دهی ورق نازک آلومینیم 7075-T6 بر سبیل جوشکاری همزن / اصطکاکی با موفقیت انجام شد. سرعت حرکت خطی جوشکاری مقدار ثابت ۵۰ میلیمتر بر دقیقه و سرعت چرخشی ابزار ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۶۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شدند. با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری و سنجش پراش الکترون برگشتی، مکانیزم تغییرات ریزساختاری فلز جوش تعیین گردید. نتایج نشان داد حین فرآیند جوشکاری همزن / اصطکاکی، پدیده‌هایی مثل رسوب‌گذاری، تبلور مجدد دینامیکی پیوسته، رشد دانه و همچنین انحلال رسوبات در ناحیه همزده جوش اتفاق می‌افتد که بر خواص مکانیکی اتصال تأثیر بسزایی دارد. همچنین در جوشکاری همزن / اصطکاکی ورق نازک آلومینیم، عامل تعیین‌کننده ریز ساختار نهایی اتصال، کرنش مکانیکی پلاستیک فرآیند بوده و اثر آن بیش از حرارت ورودی جوشکاری می‌باشد.

واژه‌های کلیدی جوشکاری همزن اصطکاکی، آلیاژ آلومینیم، تبلور مجدد، خواص مکانیکی، رسوب‌گذاری.

The Effects of Tool Rotational Speed on the Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welded 7075-T6 Aluminum Thin Sheet

A. Mehri A. Abdollah-zadeh S. Entesari H. Assadi J. T. Wang

Abstract

In the present research, FSW of thin sheets of the 7075-T6 aluminum alloy were investigated. Welding speed was held at 50 mm/min. The tool rotational speeds were 600, 1000 and 1600 rpm. The microstructure was investigated by both transmission electron microscope (TEM) and electron backscattered diffraction scans (EBSD). The results indicated that several phenomena occur instantly during FSW in the stir zone, such as precipitation, continuous dynamic recrystallization (CDRX), grain growth and precipitates dissolution which have a severe effect on the mechanical properties. It could also be concluded that for thin sheet of 7075-T6 aluminum alloy, plastic strain is the dominating factor over heat input of the FSW in determination of the microstructure of the weld zone.

Keywords Friction stir welding, Aluminum alloys, Recrystallization, Mechanical properties, Precipitation.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۱/۲۶ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۱۰/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

Email: zadeh@modares.ac.ir

(۲) نویسنده مسئول: استاد، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

(۳) کارشناس ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

(۴) استاد، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

(۵) استاد، مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت نانجینگ، نانجینگ، چین

مقدمه

امروزه آلیاژهای آلومینیم با استحکام بالا از جمله سری Vxxx به طور وسیعی در صنایع هوایی استفاده می‌شوند [1,2]. اما به دلیل جوش پذیری ضعیف آن‌ها به انواع روش‌های ذوبی، استفاده این آلیاژها در اتصالات جوشی با مشکل رو به روست [3]. به همین جهت توجه زیادی بر روی روش جوشکاری همزن اصطکاکی (Friction stir welding) این آلیاژها متمرکز شده است [4,5]. این روش یک فرآیند اتصال‌دهی حالت جامد بوده که قادر به تولید جوش‌هایی با کیفیت بالا است. همچنین از بسیاری از مزایای متالورژیکی، سازگاری با محیط زیست و مصرف انرژی پایین نیز برخوردار است.

در طی جوشکاری همزن اصطکاکی، یک ابزار چرخان از طریق اصطکاک شانه و پین با فلز تولید گرما کرده و با تسهیل سیلان فلز در زیر شانه ابزار، سبب شکل گرفتن اتصال جوش می‌شود [6]. در طول جوشکاری همزن اصطکاکی ماده پیرامون ابزار تحت تغییر شکل پلاستیک شدید در دمای بالا قرار می‌گیرد. این موضوع تأثیر به سزایی بر روی ریزساختار، به ویژه در مرکز ناحیه جوش، داشته و به ساختار ریزدانه ناشی از تبلور مجدد، منجر می‌شود. منطقه مرکزی جوش، که محل فرو رفتن پین ابزار است، به ناحیه هم‌خورده (Stir zone (SZ) معروف بوده و نقش بسیار مهمی را در خواص مکانیکی اتصال بازی می‌کند. شایان ذکر است که جوشکاری همزن اصطکاکی می‌تواند بر روی ویژگی‌های ساختار مانند رسوب گذاری و تشکیل فازهای ثانویه نیز تأثیر بگذارد [7].

برای ایجاد یک جوش عاری از عیب با خواص مکانیکی مناسب بایستی شرایط بهینه جوشکاری همزن اصطکاکی به دست آورده شود. مقالات بسیاری بر روی بهینه سازی ابزار و متغیرهای جوشکاری همزن اصطکاکی آلیاژ 7075-T6 با ضخامت‌های مختلف از ۲.۳ تا ۹ میلیمتر منتشر شده است [8-13]. از آن جمله فولر (Fuller) و همکارانش [12] تأثیر ضخامت نمونه‌های

جوشکاری را بر ریز ساختار و خواص مکانیکی جوشکاری همزن اصطکاکی آلیاژ آلومینیم 7075-T6 بررسی و رفتار آلیاژ را در طول زمان پیرسازی طبیعی مشاهده کردند. آلیاژهای آلومینیم سری Vxxx دارای رسوبات استحکام بخش حساس به نرخ سرمایش از دمای بالا هستند [14]. آن‌ها همچنین نشان دادند که ورق نازک تر، دارای خواص مکانیکی کششی بالاتری، به دلیل سرعت سرد شدن بیشتر، می باشد. در ضخامت‌های بیشتر، نرخ انتقال حرارت از منطقه جوش به محیط پیرامون پایین تر است. بنابراین تأثیر گرمای ورودی جوشکاری از اهمیت بالاتری برخوردار است. برعکس، در ضخامت‌های کمتر تأثیر گرمای ورودی بر روی تغییرات ریزساختار به دلیل نرخ بالای سرد شدن، کمتر است. بدیهی است که تغییرات ریزساختاری ماده در نهایت تعیین کننده خواص فیزیکی و مکانیکی آن است. از آنجا که تحقیقاتی در ارتباط با تغییرات ریز ساختار ورق نازک 7075-T6 با ضخامت کمتر از ۲/۳ میلیمتر در طول جوشکاری همزن اصطکاکی وجود ندارد، هدف این پژوهش بررسی تغییرات ریزساختار و به تبع آن خواص مکانیکی اتصال ایجاد شده ورق نازک آلومینیم 7075-T6 با ضخامت ۱ میلیمتر به روش جوشکاری همزن اصطکاکی است.

مواد و روش پژوهش

در این پژوهش از ورق نازک آلیاژ آلومینیم 7075-T6 با ضخامت 1 میلیمتر و ترکیب شیمیایی مطابق جدول (۱) استفاده شد. جوشکاری همزن اصطکاکی در سه وضعیت مختلف با سرعت‌های چرخشی ابزار ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۶۰۰ دور بر دقیقه و سرعت انتقالی ثابت ۵۰ میلیمتر بر دقیقه در راستای موازی با جهت نورد ورق صورت گرفت. ابزار جوشکاری همزن اصطکاکی مورد استفاده در این آزمایش از فولاد H۱۳ عملیات حرارتی شده با قطر شانه ۱۲ میلیمتر، قطر پین ۴ میلیمتر و ارتفاع پین ۱ میلیمتر انتخاب شد. در طول جوشکاری اندازه گیری

نتایج و بحث

شکل (۱)، تصویر ماکروگرافی اتصالات جوشکاری همزن اصطکاکی را نشان می‌دهد. هیچ نوع ترک و تخلخل در ناحیه جوش مشاهده نمی‌شود. ناحیه هم-خورده، ناحیه تحت تاثیر گرما و کار مکانیکی (Thermomechanically affected zone (TMAZ)) ناحیه تحت تاثیر حرارت (Heat affected zone (HAZ)) به وضوح قابل مشاهده می‌باشند. اندازه ناحیه هم‌خورده برای تمامی نمونه‌ها در سطح مقطع جوش اندازه گیری شد. پهنای ناحیه جوش برای سه نمونه با سرعت چرخشی ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۶۰۰ دور بر دقیقه به ترتیب ۵.۴۰، ۵.۴۴ و ۵.۸۰ میلیمتر اندازه گیری شد. دیده می‌شود که پهنای ناحیه هم‌زده تقریباً بدون تغییر باقیمانده است. نکته جالب توجه این است که عرض ناحیه هم-خورده به اندازه حدود نیمی از عرض شانه ابزار بوده و فقط حدود ۱.۵ میلیمتر از قطر پین ابزار (۴ میلیمتر) بزرگ تر است. این مطلب در مورد هر سه نمونه صادق می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت به دلیل سرعت بالای انتقال حرارت از یک ورق نازک به محیط خارج، گرمای ورودی صرفاً در ناحیه زیر شانه ابزار متمرکز شده و به نقاط دور از منطقه جوش راه پیدا نکرده است. باید توجه داشت که نرخ انتقال حرارت به طور معکوس با ضخامت ورق متناسب است [15]. با دقت در پروفیل گرمایی نمونه‌های مختلف در شکل (۲) می‌توان تشخیص داد که سرعت چرخشی ابزار تاثیر چندانی بر دمای ناحیه هم-خورده نداشته است. از آنجا که تفاوت قابل توجهی بین دمای بیشینه نمونه‌های مختلف دیده نمی‌شود، می‌توان نتیجه گیری کرد که گرمای ورودی عامل موثر بر ریزساختار ناحیه هم‌خورده نیست. بدیهی است که کرنش ایجاد شده در هنگام جوشکاری همزن اصطکاکی، با افزایش سرعت چرخشی افزایش می‌یابد. بنابراین کرنش مکانیکی وارده نقش اساسی در تغییرات ریزساختاری در حین جوشکاری همزن اصطکاکی ورق‌های نازک دارد. این مطالب با گزارش‌های قبلی مبنی بر اینکه گرمای

دمایی توسط ترموکوپل‌های نوع K که در فاصله ۷ میلیمتر از مرکز جوش نصب شده بودند، صورت گرفت.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی ورق آلومینیم ۷۰۷۵-T6 مورد استفاده در این پژوهش (بر حسب درصد وزنی)

Al	Si	Fe	Ti	Mg	Cu	Zn
پایه	۰/۰۲۰	۰/۰۳۴	۰/۰۲۸	۲/۳۷	۱/۹۱	۵/۸۶

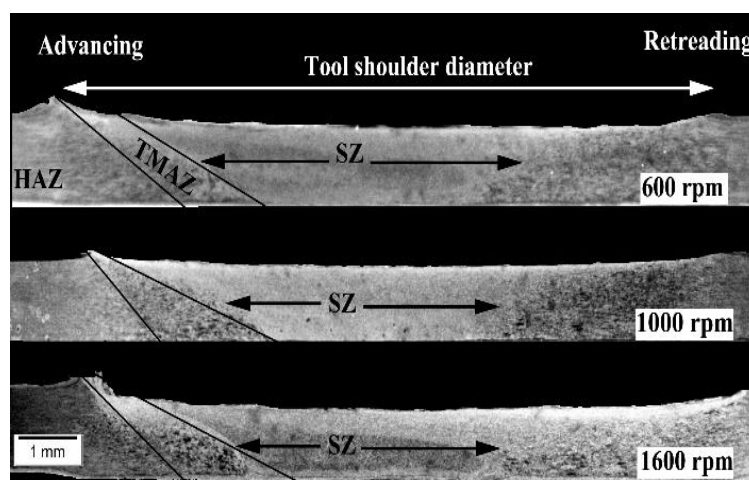
تغییرات ریزساختاری ناحیه هم‌زده جوش از طریق سطح مقطع عرضی جوش و با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscopy (SEM) هیتاچی (Hitachi) مدل SU 1510 که به سیستم پراش الکترون برگشتی (Electron back-scattered diffraction (EBSD)) مجهز بود بررسی شد. طول گام جاروب سطح ۰.۱۵ میکرون تنظیم شد. مرزدهانه‌های با انحراف (Misorientation) بیش از ۱۵ درجه به عنوان مرز اصلی (High angle boundaries (HAB)) و کمتر از آن به عنوان مرز فرعی (Low angle boundaries (LAB)) ثبت گردیدند. درصد نسبی مرزهای فرعی و اصلی نسبت به هم به این ترتیب تعیین شد که پس از تفکیک دانه‌های اصلی، سطح معادل هر دانه تعیین شده و در نهایت اندازه قطر دایره معادل هر دانه به عنوان قطر یا اندازه همان دانه گزارش گردید. وضعیت رسوب گذاری نمونه‌ها به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission electron microscopy (TEM) تکنای (Tecnai) مدل G200 با توان ۲۰۰ کیلوولت مورد بررسی قرار گرفت. شایان ذکر است کلیه مشاهدات ریزساختاری بعد از گذشت بیش از ۱۵۰۰۰ ساعت انجام شد تا از وقوع پیرسازی طبیعی و ثابت شدن خواص ماده اطمینان حاصل شود.

نمونه‌های آزمون کشش اتصالات حاصل، بر طبق استاندارد ASTM E8M، در مقیاس کوچک و به صورت عمود به خط جوش آماده سازی شدند. آزمون کشش تک محوری با نرخ ثابت ۱ میلیمتر بر دقیقه انجام شد.

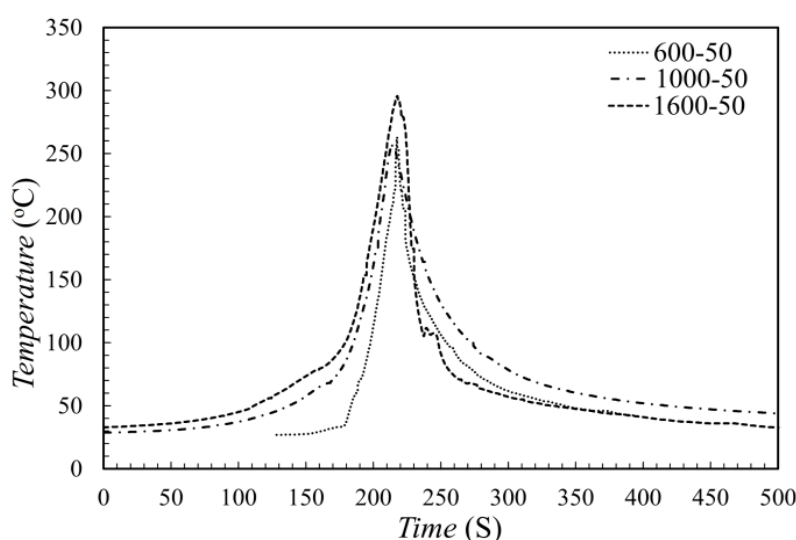
و در جدول (۲) نشان داده شده است. در قسمت فلز پایه دانه‌های کشیده شده موازی با جهت نورد با متوسط اندازه دانه ۸.۱ میکرومتر دیده می‌شود. در حالی که دانه‌های ناحیه جوش با سرعت‌های چرخشی ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۶۰۰ دور بر دقیقه به دانه‌های هم محور ریز به ترتیب با اندازه متوسط ۳.۸، ۲.۵ و ۵.۱ میکرومتر تبدیل شده است.

ورودی فرآیند به عنوان پارامتر کلیدی تأثیر گذار بر ماکروساختار و ریزساختار تصور می‌شود، در تضاد است [12,14,16].

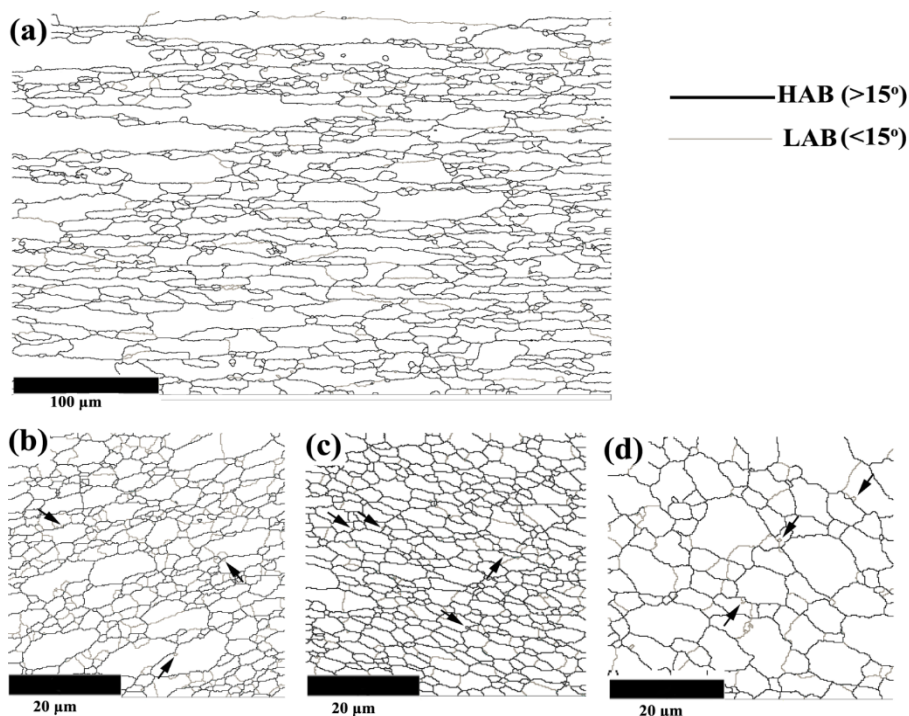
شکل (۳)، نقشه مرزدانه ناحیه همزده را در مقایسه با فلز پایه نشان می‌دهد که توسط دستگاه سنجش پراش الکترون‌های برگشتی تهیه شده اند. بدین وسیله، مرز دانه‌های با زاویه کم و متوسط اندازه دانه‌ها استخراج شده



شکل ۱ سطح مقطع جوش با سرعت ثابت ۵۰ میلیمتر بر دقیقه و سرعت‌های مختلف چرخش ابزار ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۶۰۰ دور بر دقیقه



شکل ۲ نمودارهای دما-زمان نمونه‌های جوشکاری همزن اصطکاکی با سرعت ثابت ۵۰ میلیمتر بر دقیقه و سرعت‌های چرخشی مختلف ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۶۰۰ دور بر دقیقه



شکل ۳ تصاویر تهیه شده بوسیله سنجش پراش الکترون‌های برگشتی از مرزهای اصلی و فرعی دانه‌های مربوط به: (a) فلز پایه، و ناحیه هم‌خورده نمونه‌های جوش همزن اصطکاکی در (b) ۶۰۰، (c) ۱۰۰۰ و (d) ۱۶۰۰ دور بر دقیقه که در مدت زمان بیش ۱۵۰۰۰ ساعت پیرسازی طبیعی شده‌اند

جدول ۲ درصد نسبی مرزهای فرعی و اندازه متوسط دانه‌های اصلی در فلز پایه ۷۰۷۵-T6 و نمونه‌های جوش همزن اصطکاکی. درصد مرزهای فرعی و اندازه دانه‌های اصلی بوسیله دستگاه سنجش پراش الکترون‌های برگشتی محاسبه شده‌اند

اندازه متوسط دانه‌های اصلی ± 0.05 (میکرومتر)	درصد نسبی مرزهای فرعی (درصد)	سرعت چرخش ابزار (دور بر دقیقه)
۱/۸	۱۹	فلز پایه ۷۰۷۵-T6
۳/۸	۲۶	۶۰۰
۲/۵	۱۳	۱۰۰۰
۵/۱	۳۱	۱۶۰۰

(Bulging) روی مرز دانه‌ها در ناحیه هم‌خورده دیده می‌شوند که نشان دهنده وجود مکانیزم تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته (Discontinues dynamic recrystallization) (DDRX) به عنوان یک مکانیزم محدود در تغییر ریزساختار است (پیکان‌های سیاه رنگ روی شکل). تعداد زیاد مرز دانه‌های کم زاویه حاکی از این است که تبلور مجدد دینامیکی پیوسته (Continues dynamic recrystallization (CDRX) مکانیزم اصلی تغییر شکل

نتایج تحقیقات قبلی نشان می‌دهد که مکانیزم‌های مختلف تغییر ریزساختار در اصلاح دانه‌های این آلیاژ در طول فرآیند جوشکاری همزن اصطکاکی نقش دارند [14,17]. اخیراً در مورد سایر فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک آلیاژ آلومینیم نیز گزارشات مشابهی منتشر شده است [18,19]. تغییر شکل دانه‌های درشت و کشیده اولیه به دانه‌های ریز هم محور با توزیع همگن و یکنواخت به تبلور مجدد دینامیکی اشاره دارد. تعداد کمی خمیدگی

فلز پایه و نمونه‌های جوشکاری همزن اصطکاکی از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. شکل (a- ε)، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از فلز پایه را نشان می‌دهد. در این شکل می‌توان به هم چسبیدگی رسوبات درشت که با یک دایره مشخص شده اند را بخوبی دید. هم رسوبات صفحه ای شکل که به فاز η مشهورند [20] (مشخص شده با پیکان سیاه) و هم رسوبات کروی که با عنوان فاز η' شناخته می‌شوند [20] (مشخص شده با پیکان سفید) با متوسط اندازه ۳۰ تا ۹۰ نانومتر به طور واضح قابل رؤیت هستند.

با بالابردن بزرگنمایی، توزیع رسوبات بین دانه ای و میان دانه ای در فلز پایه نیز آشکار می‌شود. شکل (a- ε). شکل (b- ε) نشان می‌دهد که رسوبات در ناحیه همزده جوش در طول جوشکاری همزن اصطکاکی شکسته شده، به صورت همگن تری توزیع و بیشتر حل شده است (۱۰۰۰ دور بر دقیقه). این پدیده با افزایش کرنش اعمالی در اثر افزایش سرعت چرخشی تا ۱۶۰۰ دور بر دقیقه شدت می‌گیرد. همان طور که در شکل (c- ε) دیده می‌شود تقریباً هیچ رسوبی در نمونه با سرعت چرخشی ۱۶۰۰ دور بر دقیقه باقی نمانده و صرفاً تعداد کمی از رسوبات کروی با اندازه کوچک تر از ۲۰ نانومتر را می‌توان یافت (رسوبات η) [20,21].

همان طور که قبلاً هم اشاره شد برای ورق نازک آلومینیم، عمدتاً این کرنش مکانیکی است که بر روی تغییر ریز ساختار در طول فرآیند جوشکاری همزن اصطکاکی تأثیر می‌گذارد. در نتیجه افزایش کرنش پلاستیک باعث انحلال رسوبات می‌باشد. تعجب آور اینکه بعد از گذشت زمان طولانی (بیش از ۱۵۰۰۰ ساعت) مجدداً رسوبات حل شده، رسوب نکرده و پیرسازی طبیعی هنوز رخ نداده است. همچنین دیده می‌شود که رسوبات مرزدانه ای نیز در سرعت ۱۶۰۰ دور بر دقیقه تقریباً به طور کامل حل شده‌اند (شکل c- ε). در حالی که در سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه رسوباتی بر روی مرزدانه‌ها وجود دارد که سبب قفل شده آن‌ها می‌شود. این ذرات به رسوبات $MgZn_2$ معروف هستند [22]. تصاویر داخل شکل‌ها، با بزرگنمایی بالاتر از محل مرز

است. در طول تبلور مجدد دینامیکی پیوسته یک تغییر تدریجی از بازیابی پیوسته مرزهای فرعی با زاویه کم به مرزدانه‌های اصلی با زاویه باز، توسط چرخش و به هم پیوستن زیر دانه‌های ناپایدار اولیه ایجاد می‌شود [13,18]. به طور خلاصه سرعت چرخشی پایین (۶۰۰ دور بر دقیقه) قادر به ایجاد تغییر شکل کافی در ریزساختار نبوده بنابراین تبلور مجدد دینامیکی پیوسته بطور ناقص اتفاق افتاده و درصد حجمی مرزهای فرعی با زاویه کم در مقدار زیاد ۲۶٪ در مقایسه با فلز پایه (۱۹٪) باقی می‌ماند. با افزایش سرعت چرخشی به ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، تبلور مجدد شدت می‌گیرد. بنابر این اندازه دانه و درصد مرزهای فرعی با زاویه کم به ترتیب به ۲۰۵ میکرومتر و ۱۳٪ کاهش می‌یابند. از طرف دیگر، کرنش ایجاد شده با اعمال چرخش بیشتر در ۱۶۰۰ دور بر دقیقه، اندازه دانه‌ها را به طور قابل توجهی تا ۵۰۱ میکرومتر و درصد حجمی مرزهای فرعی با زاویه کم را به ۳۱٪ افزایش می‌دهد.

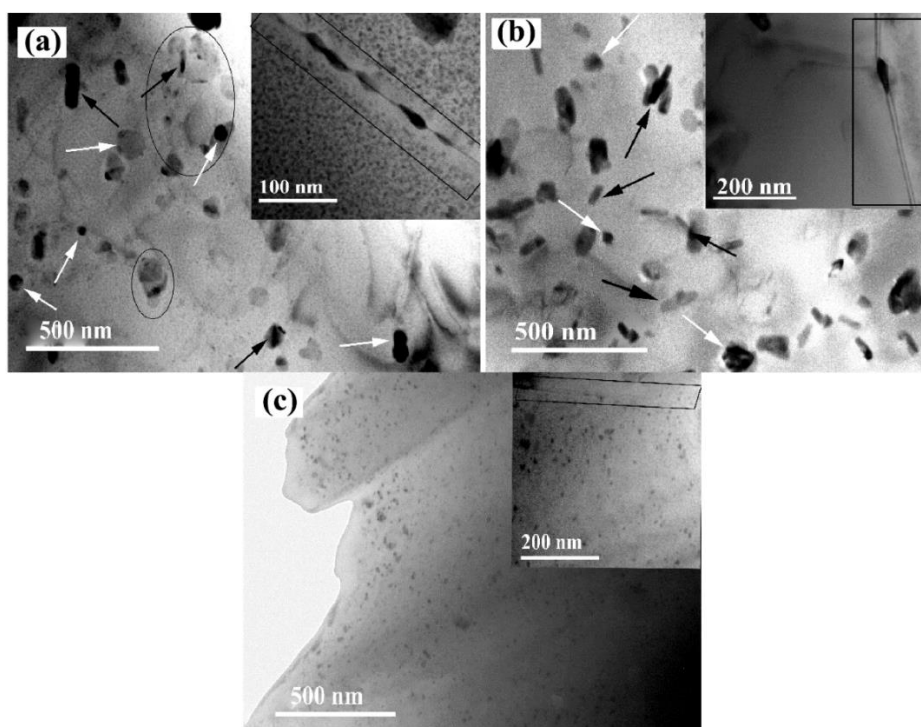
همان طور که قبلاً اشاره شد، دمای بیشینه با تغییر سرعت چرخشی ابزار تقریباً ثابت باقی می‌ماند. بنابراین تغییرات اندازه دانه در ورق نازک آلومینیم نیز تحت تأثیر گرمای ورودی نیست. بر این اساس، رشد ناگهانی اندازه دانه در سرعت چرخشی ۱۶۰۰ دور بر دقیقه چندان در نگاه اول قابل درک نیست. اما می‌توان آن را به انحلال رسوبات استحکام دهنده زمینه مربوط ساخت که مانند مانعی در مقابل حرکت مرزدانه‌ها عمل می‌کنند. همان طور که در جدول (۲) دیده می‌شود، اندازه دانه با افزایش سرعت چرخشی از ۶۰۰ به ۱۰۰۰ دور بر دقیقه کاهش می‌یابد. سپس به طور ناگهانی وقتی سرعت چرخشی به ۱۶۰۰ دور بر دقیقه می‌رسد، اندازه آنها مجدداً افزایش پیدا می‌کند. پس ریزترین دانه‌ها در سرعت چرخشی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه حاصل می‌شوند. این می‌تواند به سطح بالای تبلور مجدد دینامیکی پیوسته مربوط شود که قادر است انتقال از حالت مرزهای فرعی با زاویه کم به مرزهای اصلی با زاویه باز را از طریق بالا بردن مقدار تغییر شکل پلاستیک، شدت بخشد.

برای مشاهده مورفولوژی اندازه و توزیع رسوبات در

۱۰۰۰ دور بر دقیقه، بالاترین خواص مکانیکی برای نمونه‌های جوش بدست آمده است. کرنش شکست نمونه مذکور حدود ۷٪ است. این مقدار کرنش شکست نشان دهنده انعطاف پذیری بالای این نمونه و همچنین تهی بودن اتصال از عیوب ماکروسکوپی است. ساختار ریز دانه در کنار حضور رسوبات استحکام دهنده زمینه فلزی، از مهم‌ترین دلایل نیل به این نتایج موفقیت آمیز است. با افزایش سرعت چرخشی به ۱۶۰۰ دور بر دقیقه، مقدار کرنش و استحکام شکست به شدت افت کرده است.

دانه‌ها تهیه شده اند. نمونه مربوط به فلز پایه، شکل (a)-۴، تعداد زیادی رسوب بر روی مرز دانه‌های فلز پایه را نشان می‌دهد. در حالی که در (شکل b-۴) انحلال بیشتر رسوبات در ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و در (شکل c-۴) انحلال تمامی رسوبات مرز دانه ای در ۱۶۰۰ دور بر دقیقه چشم گیر است. این می تواند دلیل اصلی رشد شدید دانه‌ها در ۱۶۰۰ دور بر دقیقه باشد.

در شکل (۵)، نمودار تنش-کرنش مربوط به نمونه-های جوش آورده شده است. همانطور که دیده می‌شود، در سرعت انتقالی ۵۰ میلیمتر بر دقیقه و سرعت چرخشی



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری در میدان دید روشن از: (a) ریزساختار فلز پایه 7075-T6 شامل دو نوع رسوب بزرگ با توزیع غیر یکنواخت. ناحیه آگلومره شدن رسوبات در زمینه بوسیله شکل بیضی احاطه شده است؛ تصاویر مربوط به ناحیه هم‌خورده پس از پیرسازی طبیعی: (b) ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، توزیع یکنواخت رسوبات در زمینه بوسیله کرنش اعمالی و در (c) ۱۶۰۰ دور بر دقیقه، انحلال کامل رسوبات بزرگ در زمینه و بازتشکیل رسوبات ریز و کروی η' . پیکان‌های سیاه رنگ، رسوبات تیغه‌ای-شکل η و پیکان‌های سفید رنگ رسوبات کروی شکل η' . (تصاویر داخل شکل‌ها با بزرگنمایی بالاتر از محل مرز دانه‌ها تهیه شده است. شکل a، مربوط به فلز پایه، تصویر مرز دانه ای حاوی حجم زیادی از رسوبات مرزدانه ای را نشان می‌دهد. در شکل b، مربوط به نمونه ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، کرنش ناشی از FSW باعث انحلال حجم عمده ای از رسوبات مرز دانه ای شده است. در تصویر c، از مرز دانه، مرز دانه نمونه ۱۶۰۰ دور بر دقیقه، کاملاً فقیر از رسوبات مرز دانه ای شده است. رسوبات مرز دانه ای بوسیله کرنش پلاستیک دچار انحلال شده است)

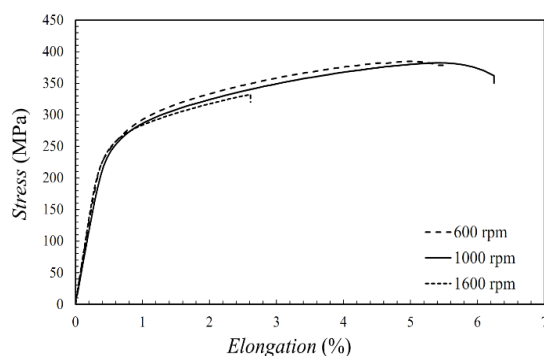
آلیاژ ایفا می‌کنند. در این تحقیق، کمینه اندازه دانه و زیردانه‌ها را در سرعت انتقالی ۵۰ میلیمتر بر دقیقه و سرعت چرخشی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به دست آمد. این نشان می‌دهد که تبلور مجدد دینامیکی پیوسته تقریباً به طور کامل در این نمونه انجام شده است. کاهش شکل-پذیری در ۱۶۰۰ دور بر دقیقه به دلیل کاهش استحکام و نرمی ناشی از رشد متوسط اندازه دانه ایجاد شده است. در سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه ساختار، تبلور مجدد ناقص را تجربه کرده و همچنین آثاری از ساختار اولیه فلز پایه در آن باقی مانده است. در حالی که در سرعت ۱۶۰۰ دور بر دقیقه، حل شدن رسوبات سبب امکان‌پذیر شدن رشد دانه شده است. باید توجه داشت، با افزایش کرنش اعمالی، نرخ حل شدن رسوبات افزایش می‌یابد.

خواص کششی نمونه‌های جوشکاری همزن اصطکاکی و فلز پایه در شکل (۶) آمده است. برای یافتن بهترین نمونه از نظر عملکرد مکانیکی نمونه‌های جوش (استحکام و انعطاف پذیری) اندیس شکل‌پذیری نمونه‌ها از طریق رابطه (۱) [22] محاسبه شد.

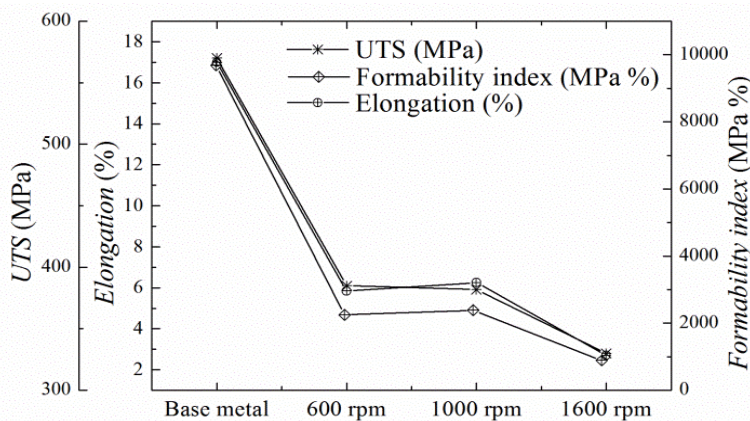
$$= \text{استحکام کششی نهایی (MPa)} \times \text{ازدیاد طول (\%)} \\ \text{اندیس شکل پذیری (MPa)\%}$$

(۱)

همان طور که در شکل (۶) نشان داده شده است، شکل-پذیری آلیاژ ۷۰۷۵-T۶ پس از جوشکاری همزن اصطکاکی، به دلیل تغییرات ریزساختاری که در بالا توضیح داده شد، به شدت کاهش پیدا می‌کند. حضور رسوبات مختلف نقش ویژه‌ای در میزان شکل‌پذیری این



شکل ۵ نمودارهای تنش-ازدیاد طول نمونه‌های جوشکاری همزن اصطکاکی با جهت کشش عمود بر راستای جوشکاری برای نمونه‌های جوشکاری شده با سرعت ثابت ۵۰ میلیمتر بر دقیقه و سرعت‌های چرخشی ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۶۰۰ دور بر دقیقه



شکل ۶ خواص مکانیکی فلز پایه در مقایسه با نمونه‌های جوشکاری همزن اصطکاکی با شرایط مختلف جوشکاری

نتیجه گیری

شکل پذیری اتصالات به دلیل حل شدن رسوبات در کاهش پیدا می کند. در نتیجه یک مقدار بهینه برای میزان کرنش پلاستیک (سرعت چرخش ابزار) قابل تصور است. به نظر می رسد، گرمای ورودی تاثیر قابل توجهی بر روی ریزساختار ندارد. در استفاده از ورق های نازک، نرخ انتقال حرارت جوشکاری همزن اصطکاکی از نمونه به محیط اطراف بسیار بالاست. از این رو کرنش مکانیکی عامل موثر اصلی در تغییرات ریز ساختاری و همچنین کنترل کننده خواص مکانیکی اتصالات ورق های نازک آلایژ آلومینیم 7075-T6 می باشد.

در حین جوشکاری همزن اصطکاکی ورق نازک آلایژ آلومینیم 7075-T6، تغییرات ریزساختاری عمدتاً با فرآیند تبلور مجدد دینامیکی پیوسته رخ می دهد. با افزایش نرخ کرنش پلاستیک، در اثر افزایش سرعت چرخشی ابزار جوشکاری، امکان ایجاد تبلور مجدد دینامیکی بطور کامل در ریزساختار بوجود می آید. در نتیجه آن، کاهش ابعاد دانه بندی ریزساختار در ناحیه همزده و همچنین کاهش درصد مرزهای فرعی، اتفاق می افتد که باعث افزایش اندیس شکل پذیری اتصال می گردد. از سوی دیگر، با افزایش بیشتر نرخ کرنش

مراجع

1. Dubourg L., Merati A., Jahazi M., "Process optimisation and mechanical properties of friction stir lap welds of 7075-T6 stringers on 2024-T3 skin", *Materials & Design*, Vol. 31, No. 7, pp. 3324-3330, (2010).
2. Azizi A., Aalami Aleagha M.E., Moradi H., "Investigation of Thermal, Mechanical and Microstructural Properties of 7000 Series Aluminum alloys Welding Using Friction Stir Welding process", *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 14, pp. 148-154, (in Persian), (2014).
3. Mathers G., "The welding of aluminium and its alloys", Abington, Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited TWI Ltd, (2002).
4. Mishra R.S., Ma Z.Y., "Friction stir welding and processing", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 50, No. 1-2, pp. 1-78, (2005).
5. Mishra R.S., Rajiv S., Murray W., "Friction stir welding and processing", ASM International, (2007).
6. Arora A., Zhang Z., De A., DebRoy T., "Strains and strain rates during friction stir welding", *Scripta Materialia*, Vol. 61, No. 9, pp. 863-866, (2009).
7. Mousavizade S.M., Ghaini F.M., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J., Abdollah-zadeh A., "Effect of severe plastic deformation on grain boundary liquation of a nickel-base superalloy", *Scripta Materialia*, Vol. 60, No. 4, pp. 244-247, (2009).
8. Mahoney M.W., Rhodes C.G., Flintoff J.G., Bingel W.H., Spurling R.A., "Properties of friction-stir-welded 7075 T651 aluminum", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 29, No. 7, pp. 1955-1964, (1998).

9. Jata K.V., Sankaran K.K., Ruschau J.J., "Friction-stir welding effects on microstructure and fatigue of aluminum alloy 7050-T7451", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31, No. 9, pp. 2181-2192, (2000).
10. Rajakumar S., Muralidharan C., Balasubramanian V., "Influence of friction stir welding process and tool parameters on strength properties of AA7075-T6 aluminium alloy joints", *Materials & Design*, Vol. 32, No. 2, pp. 535-549, (2011).
11. Ilangovan M., Rajendra Boopathy S., Balasubramanian V., "Effect of tool pin profile on microstructure and tensile properties of friction stir welded dissimilar AA 6061-AA 5086 aluminium alloy joints", *Defence Technology*, Vol. 11, No. 2, pp. 174-184, (2015).
12. Fuller C.B., Mahoney M.W., Calabrese M., Miconi L., "Evolution of microstructure and mechanical properties in naturally aged 7050 and 7075 Al friction stir welds", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, No. 9, pp. 2233-2240, (2010).
13. Goloborodko A., Ito T., Yun X., Motohashi Y., Itoh G., "Friction Stir Welding of a Commercial 7075-T6 Aluminum Alloy: Grain Refinement, Thermal Stability and Tensile Properties", *Materials Transactions A*, Vol. 45, No. 8, pp. 2503-2508, (2004).
14. Su J.Q., Nelson T.W., Sterling C.J., "Microstructure evolution during FSW/FSP of high strength aluminum alloys", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 405, No. 1-2, pp. 277-286, (2005).
15. Holman J.P., "Heat Transfer", McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering, 10th ed.: McGraw-Hill Education, (2009).
16. Gemme F., Verreman Y., Dubourg L., Wanjara P., "Effect of welding parameters on microstructure and mechanical properties of AA7075-T6 friction stir welded joints", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 34, No. 11, pp. 877-886, (2011).
17. Su J.Q., Nelson T.W., Mishra R., Mahoney M., "Microstructural investigation of friction stir welded 7050-T651 aluminium", *Acta Materialia*, Vol. 51, No. 3, pp. 713-729, (2003).
18. Su J.Q., Nelson T.W., Sterling C.J., "Friction stir processing of large-area bulk UFG aluminum alloys", *Scripta Materialia*, Vol. 52, No. 2, pp. 135-140, (2005).
19. Haghdadi N., Zarei-Hanzaki A., Abou-Ras D., "Microstructure and mechanical properties of commercially pure aluminum processed by accumulative back extrusion", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 584, pp. 73-81, (2013).
20. Hu T., Ma K., Topping T.D., Schoenung J.M., Lavernia E.J., "Precipitation phenomena in an ultrafine-grained Al alloy", *Acta Materialia*, Vol. 61, No. 6, pp. 2163-2178, (2013).

21. Rhodes C.G., Mahoney M.W., Bingel W.H., Spurling R.A., Bampton C.C., "Effects of friction stir welding on microstructure of 7075 aluminum", *Scripta Materialia*, Vol. 36, No. 1, pp. 69-75, (1997).
22. Kumar P.V., Reddy G.M., Rao K.S., "Microstructure, mechanical and corrosion behavior of high strength AA7075 aluminium alloy friction stir welds – Effect of post weld heat treatment", *Defence Technology*, Vol. 11, No. 4, pp. 362-369, (2015).

تأثیر گرمایش سریع بر ریزساختار و پایداری حرارتی آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M*

حسین بنا متجدد امروز^(۱)منصور سلطانیه^(۲)

چکیده

تأثیر گرمایش القایی سریع بر پایداری حرارتی آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M حاوی کروم، مولیبدن زیرکونیوم و بور، مورد بررسی قرار گرفت. آلیاژ با روش ذوب مجدد قوسی تحت خلاء تولید شد. تغییرات ریزساختاری آلیاژ در مناطق دندریتی و بین دندریتی در اثر عملیات حرارتی سریع در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد، با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی و انجام آنالیز تصویری دنبال شد. نتایج این بخش با نتایج حاصل از عملیات حرارتی عادی مقایسه شد. با بررسی نتایج مشخص گردید که عملیات گرمایش سریع سبب تسریع حذف ساختار غنی از زیرکونیوم در مناطق بین دندریتی می شود. همچنین سرعت رشد ذرات رسوبی در نواحی دندریتی نیز، متأثر از این عملیات تسریع می شود. مکانیزم رشد ذرات رسوبی با انجام آنیل سریع، با کمک رسم نمودارهای توزیع اندازه ذرات رسوبی آنیل شده و مقایسه با نمودارهای مربوط به مدل های LSW، TIDC و Hillert تعیین و مشخص شد که مکانیزم رشد در اثر گرمایش سریع ثابت می ماند.

واژه های کلیدی آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M، گرمایش سریع القایی، ساختار غنی از زیرکونیوم، رشد ذرات رسوبی

Rapid Heating Effects on Microstructure and Thermal Stability of a Ni₃Al Base Alloy, IC221M

M. Soltanieh

H. B. Motejadded

Abstract

The effects of rapid induction heating on the thermal stability of a Ni₃Al base alloy containing Cr, Mo, Zr and B was investigated. The alloy was produced with vacuum-arc remelting technique. Microstructural changes in the dendritic and interdendritic region during rapid heating process are clarified using scanning electron microscopy and image analyzing technique. The results of this type of heat treatment were compared with normal heat treatment. Results showed that rapid heating can accelerate the elimination speed of high zirconium phase and also the growth kinetics of γ' precipitates but has no significant effect on the growth mechanism.

Keywords Ni₃Al Base Intermetallic, Rapid Heating, Zirconium Rich Structure, Coarsening

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۵/۲۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۸/۱۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: استادیار مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

Email: banna@iust.ac.ir

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فناوری های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

مدت زمان طولانی است که ترکیبات بین فلزی مانند سیلیسیدها، بریلیدها و آلومینایدها کاندید استفاده در دماهای بالا هستند. تردی ذاتی این مواد یکی از عواملی است که تا حدودی بر کاربرد آنها تأثیر منفی گذاشته است [1]. چند ده سال پیش برخی محققان دریافتند که با افزودن برخی عناصر در حد میکروآلیاژی به این ترکیبات و نیز کنترل ریز ساختار [2,3] می توان سبب ممانعت از تردی آنها شد. در طی چند دهه اخیر تحقیقات گسترده ای به منظور استفاده از آلومینایدهایی مانند آلومیناید نیکل، آهن، تیتانیم، نایوبیوم و کبالت به عنوان مواد ساختاری در دماهای بالا انجام گرفته است [2]. این تحقیقات نشان داد که یکی از موفق ترین گروه های آلومینایدها، آلومیناید نیکل است. آلومیناید نیکل دارای چگالی کم، دمای ذوب بالا، مقاومت به سایش خوب که با افزایش دما افزایش می یابد، استحکام خوب در دماهای بالا، خواص خزشی عالی و نیز مقاومت به اکسیداسیون خوب می باشد [2-4]. محققان توانستند با افزودن عناصر آلیاژی برخی خواص آلومیناید نیکل را بهبود ببخشند و به این ترتیب انواع مختلف از آلیاژهایی که بر پایه ترکیب بین فلزی Ni_3Al می باشند، تولید شد. یکی از مهمترین انواع این آلومینایدهای نیکل، IC221M می باشد که حدود $8/2$ درصد وزنی آلومینیوم، $7/6$ درصد وزنی کروم، $1/7$ - $2/1$ درصد وزنی زیرکونیوم، $1/5$ درصد وزنی مولیبدن و مقداری در حدود $0/008$ درصد وزنی بور دارد [1]. این مقدار بور به منظور کاهش تردی به آلیاژ اضافه می شود [2,4,5]. غلتک های تولید شده از آلیاژ مذکور، در صنعت تولید ورق های فولادی، به عنوان جایگزینی برای غلتک های سری H، مطرح و مورد استفاده قرار گرفته است که سبب کاهش بسیاری از مشکلات آن شده است [1].

بر مبنای بررسی های انجام شده توسط لی و همکاران [6-7]، آلیاژ پایه نیکل آلومیناید IC221M،

دارای ریزساختاری دندریتی، شامل فاز زمینه محلول جامد نیکل، γ ، یوتکتیک $\gamma-\gamma'$ و ساختار غنی از زیرکونیوم است که این ساختار در مرحله نهایی انجماد، از فاز مذاب، جدایش می یابد [6].

انجام عملیات حرارتی، تأثیر قابل توجهی بر ریزساختار و به تبع آن بر رفتار این آلیاژ دارد. علی رغم تأثیر مثبت عنصر زیرکونیوم در انجماد آن، ساختار غنی از زیرکونیوم حاصل از آن، کارایی آلیاژ در دماهای بالا را تحت تأثیر قرار داده و با توجه به غیر تعادلی بودن، در این بخش مضر به نظر می رسد. عملیات حل سازی با حذف و کاهش قابل توجه کسر حجمی این ساختار، کارایی آلیاژ را بهبود می بخشد [1]. با توجه به زمان بر بودن این عملیات [8] استفاده از روش هایی که بتواند تا حد امکان زمان حذف را کاهش دهد، مطلوب است. از جمله روش های مناسب برای کاهش زمان حذف، استفاده از حرارت دهی سریع است. حرارت دهی سریع می تواند با القای تنش بر نمونه ها، موجب افزایش ضریب نفوذ عناصر شود [9]. با توجه به نفوذی بودن فرایند حذف ساختار غنی از زیرکونیوم [10] انجام این عملیات می تواند سبب کاهش زمان حذف باشد. در این تحقیق، تأثیر عملیات حرارتی القایی سریع، بر تغییرات ریزساختاری آلیاژ IC221M در مناطق دندریتی و بین دندریتی مورد بررسی قرار می گیرد.

روش تحقیق

آلیاژ IC221M، با ترکیب $Ni-7.9Al-7.7Cr-1.4Mo-1.7Zr-0.008B$ ، (درصد وزنی)، با روش ذوب مجدد قوسی تحت خلأ تولید شد. در ابتدا، ریز ساختار انجمادی آلیاژ، شامل نواحی دندریتی و بین دندریتی معرفی شد. در ادامه تأثیر عملیات حرارتی سریع بر ریزساختار آلیاژ تحقیق شد. عملیات آنیل در 1100 درجه سانتیگراد انجام شد. فرکانس حرارت دهی 8500 هرتز و سرعت گرمایش 21 درجه سانتیگراد بر ثانیه بوده است. زمان آنیل نیز 15 و 30 دقیقه تعیین شد.

تغییرات ریزساختاری حاصل از این عملیات با نتایج حاصل از عملیات حرارتی نمونه ها با نرخ حرارت دهی حدود ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد مورد مقایسه قرار گرفت.

به منظور بررسی های متالوگرافی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه ها تحت عملیات سمباده زنی (تا ۱۵۰۰) و پولیش کاری قرار گرفتند و سپس با محلول گلیسریا، اچ شدند. محلول گلیسریا، ترکیبی از اسید نیتریک، اسید کلریدریک و گلیسرین به نسبت ۱:۲:۲ می باشد. در مناطق دندریتی، اندازه شعاع متوسط ذرات رسوبی، با اندازه گیری شعاع حدود ۱۰۰ ذره به ازای هر نمونه، تعیین شد. با کمک استاندارد ASTM-E562-02، کسر حجمی فازهای رسوبی و نیز ساختار غنی از زیرکونیوم تعیین شد.

به کمک رابطه (۱) توزیع اندازه ذرات (Particle size distribution) تعیین و ترسیم شد و با تئوری های موجود مقایسه گردید. این رابطه با تابع $g(u)$ نشان داده می شود که u نسبت شعاع ذره به اندازه شعاع متوسط است. به کمک نتایج این قسمت و نیز رسم منحنی های تغییرات اندازه ذرات در هر یک از دماهای آنیل به توان پیش بینی شده در تئوری LSW، بر حسب زمان عملیات آنیل، تئوری حاکم بر رشد ذرات تعیین و مکانیزم رشد مشخص شد.

$$g(u) = \frac{n_i}{N} \times \frac{r_i}{\Delta r_i} \quad (1)$$

در رابطه (۱)، Δr_i محدوده i ام از شعاع ذره رسوبی، r_i شعاع ذره i ام، n_i تعداد ذره رسوبی شمارش شده در محدوده Δr_i و N تعداد کل ذراتی است که شعاع آنها اندازه گیری شده است.

نتایج و بحث

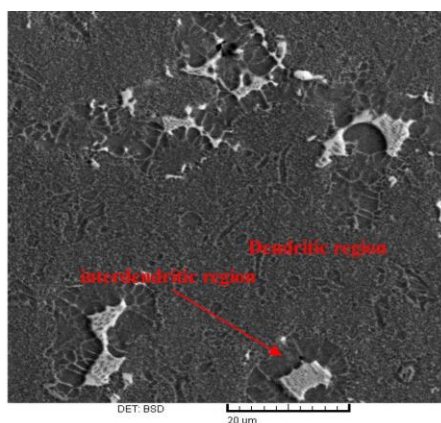
در شکل های (۱-a تا c) ریز ساختار آلیاژ IC221M در حالت ریختگی نشان داده شده است. در مناطق دندریتی γ' از فاز γ در حین سرد شدن از دماهای بالا رسوب می کند. وجود فازهای γ و γ' در نواحی بین دندریتی

نتیجه استحاله یوتکتیکی هستند. ریزساختار در این بخش بیشتر به صورت ساختار درشت سلولی مشاهده می شود، (۱-a و b). بررسی های انجام شده در مورد ریز ساختار آلیاژ، به طور کلی ریز ساختاری شبیه آنچه در این شکل مشاهده می شود، پیشنهاد می دهد. در این بررسی ها ریز ساختار بلافاصله پس از ریخته گری و در دمای محیط، شامل سه فاز است. فاز Ni_3Al (γ') فاز عمده موجود در ساختار بوده که در نواحی دندریتی حاصل رسوب از فاز زمینه و در مناطق بین دندریتی در نتیجه استحاله یوتکتیک $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ است. فاز γ' در دمای محیط در حدود ۸۵ درصد ساختار را به خود اختصاص می دهد [1,6]. با کمک آنالیز تصویری، میزان فاز γ' در نواحی دندریتی آلیاژ در حدود ۵۰ درصد و در نواحی بین دندریتی تقریباً ۸۰ درصد ساختار تخمین زده شد. بر اساس اندازه گیری های انجام شده، نواحی دندریتی نیز در حدود 56 ± 4 درصد ریز ساختار را به خود اختصاص می دهند. بنابراین در آلیاژ مورد بررسی در تحقیق حاضر میزان فاز γ' حدود ۶۳ تا ۶۶ درصد تعیین گردید. کمتر بودن میزان فاز γ' نسبت به آلیاژ مشابه در تحقیق لی و همکاران را می توان به نرخ سرمایش بالا در آلیاژ تحقیق حاضر نسبت داد. محلول جامد Ni یا γ دیگر موجود در آلیاژ است. این فاز نخستین فازی است که در هنگام انجماد آلیاژ تشکیل می شود و دندریت های آلیاژ را تشکیل می دهد. همچنین، در نواحی بین دندریتی محلول جامد نیکل در ساختار یوتکتیکی $\gamma-\gamma'$ نیز دیده می شود. این فاز در تحقیق لی و همکاران، حدود ۵ تا ۱۵ درصد ساختار را به خود اختصاص می دهد [1,6,11]. دقیقاً به دلیل نرخ سرمایش زیاد در آلیاژ تحقیق حاضر میزان کسر حجمی این فاز در حدود ۲۶ تا ۳۰ درصد است. ذرات γ' در نواحی بین دندریت، نسبت به ذرات در ناحیه دندریتی درشت تر هستند. با توجه به جدایش ترجیحی آلومینیوم در مناطق بین دندریتی، مطابق دیاگرام دو تایی نیکل-آلومینیوم، شکل (۲)، غلظت این عنصر در مناطق بین

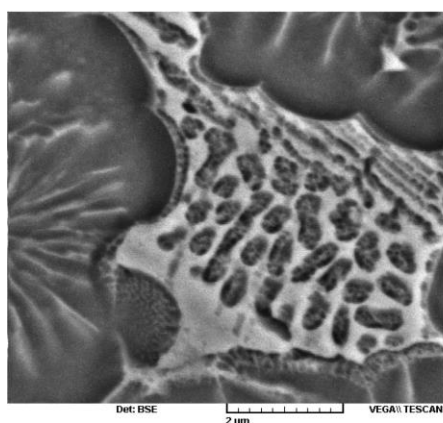
قرا گرفته‌اند، نشان داده شده است. در اثر عملیات آنیل القایی یوتکتیک $\gamma-\gamma'$ در مناطق بین دندریتی کاهش قابل توجهی داشته است. این کاهش در القاء به مدت ۳۰ دقیقه بیشتر به نظر می‌رسد. در شکل (۴) تغییرات کسر حجمی ساختار غنی از زیرکونیوم با زمان عملیات آنیل القایی و آنیل معمولی نشان داده شده است. مشخص است که انجام آنیل القایی توانسته است سبب کاهش بیشتری در میزان این ساختار شود. همچنین، شیب تغییرات ساختار غنی از زیرکونیوم به کمک آنیل القایی نسبت به آنیل معمولی بیشتر است. البته برای رسیدن به اطمینان بیشتر در این بخش احتیاج به انجام آنیل در زمان‌های بیشتری نیز احساس می‌شود.

دندریتی نسبت به نواحی دندریتی بیشتر است، لذا دمای رسوب ذرات γ' در مناطق بین دندریتی نسبت به دندریت‌ها بالاتر بوده و این امکان رشد بیشتر آنها را فراهم می‌کند. ساختار غنی از زیرکونیوم نیز به صورت روشن در تصاویر مشاهده می‌شود که در مرحله نهایی انجماد تشکیل می‌شود. این ساختار شامل فازهای محلول جامد نیکل، Ni_5Zr و Ni_7Zr_2 است که در زمان سرد شدن، ذرات γ' از محلول جامد نیکل رسوب می‌کنند [8].

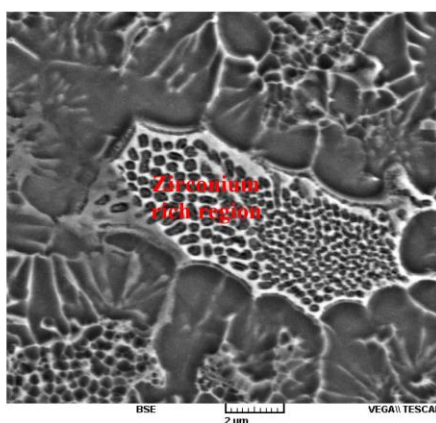
در شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌هایی که به مدت ۱۵ و ۳۰ دقیقه در ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات گرمایش سریع القایی



(a)

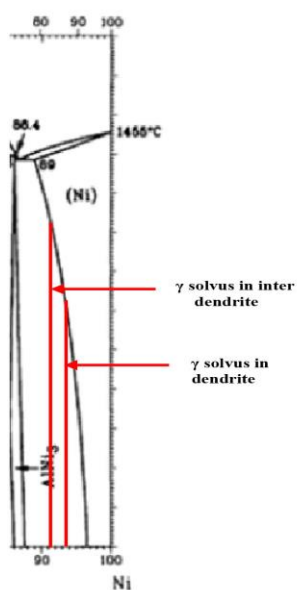


(b)

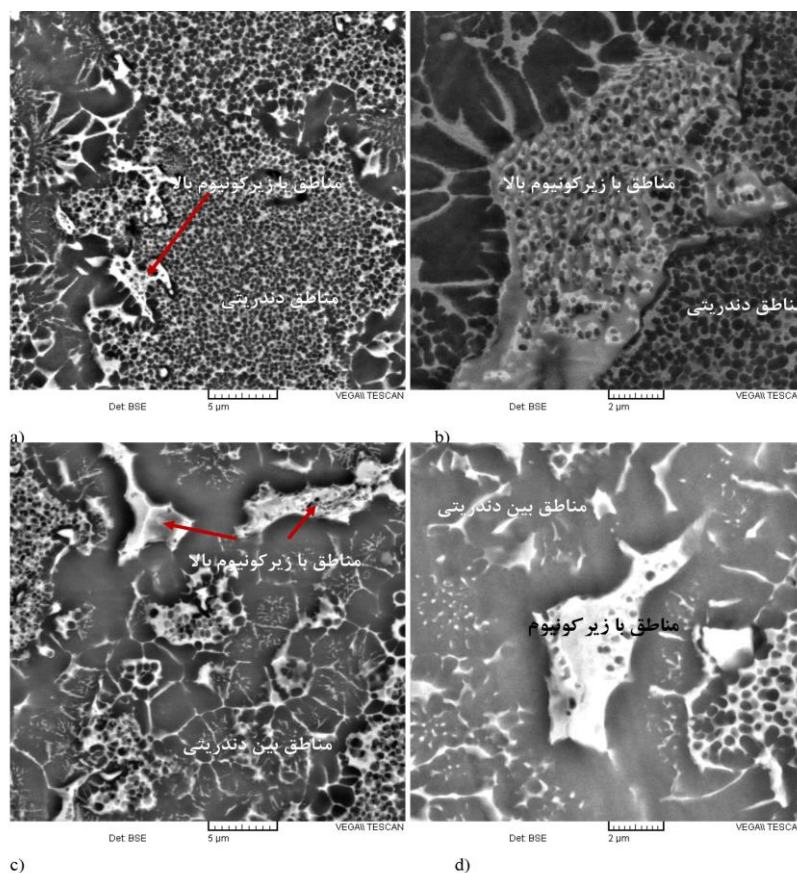


(c)

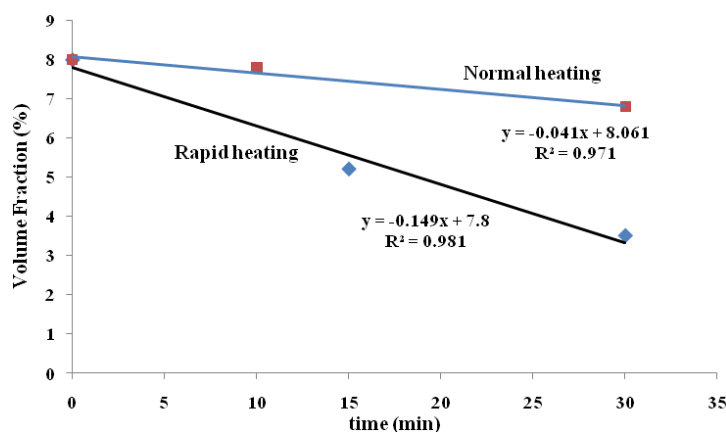
شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ریختگی آلیاژ IC221M



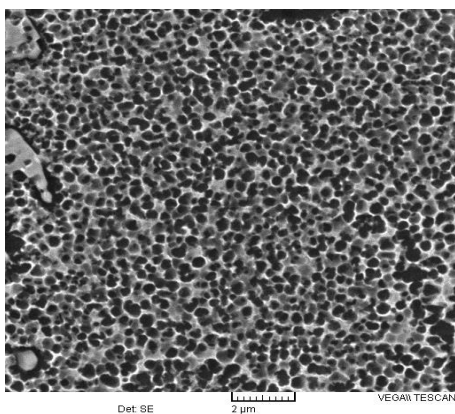
شکل ۲ ناحیه غنی از نیکل دیاگرام دوتایی نیکل - آلومینیوم که در آن دمای رسوب فاز γ در مناطق دندریتی و بین دندریتی به صورت شماتیک نشان داده شده است



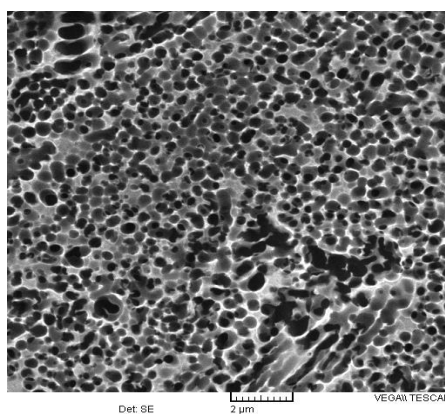
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده تغییرات ریزساختاری در مناطق بین دندریتی در اثر آنیل سریع القایی
a و b) 1100°C-15 min و c و d) 1100°C-30 min



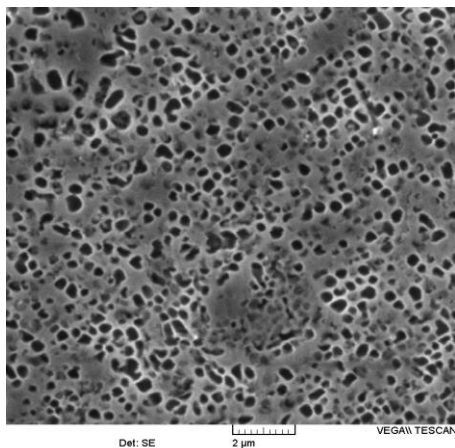
شکل ۴ تغییرات کسر حجمی ساختار غنی از زیرکونیوم با زمان آنیل عادی و القایی



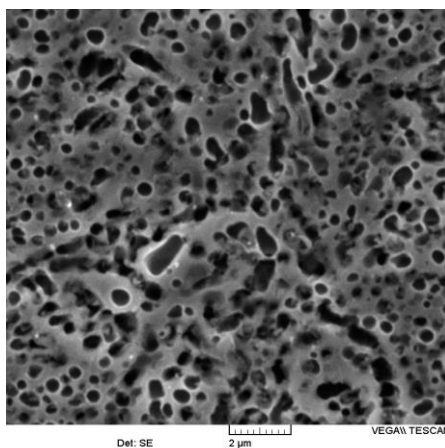
a) 1100°C-15 min-rapid heating



b) 1100°C-30 min-rapid heating



c) 1100°C-10min-normal heating



d) 1100°C-30 min-normal heating

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های آنیل شده در شرایط گرمایش سریع a و b و گرمایش معمولی c و d

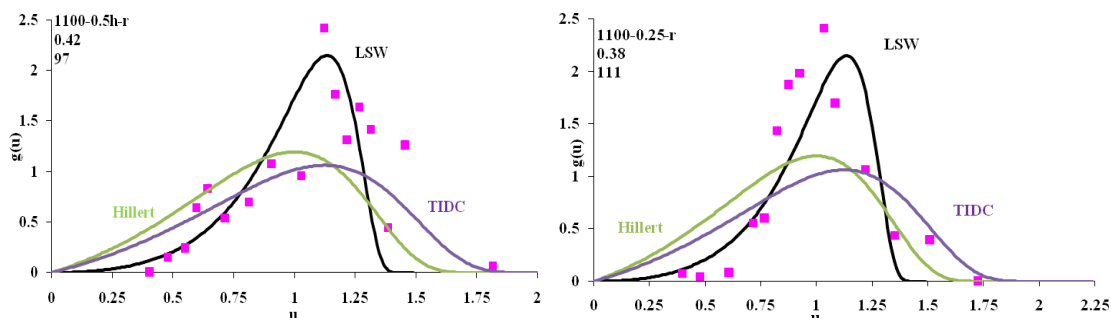
آورده شده است. در این شکل، تصاویر مربوط به آنیل به مدت ۱۰ و ۳۰ دقیقه در ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد با کمک آنیل معمولی نیز آورده شده است. اندازه ذرات γ'

در شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نواحی دندریتی نمونه های آنیل شده به مدت ۱۵ و ۳۰ دقیقه در ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت شرایط القایی

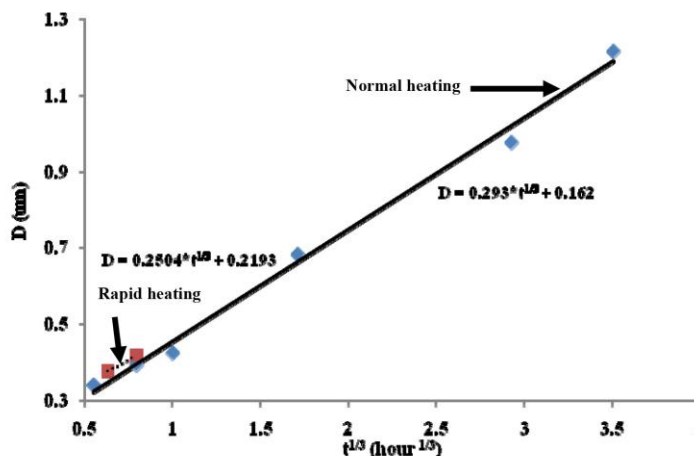
ترتیب حدود 48 ± 1 و 43 ± 3 برای آنیل به مدت ۱۰ و ۳۰ دقیقه است، کاهش قابل توجهی دارد.

با توجه به مکانیزم رشد نفوذی اندازه ذرات، مطابق با تئوری LSW که در آن شعاع ذرات با ریشه سوم زمان رابطه مستقیم دارد [12]، در شکل (۷) تغییرات اندازه ذرات γ' در شرایط آنیل القایی و معمولی بر حسب ریشه سوم زمان ترسیم و با هم مقایسه شده‌اند. بر این اساس، ثابت رشد اندازه ذرات در آنیل القایی تقریباً برابر با $0.25 \text{ um.hr}^{-1/3}$ است که تفاوت چندانی با ثابت رشد آنیل معمولی ندارد. به این ترتیب، آنیل القایی تاثیر قابل توجهی بر مکانیزم و سرعت رشد ذرات ندارد.

در شرایط آنیل القایی به مدت ۱۵ و ۳۰ دقیقه، به ترتیب 0.38 و 0.42 میکرومتر است. اندازه ذرات γ' نمونه های آنیل شده در شرایط معمولی، به مدت ۱۰ و ۳۰ دقیقه آنیل در 1100°C درجه سانتیگراد به ترتیب 0.22 و 0.23 میکرومتر اندازه گیری شد. مطابق انتظار با افزایش ضریب نفوذ جزء (اجزاء) موثر در رشد در اثر پدیده القاء، اندازه ذرات بزرگتر شده‌اند. در شکل (۶) توزیع اندازه ذرات نمونه‌های آنیل شده تحت شرایط القاء آورده شده است. به نظر می‌رسد که توزیع ذرات در این شرایط نیز تبعیت مناسبی از تئوری واگنر دارند. درصد حجمی ذرات γ' نیز در این شرایط به ترتیب در حدود 39 ± 4 و 33 ± 3 اندازه گیری شد که در مقایسه با میزان درصد حجمی γ' در شرایط آنیل معمولی که به



شکل ۶ توزیع اندازه ذرات نمونه های آنیل شده تحت شرایط گرمایش سریع به مدت ۱۵ و ۳۰ دقیقه در 1100°C درجه سانتیگراد، در هر یک از نمودارها، شرایط آنیل، متوسط اندازه ذره و تعداد ذراتی که اندازه آنها تعیین شده آورده شده است



شکل ۷ مقایسه ثابت رشد ذرات در عملیات آنیل القایی و معمولی در 1100°C درجه سانتیگراد

[9,13]. در واقع گرمایش القایی آثار گرمایش سریع عادی را نیز با خود دارد و علاوه بر آن، با نیروی الکترومغناطیسی نیز نقش بیشتری در افزایش سرعت نفوذ دارد.

نتیجه‌گیری

۱. با توجه به نفوذی بودن حذف ساختار غنی از زیرکونیوم و ساختار سلولی یوتکتیکی در مناطق بین دندرتی، عوامل افزایش دهنده سرعت نفوذ عناصر سبب افزایش سرعت حذف این ساختار خواهند بود. به این ترتیب، انجام آنیل القایی با افزایش ضریب نفوذ عناصر، از جمله زیرکونیوم و آلومینیوم و زیرکونیوم، این عملیات سبب افزایش نرخ حذف ساختار غنی از زیرکونیوم و نیز ساختار یوتکتیک γ - γ' می‌شود.

۲. آنیل القایی، در زمانهای کم، سرعت رشد ذرات رسوبی γ' را در مناطق دندرتی افزایش می‌دهد، اما در ادامه تأثیر قابل توجهی بر ثابت رشد ذرات ندارد و به علاوه مکانیزم رشد ذرات نیز تحت تأثیر این عملیات تغییری نمی‌کند.

تأثیر آنیل القایی بر سینتیک حذف ساختار غنی از زیرکونیوم و نیز رشد ذرات γ' در مناطق دندرتی را می‌توان با توجه به نفوذی بودن هر دوی این فرایندها توجیه نمود. نفوذی بودن سبب می‌شود که پارامترها تسریع کننده سرعت نفوذ، سبب افزایش سرعت انجام این فرایندها باشند. اعمال تنش بر نمونه، از جمله این روش‌ها می‌باشد که خود می‌تواند با روش‌های مختلف بر نمونه وارد شود. یکی از روش‌های القای تنش، افزایش سریع دمای نمونه است. در اثر افزایش سریع دمای نمونه با تولید جاهای خالی غیر تعادلی ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. همچنین وجود شیب دمایی در نمونه می‌تواند سبب تسریع حرکت جاهای خالی شود [13]. در تحقیق حاضر این پدیده توانسته است با افزایش ضریب نفوذ اجزاء محلول، سینتیک تغییرات را تسریع نماید. علاوه بر موارد بالا، القاء الکترومغناطیسی از دیگر روش‌های افزایش نرخ نفوذ است. به کمک گرمایش سریع با روش القاء، نیرویی الکترومغناطیسی بر نمونه وارد می‌گردد که با تنش حرارتی جمع شده و در نهایت منجر به افزایش پدیده نفوذ می‌شود و سرعت انجام فرایندهای کنترل شونده با نفوذ را افزایش می‌دهد.

مراجع

1. Lee D., "Thermal aging effects on the microstructure, oxidation behavior and mechanical properties of as-cast Ni₃Al alloys", Ph. D. Thesis, University of Tennessee, Knoxville, (2004).
2. Lee W.H., Lin R.Y., "Oxidation, sulfidation and hot corrosion of intermetallic compound Fe₃Al at 605°C and 800°C", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 58, pp. 231-242, (1999).
3. Stoloff N.S., Lin C.T., Deevi S.C., "Emerging applications of intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 8, pp. 1313-1320, (2000).
4. Lee W.H., Lin K.Y., "Hot corrosion mechanism of intermetallic compound Ni₃Al", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 77, pp. 86-96, (2003).
5. Deevi S.C., Sikka V.K., "Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications", *Intermetallics*, Vol. 4, pp. 357-375, (1996).
6. Lee D., Santella M.L., Anderson I.M., Pharr G.M., "Thermal aging effects on the microstructure and short-term oxidation behavior of a cast Ni₃Al alloy", *Intermetallics*, Vol. 13, pp. 187-196, (2005).
7. Lee D.B., Santella M.L., "High temperature oxidation of Ni₃Al alloy containing Cr, Zr, Mo, and B",

- Materials Science and Engineering A*, Vol. 374, pp. 217-223, (2004).
8. Motejadded H.B., Soltanieh M., Rastegari S., "An investigation about the effect of annealing conditions on microstructure in a Ni₃Al base alloy", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 486, pp. 881-885, (2009).
 9. Razavi S.H., Mirdamadi Sh., Arabi H., Szpunar J., "Mathematical Model of Influence of Induction Rapid Heating on Nucleation and Growth of Precipitates", *Materials Science and Technology*, Vol. 17, pp. 1205-1210, (2001).
 10. Motejadded H.B., Soltanieh M., Rastegari S., "The dissolution mechanism of a zirconium rich structure in a Ni₃Al base alloy", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 27, pp. 885-892, (2011).
 11. Lee D.B., Santella M.L., "High temperature oxidation of Ni₃Al alloy containing Cr, Zr, Mo, and B", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 374, pp. 217-223, (2004).
 12. Lifshitz I.M., Slyozov V.V., "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 19, pp. 35-50, (1961).
 13. Razavi S.H., Mirdamadi Sh., Szpunar J., Arabi H., "Improvement of age-hardening process of a nickel-base superalloy, IN738LC, by induction aging", *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 1461-1471, (2002).

توسعه عملکرد فتوولتائیک سلول خورشیدی رنگ دانه‌ای با به کارگیری فتوآند نانوکامپوزیتی دی اکسید تیتانیم: نانولوله کربنی*

شروین دانشور اصل^(۱)سید خطیب الاسلام صدرنژاد^(۲)

چکیده

پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره ($\text{TiO}_2\text{-MWCNT}$) حاوی در صدهای گوناگون از نانولوله کربنی روی زیرلایه اکسید قلع دوپ شده با فلئور به روش سل ژل غوطه‌وری ایجاد شدند. سپس، سلول‌های خورشیدی رنگ دانه‌ای با استفاده از آندهای تهیه شده از این پوشش‌ها، الکترولیت اکسایشی-کاهش‌ی پایه ید و الکترود کمکی پلاتینه شده ساخته شدند. نتایج نشان دادند که سلول خورشیدی ساخته شده از فیلم نانوکامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-3wt.\%MWCNT}$ دارای بیشترین بازدهی تبدیل (۳۱/۵٪) و میزان افزایش بازدهی نسبت به حالتی که از لایه TiO_2 خالص در ساخت آند استفاده شود، ۶۹٪ ~ است. این ارتقا در بازدهی تبدیل به افزایش رسانایی الکتریکی آند، کاهش ترکیب مجدد حامل‌های بار در آن و کاهش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک دی اکسید تیتانیم/رنگ دانه/الکترولیت نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی سلول خورشیدی رنگ دانه‌ای، دی اکسید تیتانیم، نانولوله کربنی، سل ژل غوطه‌وری و بازدهی تبدیل

Improvement of the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cell by Using $\text{TiO}_2\text{:CNT}$ Nanocomposite Photoanode

S. Daneshvar e Asl

S. K. Sadrnezhad

Abstract

$\text{TiO}_2\text{-MWCNT}$ nanocomposite films containing various percentages of multi-wall carbon nanotubes were coated on fluorinated tin oxide (FTO) conductive glass substrates by sol-gel dip coating technique. Dye-sensitized solar cells were assembled by using anodes made of these nanocomposite films, iodide/triiodide redox couple electrolyte and platinum coated FTO cathodes. Cells having $\text{TiO}_2\text{-3wt.\%MWCNT}$ nanocomposite anode showed maximum solar-to-electric energy conversion efficiency of 5.31%, which was 69% higher than conventional TiO_2 solar cells. The enhancement of conversion efficiency was attributed to the increased electrical conductivity of the anode, decreased charge carrier recombination in the anode and decreased charge transport resistance at the $\text{TiO}_2\text{/dye/electrolyte}$ interface.

Keywords Dye-Sensitized Solar Cell, Titanium Dioxide, Carbon Nanotube, Sol-Gel Dip Coating and Conversion Efficiency

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۱/۲۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۳/۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران.

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

Email: sadrnezh@sharif.edu

DOI: 10.22067/ma.v30i1.55134

مقدمه

سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای (Dye-sensitized Solar Cells, DSCs) به دلیل هزینه تولید کم، بازدهی مطلوب و فرایند ساخت ساده در مقایسه با سلول‌های خورشیدی سیلیکونی متداول، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [1-4]. در این سلول‌ها، ابتدا نور خورشید توسط مولکول‌های رنگ‌دانه جذب و الکترون‌ها از بالاترین اوربیتال‌های مولکولی پر رنگ‌دانه به پایین‌ترین اوربیتال‌های مولکولی خالی آن تهییج می‌شوند. سپس، الکترون‌های تهییج‌شده به سرعت به نوار هدایت نانوذرات اکسیدی تزریق می‌شوند. این الکترون‌ها از طریق شبکه نانوذرات به زیرلایه رسانای شفاف رسیده و توسط آن جمع‌آوری می‌شوند. مولکول‌های رنگ‌دانه اکسیدشده توسط احیای گونه‌های موجود در الکترولیت از جمله I^- مجدداً تولید می‌شوند و یون‌های I^{3-} حاصله از الکتروکمی الکترون می‌گیرند تا مدار جریان در سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای کامل شود [5,6]. معمولاً نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به علت بازدهی بالاتر حاصل نسبت به سایر نیمه‌رساناهای اکسیدی به عنوان الکتروکد کار در سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای استفاده می‌شوند [1]. از جمله برتری‌های دی‌اکسید تیتانیم می‌توان به مقاومت به خوردگی نوری، پایداری شیمیایی/حرارتی، خنثی‌بودن از نظر شیمیایی، مقاومت به خوردگی، فعالیت فتوکاتالیستی زیاد، غیرسمی بودن و فراوانی (قیمت کم) اشاره کرد [7]. برای افزایش بازدهی سلول‌های خورشیدی پایه دی‌اکسید تیتانیم باید از ترکیب مجدد حامل‌های بار تولیدشده در اثر تابش نور جلوگیری کرد. رویکردهای موجود شامل ارتقای انتقال الکترون در لایه الکتروکد و مسدودکردن ترازهای فصل مشترکی زیر لبه نوار هدایت این نیمه‌رسانا هستند. انتقال الکترون در الکتروکد پایه دی‌اکسید تیتانیم از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار روی بازدهی تبدیل سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای است. تحرک بیش‌تر الکترون، بازدهی بالاتر سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای را نتیجه می‌دهد. ترازهای فصل

مشترکی ترکیب مجدد الکترون‌های تزریق‌شده به نوار هدایت دی‌اکسید تیتانیم با یون‌های I^{3-} موجود در الکترولیت را آسان می‌کنند [1,3,5,8].

در سال‌های اخیر، نانولوله‌های کربنی به دلیل رسانایی الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی، مساحت سطح زیاد و ساختار لوله‌ای شکل بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [1,9-16]. با این وجود، گزارش‌های کمی مبنی بر استفاده از نانولوله‌های کربنی در لایه دی‌اکسید تیتانیم در سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای، علی‌رغم پتانسیل ذاتی برای افزایش بازدهی تبدیل انرژی خورشیدی ناشی از رسانایی الکتریکی مطلوب آن‌ها، وجود دارد. از تمایل بالا به الکترون در نانولوله‌های کربنی می‌توان برای جمع‌آوری الکترون‌ها و افزایش تحرک آن‌ها در سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای استفاده کرد [17,18].

در این مقاله به منظور بررسی امکان توسعه عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای، نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیم: نانولوله‌های کربنی چنددیواره حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی به روش سل‌ژل غوطه‌وری سنتز و به عنوان الکتروکد کار در سلول خورشیدی استفاده شده‌اند. نوآوری پژوهش، به کارگیری روش سل‌ژل غوطه‌وری برای سنتز لایه‌های نانوکامپوزیتی قابل استفاده در سلول خورشیدی رنگ-دانه‌ای است که در مقایسه با شیوه‌های متداول از جمله روش دکتر بلید آسان‌تر، کم هزینه‌تر و از نظر زمانی کوتاه‌تر است. بازدهی سلول خورشیدی در این تحقیق از راندمان به دست آمده در اغلب کارهای قبلی بیش‌تر است.

روش تحقیق

به منظور ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌های کربنی چنددیواره عملیات اکسیداسیون شیمیایی روی آن‌ها انجام شد. در یک عملیات نوعی، ۵۰۰ میلی‌گرم از نانولوله کربنی چنددیواره (خلوص ۹۵٪، US Research Nanomaterials) در ۶۸ میلی‌لیتر از محلول غلیظ اسید نیتریک: اسید سولفوریک (با نسبت حجمی ۳:۱) به مدت

جهت تشخیص بلورینگی، تعیین نوع و نسبت فازهای تشکیل شده و محاسبه اندازه بلورکها در پوششهای نانوکامپوزیتی از دستگاه پراش سنجی پرتوی ایکس (X-Ray Diffraction, XRD) مدل Stadi P، STOE دارای لامپ مسی با طول موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم، جهت مطالعه مورفولوژی و ابعاد نانوساختارهای تشکیل شده و همچنین بررسی سطح پوششهای ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-Field Emission Scanning Electron Microscope, SEM) مدل MIRA/TESCAN، به منظور بررسی مقاومت‌های داخلی و انتقالات الکترونی در سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای ساخته شده از طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی مدل AUTOLAB AUT 83587 و به منظور ارزیابی عملکرد فتوولتائیک، اندازه‌گیری پارامترهای فتوالکتروشیمیایی و بازده سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای در تبدیل انرژی نور خورشید به جریان الکتریکی از دستگاه شبیه‌ساز نور خورشیدی ساخت شرکت Palm.sens استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل‌های (۱) و (۲) به ترتیب الگوهای پراش سنجی پرتوی ایکس پوشش دی‌اکسید تیتانیم خالص تکلیس-نشده و پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم-نانولوله کربنی چنددیواره حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی چنددیواره بعد از تکلیس را نشان می‌دهند. از شکل (۱) مشخص است که ساختار پوشش قبل از آنیل به صورت آمورف است. در ماده آمورف تعداد زیادی مکان‌های تله وجود دارند که باعث بازترکیب شارژ تولیدی از فوتون‌های نور می‌شوند و بنابراین بلورینه‌کردن ماده اهمیت دارد [۱۹]. شکل (۲) نشان می‌دهد که پوشش‌ها در حین آنیل تبلور یافته و استحاله فازی آمورف به آناتاز در آن‌ها اتفاق افتاده است. به طوری که بعد از زیتتر، ساختار بلوری دی‌اکسید تیتانیم در همه پوشش‌ها تماماً آناتاز شده و هیچ پیکی مبنی بر

۱۰ ساعت در حمام اولتراسونیک با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. سپس، نانولوله کربنی چنددیواره با غشاء پلیمری پلی‌تترافلوئورواتیلن فیلتر و با آب دی-یونیزه چندین بار شسته شدند تا مقدار pH محلول حاصل از شستشو به ۶ برسد. در نهایت، نانولوله کربنی چنددیواره در خشک‌کن با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند.

سل دی‌اکسید تیتانیم توسط هیدرولیز جزئی و چگالش تیتانیم بوتوکسید (خلوص ۹۸٪، Merck) توسط آب تهیه شد. بدین منظور، مخلوط آب دی‌یونیزه (۱/۰ میلی‌لیتر) و اتانول (۵۵/۰ میلی‌لیتر، به عنوان حلال) قطره-قطره به یک فلاسک حاوی تیتانیم بوتوکسید (۵/۶ میلی-لیتر، به عنوان پیش‌ماده تیتانیم)، اسید هیدروکلریک (۴/۰ میلی‌لیتر، به عنوان کاتالیست) و نانولوله‌های کربنی پیش-عملیات شده ضمن همزدن اضافه شد. محلول حاصل در دمای اتاق، تحت اتمسفر نیتروژن توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱ ساعت همزده شد. غلظت پیشنهادی برای نانولوله‌های کربنی ۰ تا ۴ درصد وزنی سل بود. سپس، با افزایش دمای سل به ۷۰ درجه سانتیگراد اجازه داده شد تا با تبخیر حلال، سل ویسکوز حاصل شود. در مرحله بعد، زیرلایه‌های FTO در سل تیتانیا به مدت ۱۰ دقیقه غوطه‌ور شده و در جهت عمود بر سطح سل با سرعت ۱۰ میلی‌متر بر ثانیه خارج شدند. این زیرلایه‌ها در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱:۴۰ در معرض اتمسفر خشتی آنیل شدند.

به منظور جذب مولکول رنگ‌دانه، زیرلایه‌های پوشش داده شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۴/۰ میلی‌مول از رنگ‌دانه N719 قرار گرفتند. در نهایت، سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای با استفاده از این آندها، الکترولیت اکسایشی-کاهش‌ی پایه ید و الکتروکد کمکی پلاتینه‌شده به حالت ساندویچی بسته شدند. شایان ذکر است که برای هر درصد از نانولوله کربنی چنددیواره، سه سلول ساخته شد و مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. نتایج گزارش شده میانگین مقادیر به دست آمده هستند.

بلورک‌های فاز آناتاز کم می‌شود. به طوری که این مقدار از ۱۱ نانومتر برای پوشش دی‌اکسید تیتانیم خالص به ۵/۵ نانومتر برای پوشش نانوکامپوزیتی TiO_2 -MWCNT 4%wt می‌رسد. دلیل این امر آن است که حضور نانولوله کربنی چنددیواره در پوشش‌های نانوکامپوزیتی مانع رشد بلورک‌های دی‌اکسید تیتانیم می‌شود [2]. مرزخانه‌های اصلی و فرعی به عنوان موقعیت‌های تله در مسیر حرکت الکترون‌ها عمل می‌کنند. بنابراین، کم‌شدن اندازه بلورک‌های دی‌اکسید تیتانیم منجر به افزایش پدیده ترکیب مجدد می‌شود و از این لحاظ مطلوب نیست. یکی از دلایل بهینه‌سازی میزان افزودن نانولوله‌های کربنی در این پژوهش، در نظرگیری این مطلب است. ذکر این نکته حائز اهمیت است که با توجه به این که پیک (۱۰۱) فاز آناتاز با پیک (۰۰۲) نانولوله‌های کربنی همپوشانی دارد، برای محاسبه اندازه بلورک‌های دی‌اکسید تیتانیم از سه پیک شدید بعدی این ماده استفاده شده است.

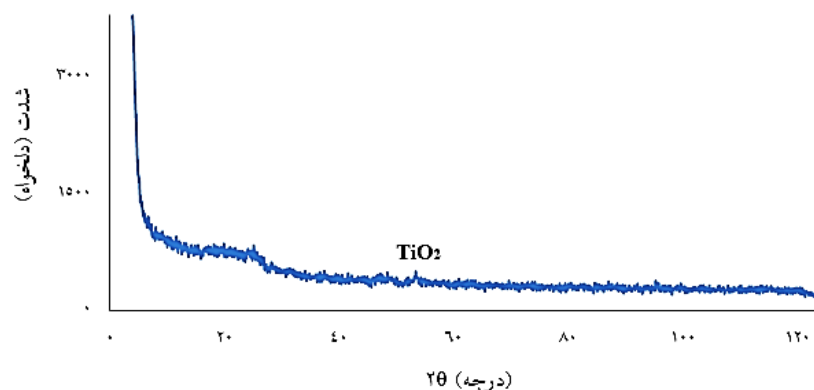
$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه، β = عرض کامل در نصف بیشینه بر حسب رادیان، λ = طول موج پرتوی ایکس بر حسب نانومتر، ε = بیشینه کرنش موجود در ساختار ماده (بدون واحد)، D = متوسط اندازه بلورک‌ها بر حسب نانومتر و θ = زاویه تفرق بر حسب درجه می‌باشند [22].

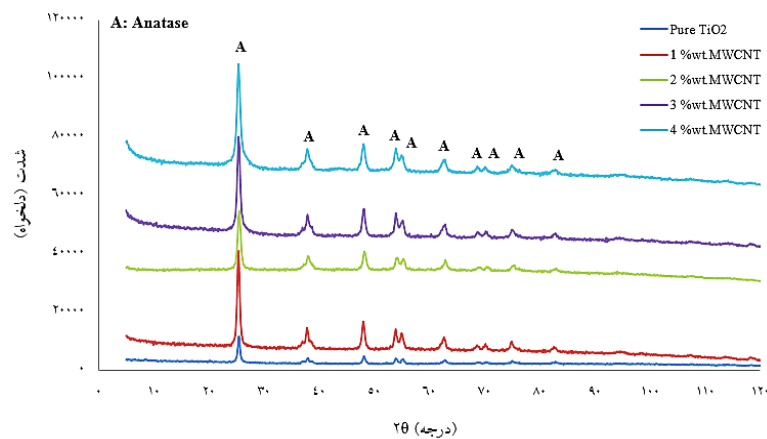
وجود فازهای روتیل، بروکایت و یا ترکیبات دیگر نظیر ناخالصی‌ها وجود ندارد. البته با توجه به این که حد تشخیص آزمون پراش‌سنجی پرتوی ایکس بالای ۵ درصد وزنی است، احتمال وجود این فازها و ترکیبات به میزان کم‌تر از این حد وجود دارد. فاز آناتاز دارای ساختار کریستالی تتراگونال بوده و ثوابت شبکه آن عبارتند از: $a=b=0.3733$ نانومتر و $c=0.937$ نانومتر [20]. اندیس میلر صفحه‌های بلوری متناظر با پیک‌های آشکار شده فاز آناتاز به ترتیب از چپ به راست عبارت از (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰)، (۲۱۵) و (۲۲۴) می‌باشند [21].

همان‌طور که در نمودارها مشخص است، پیک مشخصه نانولوله کربنی در $2\theta=26^\circ$ درجه به دلیل همپوشانی این پیک با پیک (۱۰۱) فاز آناتاز و بلورینگی غالب دی‌اکسید تیتانیم، در طیف‌های مربوط به پوشش‌های نانوکامپوزیتی مشاهده نمی‌شود. نتایج مشابهی توسط لی و همکاران [1]، یو و همکاران [2]، چاونقونگ و همکاران [3] و چانگ و همکاران [4] گزارش شده است. دلیل دیگر این امر می‌تواند اختلاف جرم زیاد نانولوله کربنی چنددیواره و دی‌اکسید تیتانیم در پوشش‌های نانوکامپوزیتی باشد.

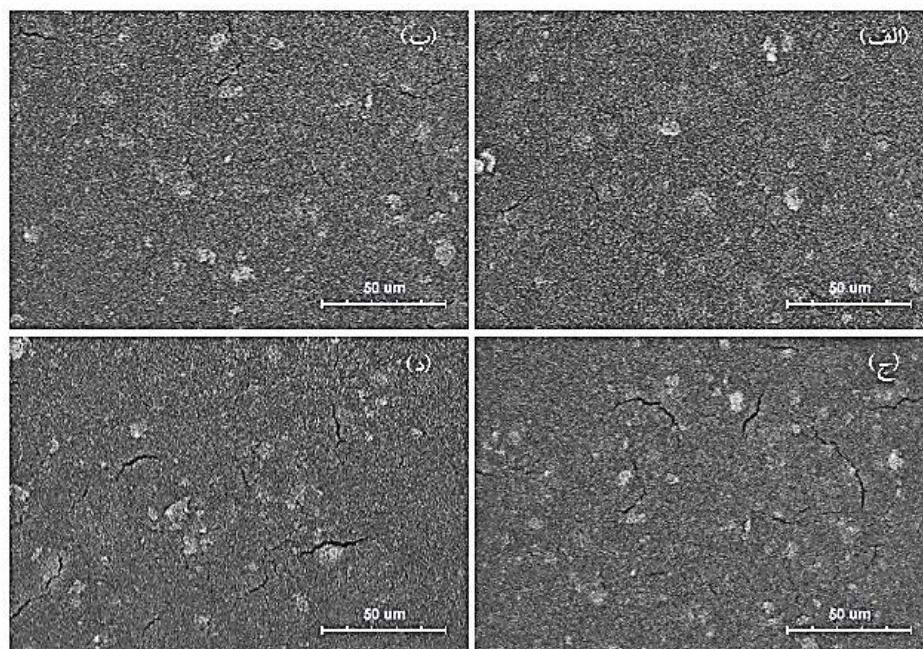
با محاسبه اندازه بلورک‌های دی‌اکسید تیتانیم توسط رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۱) مشخص شد که با افزایش مقدار نانولوله کربنی چنددیواره در سل، اندازه



شکل ۱ الگوی پراش‌سنجی پرتوی ایکس پوشش دی‌اکسید تیتانیم خالص تکلیس‌نشده



شکل ۲ الگوهای پراش سنجی پرتوی ایکس پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی چنددیواره بعد از تکلیس



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره حاوی: الف) ۰، ب) ۱، ج) ۲ و د) ۳ درصد وزنی نانولوله کربنی چنددیواره

کربنی است [1,2,4,17]. حضور این ترک‌ها می‌تواند تعداد مکان‌های جذب رنگ‌دانه در لایه دی‌اکسید تیتانیم را کم کرده و باعث افت بازدهی سلول خورشیدی رنگ-دانه‌ای شود. در واقع، در این حالت مولکول‌های رنگ‌دانه قرارگرفته در ترک پیوندی با ذرات دی‌اکسید تیتانیم نداشته و در مرحله شستشو با اتانول هدر می‌روند و یا این که بعد از مونتاژ پیل وارد الکترولیت می‌شوند.

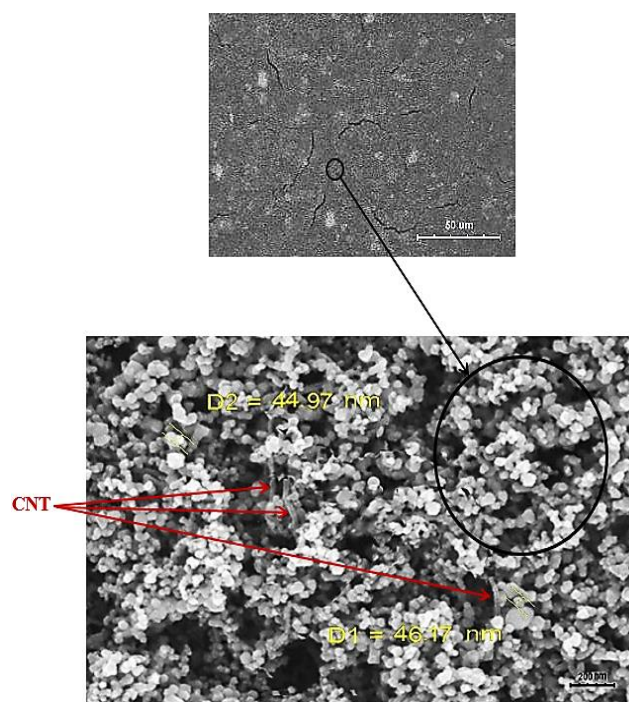
در شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی-اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی چنددیواره نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانولوله کربنی در ساخت سل، میزان حضور ترک روی سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی زیاد شده است. علت افزایش این ترک‌ها، آگلومره شدن نانولوله‌های

رنگ‌دانه / دی‌اکسید تیتانیم در سلول‌های حاوی نانولوله کربنی کم شده است. علت این امر آن است که ساختار تک‌بعدی نانولوله کربنی به انتقال الکترون‌های تولیدشده در اثر تابش نور کمک می‌کند و باعث کاهش ترکیب مجدد حامل‌های بار می‌شود [2]. افزایش رسانایی پوشش نیز دلیل دیگری برای این مشاهده است [11,17].

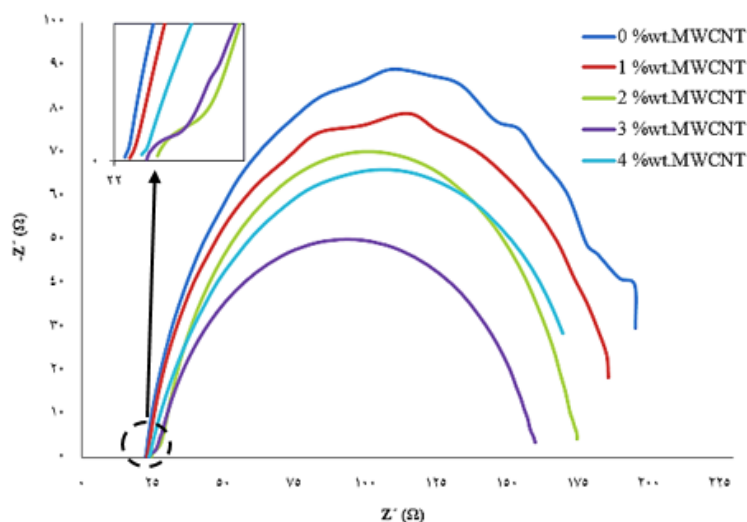
سلول خورشیدی ساخته‌شده از پوشش TiO_2 -3%wt.MWCNT دارای کم‌ترین مقاومت انتقال بار و در نتیجه بیش‌ترین سرعت انتقال الکترون می‌باشد. دیده می‌شود که افزایش بیش‌تر نانولوله کربنی باعث افزایش مقاومت فصل مشترک شده است. حضور بیش از حد نانولوله کربنی رقابتی در به دام‌اندازی نور بین این ماده و مولکول رنگ‌دانه ایجاد می‌کند [2,23]. همچنین، در این حالت مقدار رنگ‌دانه جذب‌شده در اثر افزایش ترک در پوشش (شکل ۳) کم می‌شود. در نتیجه این دو اتفاق، تزریق الکترون به فتوالکتروود نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره کم و مقاومت زیاد می‌شود.

شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از مورفولوژی پوشش نانوکامپوزیتی TiO_2 -4%wt.MWCNT را نشان می‌دهد. در این تصویر، خوشه‌های متشکل از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم که شکلی تقریباً کروی و اندازه‌ای در حدود ۴۵ نانومتر دارند و نانولوله‌های کربنی مشاهده می‌شوند. از این تصویر مشخص می‌شود که نانولوله‌های کربنی به طور یکنواخت در بین نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم پراکنده شده‌اند و تماس مطلوبی بین آن‌ها وجود دارد. ساختار متخلخل پوشش در نتیجه خروج حلال در مرحله آنیل شکل گرفته است. ضخامت میانگین پوشش‌ها ۷ میکرومتر می‌باشد.

شکل (۵) منحنی‌های ناپیوستگی سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای ساخته‌شده از پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی چنددیواره را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در مقایسه با سلول ساخته‌شده از پوشش دی‌اکسید تیتانیم خالص، مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکتروولت/



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از مورفولوژی پوشش نانوکامپوزیتی TiO_2 -4%wt.MWCNT

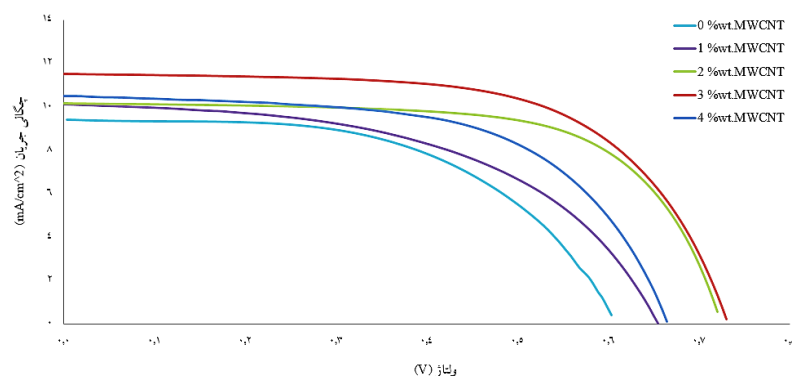


شکل ۵ منحنی‌های نایکوئیست سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای ساخته‌شده از پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی چنددیواره

FTO و الکترولیت از طریق نانولوله کربنی چنددیواره نیز می‌تواند دلیلی برای کاهش V_{oc} در مقادیر بیش از حد نانولوله کربنی چنددیواره باشد [24]. ضمن آن که افزایش نانولوله کربنی چنددیواره باعث جابجایی سطح فرمی ظاهری کامپوزیت به پتانسیل‌های مثبت‌تر و در نتیجه کاهش V_{oc} می‌شود [25]. در مورد چگالی جریان مدار کوتاه (J_{sc}) نیز روند مشابهی مشاهده می‌شود. دلایل بهبود J_{sc} در مقادیر کم نانولوله کربنی چنددیواره، افزایش جمع‌آوری و انتقال الکترون، توسعه اتصال داخلی بین ذرات دی‌اکسید تیتانیم و دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره در لایه متخلخل و ارتقای رسانایی الکتریکی هستند [1-4, 24]. با وجود این، مقادیر بیش از حد نانولوله کربنی چنددیواره با کاهش مکان‌های جذب رنگ‌دانه در اثر ایجاد ترک روی سطح الکتروود (شکل ۳) و افزایش بازگشت الکترون به الکترولیت در اثر حضور نانولوله‌های کربنی در سطح الکتروود و تماسشان با الکترولیت [24]، J_{sc} را کم می‌کند. افزایش کلی در مقادیر فاکتور پرکنندگی (Fill Factor, FF) به دلیل کاهش مقاومت سری در فصل مشترک الکترولیت/ رنگ‌دانه/ نانوذره در اثر بهبود رسانایی الکتریکی الکتروود دی‌اکسید تیتانیم است [11].

شکل (۶) منحنی‌های چگالی جریان- ولتاژ سلول- های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای ساخته‌شده از پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی چنددیواره را نشان می‌دهد. پارامترهای فتوالکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی در جدول (۱) به صورت خلاصه آورده شده‌اند.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود عملکرد فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای ساخته‌شده از لایه‌های نازک نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره به مقدار نانولوله کربنی استفاده‌شده در ساخت سل وابسته است. با ازدیاد مقدار نانولوله کربنی چنددیواره، مقادیر ولتاژ مدار باز (V_{oc}) ابتدا افزایش و سپس افت پیدا می‌کند. دلیل این مطلب آن است که مشارکت نانولوله‌های کربنی به مقدار کم در لایه دی-اکسید تیتانیم می‌تواند نرخ ترکیب مجدد حامل‌های بار و مقاومت را کاهش دهد [2]. ضمن این که گزارش شده است که عملیات سطحی معمولاً مقادیر V_{oc} را صرف- نظر از طبیعت و مشخصه‌های ماده پوشش‌داده‌شده روی الکتروود افزایش می‌دهد [1, 11]. ایجاد اتصال کوتاه بین



شکل ۶ منحنی‌های چگالی جریان- ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای ساخته‌شده از پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی چنددیواره

جدول ۱ پارامترهای فتوالکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده از پوشش‌های نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم- نانولوله کربنی چنددیواره حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی چنددیواره

مقدار نانولوله کربنی چنددیواره	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
0%wt.MWCNT	۰/۶۰	۹/۴۳	۰/۵۵	۳/۱۵
1%wt.MWCNT	۰/۶۶	۱۰/۱۲	۰/۵۲	۳/۴۲
2%wt.MWCNT	۰/۷۲	۱۰/۱۵	۰/۶۷	۴/۸۹
3%wt.MWCNT	۰/۷۳	۱۱/۵۱	۰/۶۳	۵/۳۱
4%wt.MWCNT	۰/۶۶	۱۰/۵۰	۰/۶۰	۴/۱۶

از طرف دیگر، افزایش بیش از حد مقدار نانولوله‌های کربنی باعث آگلومره شدن آن‌ها، ایجاد رقابت در به دام- اندازی نور بین رنگ‌دانه و نانولوله‌های کربنی و کاهش شفافیت الکتروود کاری، افزایش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک دی‌اکسید تیتانیم/ رنگ‌دانه/ الکتروولیت و توده شدن ذرات دی‌اکسید تیتانیم و کاهش مقدار رنگ‌دانه جذب‌شده و در نتیجه افت بازدهی تبدیل فتوالکتریک سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای می‌شود.

قدردانی

از صندوق حمایت از پژوهشگران کشور، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به سبب حمایت‌هایشان از فعالیت‌های پژوهشی قدردانی می‌شود.

نتیجه‌گیری

شرایط بهینه در ساخت سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای عبارت است از به کارگیری مقدار سه درصد وزنی نانولوله کربنی در ساخت سل. تحت این شرایط، بازدهی تبدیل انرژی ۵/۳۱٪ حاصل می‌شود و میزان افزایش بازدهی نسبت به حالتی که از لایه دی‌اکسید تیتانیم خالص در ساخت فتوآند استفاده شود، ۶۹٪ است. این ارتقا در بازدهی تبدیل توان به کاهش ترکیب مجدد الکترون‌ها و الکترون‌حفره‌ها، کاهش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک دی‌اکسید تیتانیم/ رنگ‌دانه/ الکتروولیت، افزایش مساحت سطح الکتروود کاری و انتقال موثر الکترون توسط نانولوله‌های کربنی که ارسال الکترون از لایه دی‌اکسید تیتانیم متخلخل به زیرلایه اکسید قلع دوپ‌شده با فلئور را بهبود می‌بخشند، نسبت داده شد.

مراجع

1. Lee T.Y., Alegaonkar P.S., Yoo J.B., "Fabrication of dye-sensitized solar cell using TiO₂-coated carbon nanotubes", *Thin Solid Films*, Vol. 515, No. 12, pp. 5131-5135, (2007).
2. Yu J., Fan J., Cheng B., "Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ hollow spheres/carbon nanotube composite films", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 18, pp. 7891-7898, (2011).
3. Chaveanghong S., Smith S.M., Sudchanham J., Amornsakchai T., "Enhancement of power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells by using multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ electrode", *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, Vol. 4, No. 1, pp. 36-40, (2011).
4. Chang H., Hsieh T.J., Chen T.L., Huang K.D., Jwo C.S., Chien S. H., "Dye-sensitized solar cells made with TiO₂-coated multi-wall carbon nanotubes and natural dyes extracted from Ipomoea", *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 12, pp. 2879-2884, (2009).
5. Tan B., Wu Y., "Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ nanoparticle/nanowire composites", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 32, pp. 15932-15938, (2006).
6. Nazeeruddin M.K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Müller E., Liska P., Vlachopoulos N., Grätzel M., "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 115, No. 14, pp. 6382-6390, (1993).
7. Shi D., Guo Z., Bedford N., "Nanomaterials and devices", Elsevier Inc., Beijing: Tsinghua University Press, pp. 161-174, (2015).
8. Zhao L., Yu J., Fan J., Zhai P., Wang S., "Dye-sensitized solar cells based on ordered titanate nanotube films fabricated by electrophoretic deposition method", *Electrochemistry Communications*, Vol. 11, No. 10, pp. 2052-2055, (2009).
9. Kongkanand A., Martínez Domínguez R., Kamat P.V., "Single-wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar cells. Capture and transport of photogenerated electrons", *Nano Letters*, Vol. 7, No. 3, pp. 676-680, (2007).
10. Trancik J.E., Barton S.C., Hone J., "Transparent and catalytic carbon nanotube films", *Nano Letters*, Vol. 8, No. 4, pp. 982-987, (2008).
11. Lee K.M., Hu C.W., Chen H.W., Ho K.C., "Incorporating carbon nanotube in a low temperature fabrication process for dye-sensitized TiO₂ solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, No. 12, pp. 1628-1633, (2008).
12. Umeyama T., Imahori H., "Carbon nanotube-modified electrodes for solar energy conversion", *Energy & Environmental Science*, Vol. 1, No. 1, pp. 120-133, (2008).
13. Kim S.L., Jang S.R., Vittal R., Lee J., Kim K.J., "Rutile TiO₂-modified multi-wall carbon nanotubes in TiO₂ film electrodes for dye-sensitized solar cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 36, No.

- 12, pp. 1433-1439, (2006).
14. Yen C.Y., Lin Y.F., Liao S.H., Weng C.C., Huang C.C., Hsiao Y.H., Ma C.C.M., Chang M.C., Shao H., Tsai M.C., Hsieh C.K., "Preparation and properties of a carbon nanotube-based nanocomposite photoanode for dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 37, pp. 375305, (2008).
15. Jang S.R., Vittal R., Kim K.J., "Incorporation of functionalized single-wall carbon nanotubes in dye-sensitized TiO₂ solar cells", *Langmuir*, Vol. 20, No. 22, pp. 9807-9810, (2004).
16. Fan B., Mei X., Sun K., Ouyang J., "Conducting polymer/carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells", *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 14, pp. 143103, (2008).
17. Lin W.J., Hsu C.T., Tsai Y.C., "Dye-sensitized solar cells based on multi-walled carbon nanotube-titania/titania bilayer structure photoelectrode", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 358, No. 2, pp. 562-566, (2011).
18. Yu H., Quan X., Chen S., Zhao H., "TiO₂-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, No. 35, pp. 12987-12991, (2007).
۱۹. بخشایش ا.م، "سلول خورشیدی فعال شده با رنگ حاوی نانوذره و نانو سیم دی‌اکسید تیتانیم"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۹۱).
20. Carp O., Huisman C.L., Reller A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 32, No. 1, pp. 33-177, (2004).
21. Jitianu A., Cacciaguerra T., Benoit R., Delpeux S., Beguin F., Bonnamy S., "Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites", *Carbon*, Vol. 42, No. 5, pp. 1147-1151, (2004).
22. Birkholz M., "Thin film analysis by X-ray scattering", John Wiley & Sons, Weinheim, pp. 122-129, (2006).
23. Morales E.R., Mathews N.R., Reyes-Coronado D., Magaña C.R., Acosta D.R., Alonso-Nunez G., Martinez O.S., Mathew X., "Physical properties of the CNT:TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating", *Solar Energy*, Vol. 86, No. 4, pp. 1037-1044, (2012).
24. Nishikiori H., Ohta T., Uesugi Y., Itai H., Endo M., Fujii T., "Influence of adding carbon nanotubes on photoelectric conversion properties of dye-doped titania gel", *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 38, No. 8, pp. 1857-1869, (2012).
25. Peining Z., Nair A.S., Shengyuan Y., Shengjie P., Elumalai N.K., Ramakrishna S., "Rice grain-shaped TiO₂-CNT composite-A functional material with a novel morphology for dye-sensitized solar cells", *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 231, No. 1, pp. 9-18, (2012).

بررسی اثر سریا بر رفتار فازی و خواص فوتوکاتالیستی نانوتیتانیای کلوئیدی و پلیمری*

حسین سرپولکی^(۱) وحیده تاجر کجینه‌باف^(۲) حمیرا حیدری بروجنی^(۳)

چکیده

تیتانیا یکی از بهترین فوتوکاتالیست‌هایی است که با پوشش آن بر کره‌های سیلیسی و همچنین با اضافه کردن افزودنی می‌توان خاصیت فوتوکاتالیستی آن را بهبود بخشید. در این تحقیق به صورت جداگانه سل تیتانیا یک‌بار به روش کلوئیدی و بار دیگر به روش پلیمری تهیه شد. به منظور تهیه سل تیتانیا از تترا ایزوپروکساید تیتانیوم، ایزوپروپانول، آب دی‌یونیزه، اسید نیتریک و اسید کلریدریک به عنوان مواد اولیه استفاده گردید. سل تیتانیای دپ شده با سریم با نسبت‌های متفاوت ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ به دو روش متفاوت آماده‌سازی شد و خواص آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. خواص نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت‌های تیتانیا-سریا بر پایه میزان تخریب متیلن بولو در حضور امواج فرابنفش بررسی و قابلیت جداسازی متیلن بولو از محلول آبی نیز با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش تعیین گردید. با توجه به نتایج بدست‌آمده، نمونه‌های تیتانیا-سریای تهیه شده به روش پلیمری نسبت به تیتانیای خالص فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری از خود نشان دادند. راندمان فوتوکاتالیستی از ۶۷/۳۹ درصد برای تیتانیای پلیمری خالص به ۸۱/۳۹ برای تیتانیای پلیمری دپ شده توسط سریم با نسبت مولی سریم به تیتانیوم برابر ۰/۰۵ افزایش یافت. راندمان فوتوکاتالیستی برای نمونه‌هایی با نسبت سریم به تیتانیوم ۰/۱ و ۰/۱۵، به ترتیب برابر ۸۰/۲۵ و ۷۹/۳۴ محاسبه شد. تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریم نیز در زمان‌های اول تابش فعالیت فوتوکاتالیستی بیش‌تری نسبت به تیتانیای خالص از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: تیتانیا، سریا، افزودنی، خاصیت فوتوکاتالیستی، کامپوزیت، سل-ژل.

Effect of Ceria on Phase Behavior and Photocatalytic Properties of Colloidal and Polymeric Nano-Titania

H. Sarpoolaky

V. Tajer-Kajinebab

H. Heydari Boroujeni

Abstract

Titania is one of the best-known photo-catalysts. Its photocatalytic properties can be improved by coating on silica spheres and using an additive. In this study, titania sol was separately synthesized by colloidal and polymeric methods. Titanium tetra-isopropoxide, isopropanol, cerium nitrate, deionized water; nitric acid and chloride acid were used as precursors for the preparation of titania sols. Cerium-doped titania sols were prepared with Ce/Ti molar ratios of 0.05, 0.1 and 0.15 using two different methods and then their properties were investigated. The properties of the samples were evaluated using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The photocatalytic activity of titania-ceria composites was evaluated using methylene blue photo-degradation by ultraviolet waves. Removal ability of methylene blue from aqueous solution was also determined by ultraviolet spectroscopy. According to the results, the titania-ceria composites synthesized through the polymeric method showed better photocatalytic activity than the pure titania. Photocatalytic efficiency increased from 67.39% for pure polymeric titania to 81.39% for cerium-doped polymeric titania with a molar ratio of Ce/Ti equal to 0.05. The photocatalytic efficiency of samples with Ce/Ti molar ratio of 0.1 and 0.15 was calculated to be 80.25% and 79.34%, respectively. Also, the colloidal titania-ceria composites exhibited more photocatalytic activity than pure titania in the early stages of radiation.

Keywords Titania, Ceria, Dopant, Photocatalytic Properties, Composite, Sol-gel.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۱/۲۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۷/۵/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

Email: hsarpoolaky@iust.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، استاد، دانشکده متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.

(۲) استادیار گروه مهندسی مواد، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان.

(۳) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.

مقدمه

با وجود ویژگی‌های عالی تیتانیا، مشکلاتی به دی اکسید تیتانیوم در مقیاس نانو نسبت داده شده که کاربردهای عملی آن را سخت و هزینه‌بر ساخته است. برخی از این مشکلات شامل آگلومراسیون نانوذرات، تحول فازی، کاهش سطح مخصوص در اثر عملیات حرارتی، بازترکیب جفت الکترون-حفره، نداشتن فعالیت تحت نور مرئی به علت تراز ممنوعه $3/2$ الکترون ولت و مشکل در احیای نانوکاتالیست از سوسپانسیون آبی است [1].

اخیراً مطالعاتی روی افزودن عناصر خاکی نادر مانند Ln, Nd, Eu و Ce به تیتانیا صورت گرفته که فعالیتی را برای آن در محدوده‌ی نور مرئی گزارش داده است [2]. عناصر نادر خاکی دپ شده در تیتانیا شبیهت قرمز را در موقعیت‌های باند داخلی از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این محققان دریافتند با افزودن عناصر نادر خاکی در تیتانیا، بازترکیب الکترون و حفره از طریق به دام انداختن و حرکت سریع‌تر آن‌ها به سطح تیتانیا، به‌طور مؤثری کاهش می‌یابد. گزارش‌ها نشان می‌دهد از میان عناصر نادر خاکی، سریم در ترکیب با تیتانیا در محدوده‌ی نور مرئی فعالیت مناسبی نشان می‌دهد. مزیت مربوط به سریم این است که در میان ۴ عنصر دیگر فراوان‌ترین عنصر نادر خاکی است [3].

سریا به علت دو ویژگی بارز در میان دیگر لانتانیدها توجه زیادی را به خود جلب کرده است:

۱. تغییر ضریب جفت Ce^{3+}/Ce^{4+} با توانایی تغییر سریا بین CeO_2 و Ce_2O_3 در شرایط متفاوت اکسایش-کاهش، ۲. تشکیل آسان جای خالی اکسیژن با تحرک بسیار بیش‌تر. علاوه بر این، آرایش الکترونی متفاوت Ce^{3+} با $4f^15d^0$ و Ce^{4+} با $4f^05d^0$ منجر به خواص نوری متفاوت و خواص کاتالیستی غیرمشابه برای CeO_2 و CeO_x-TiO_2 و همچنین $Ce^{3+}-TiO_2$ خواهد شد [4].

انرژی تراز ممنوعه تیتانیای دپ نشده و دپ شده با سریا با غلظت‌های دپ‌کننده (۱-۱۰٪) مورد بررسی

قرار گرفته است. همان‌طور که انتظار می‌رود، جایگزینی دپ‌کننده Ce در شبکه دی اکسید تیتانیوم موجب تغییر لبه جذب ابتدایی به‌طرف طول موج بیش‌تر شده که جایجایی قرمز نامیده می‌شود و انرژی تراز ممنوعه را تا غلظت ۹٪ دپ‌کننده کاهش می‌دهد. علاوه بر این افزایش غلظت دپ‌کننده (۱۰٪) موجب افزایش انرژی تراز ممنوعه می‌شود. دلیل این امر ممکن است به‌خاطر رسوب فلز روی فوتوکاتالیست باشد که با پوشش سطح تیتانیا می‌تواند سطح مخصوص مؤثر برای جذب نور را کاهش دهد [5].

الگوهای پراش اشعه ایکس پیش‌ماده و نانوکامپوزیت CeO_2/TiO_2 با نسبت‌های مولی متفاوت Ce/Ti نشان می‌دهد، پیش‌ماده دارای یک ساختار آمورف است. علاوه بر این زمانی که نسبت مولی Ce/Ti کمتر از ۰/۰۸ باشد هیچ پیکی بر اکسید سریم منطبق نمی‌شود. زمانی که نسبت مولی معادل ۰/۰۸ باشد، یک پیک ضعیف در $2\theta=28.58$ برای نانو کامپوزیت CeO_2/TiO_2 به‌عنوان فاز اکسید سریم قابل تشخیص است. فاز CeO_2 به‌طور مشخصی با افزایش مقدار سریا مشاهده می‌شود، در حالی که شدت فاز آاناتاز متناسب با آن کاهش پیدا می‌کند. برخی پیک‌های جدید در $2\theta/^\circ$ ۲۸/۶۴، ۴۷/۹۰ و ۵۶/۸۲ برای نانوکامپوزیت CeO_2/TiO_2 با نسبت ۰/۰۵ مشاهده شده است که آن‌ها را به فاز CeO_2 نسبت می‌دهند [6].

در این تحقیق با توجه به کاربردهای گسترده تیتانیا در حوزه کاربردهای فوتوکاتالیستی از آن به‌عنوان یک ماده فوتوکاتالیست با قابلیت بهبود توسط اکسید سریم جهت افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی و همچنین پایین آوردن محدوده جذب تیتانیا از طول موج نور فرابنفش به سمت طول موج‌های نور مرئی استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

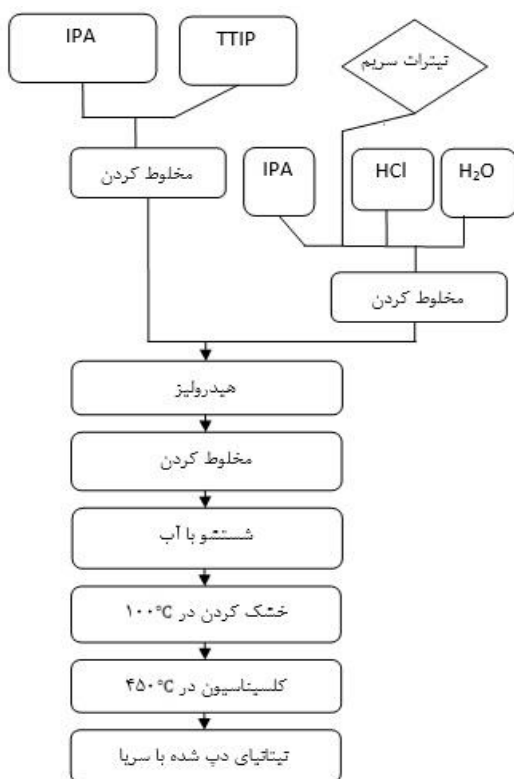
مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل تترا ایزوپروکساید تیتانیوم (Merck 821895)، ایزوپروپانول

جدول ۱ نسبت مولی مواد اولیه مورد استفاده در روش کلوئیدی [۷]

TTIP/IPA (mol.l ⁻¹)	۰/۴۵
H ² O/IPA (mol.l ⁻¹)	۴/۵
H ² O/TTIP (mol.mol)	۲۲/۲
Ti ⁴⁺ /H ² O (mol.l ⁻¹)	۰/۲ - ۰/۳
Ce/Ti	۰/۰۵-۰/۱۵

تهیه سل تیتانیای دپ شده با سریا به روش پلیمری
طرح‌واره‌ای از روش آماده‌سازی سل تیتانیای پلیمری دپ شده با سریا در شکل (۲) نشان داده شده است. همچنین درصد مولی مواد اولیه مورد استفاده برای ساخت سل تیتانیای پلیمری دپ شده با سریا در جدول (۲) ارائه شده است.

به منظور مقایسه بهتر در این روش نیز نسبت مولی Ce/Ti در سنتز سل تیتانیا-سریا برابر ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵، دمای خشک کردن ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و دمای کلسیناسیون ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد.

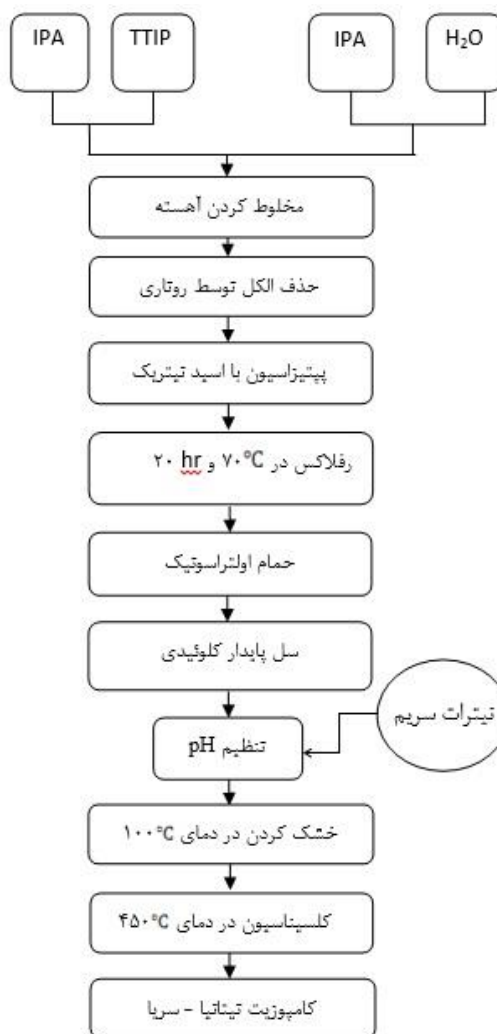


شکل ۲ طرح‌واره سنتز تیتانیای دپ‌شده با سریا به روش پلیمری

(Merck 109634)، اسید نیتریک ۶۵٪، اسید کلریدریک ۳۷٪، نیترات سریم (Merck102276) به عنوان پیش‌ماده سریا و آب دی‌یونیزه است.

تهیه سل تیتانیای دپ شده با سریا به روش کلوئیدی
طرح‌واره‌ای از مراحل آماده‌سازی سل تیتانیای دپ شده توسط سریا در شکل (۱) نشان داده شده است. نسبت مولی Ce/Ti در سنتز سل تیتانیا-سریا برابر ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ انتخاب شد.

نسبت مولی مواد اولیه مورد استفاده در سنتز به روش کلوئیدی، در جدول (۱) ارائه شده است.



شکل ۱ طرح‌واره سنتز تیتانیای دپ شده با سریا به روش کلوئیدی

جدول ۲ نسبت مولی و جرمی مواد اولیه مورد استفاده در روش

پلیمری [۷]

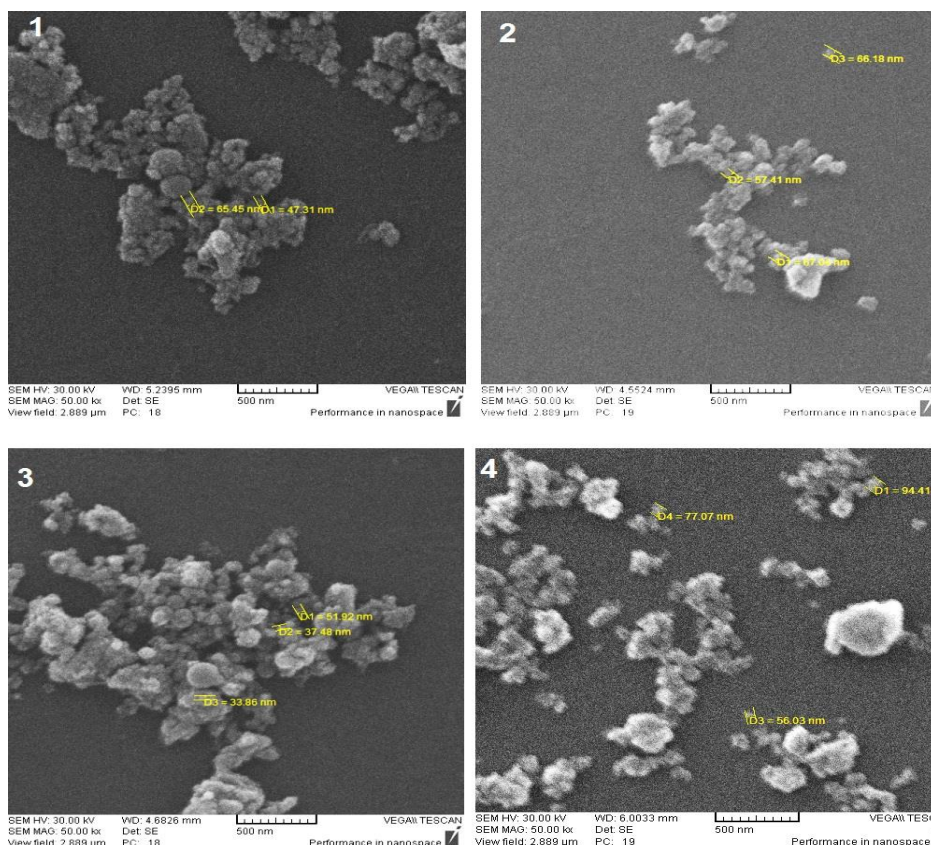
ماده اولیه	HCl	H ₂ O	IPA	TTIP
درصد مولی	۰/۲۳	۰/۸	۰/۳۱	۱
مقدار جرمی	۲/۰۶۷	۳/۵۴۶	۴۵۸/۷۷	۷۰

نتایج و بحث

آنالیز ریزساختاری

آنالیز ریزساختاری از نمونه‌های آماده‌سازی شده به روش کلونیدی و پلیمری در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه ذرات را زیر ۱۰۰ نانومتر برای تیتانیای دپ شده توسط سریا با نسبت‌های مولی متفاوت سریم به تیتانیوم نشان می‌دهد که در برخی، آگلومره‌های صخره مانند

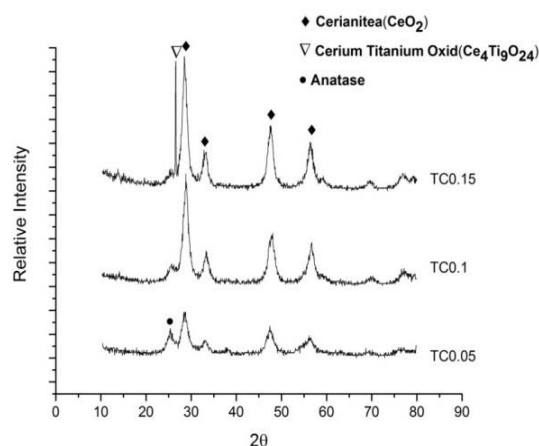
مشاهده می‌شود. آگلومره شدن ذرات عاملی است که امکان تعیین دقیق اندازه بلورک‌ها را توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تا حدودی مشکل می‌سازد. بدون شک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به دلیل قابلیت تفکیک بیش-تر، می‌توان به صورت دقیق‌تری اندازه بلورک‌ها را تعیین کرد. با این وجود با استفاده از تصاویر میکروسکوپی فعلی تنها می‌توان به صورت تقریبی اندازه بلورک‌ها را تعیین کرد و اندازه آن‌ها را در محدوده نانومتر (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) تخمین زد. کوچک‌تر بودن اندازه بلورک‌ها منجر به بهبود خواص سطحی آن‌ها شده و افزایش سطح مخصوص و همچنین بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی را موجب می‌شود.



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های تیتانیای دپ شده با سریا، (۱) تیتانیای کلونیدی دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم ۰/۰۵، (۲) تیتانیای کلونیدی دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم ۰/۱، (۳) تیتانیای پلیمری دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم ۰/۰۵، (۴) تیتانیای پلیمری دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم ۰/۱

آنالیز فازی

الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های تیتانیای کلوئیدی در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴ مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیا-سریای کلوئیدی با نسبت‌های مختلف، کلسینه شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

همان‌طور که در شکل قابل ملاحظه است، پیک اصلی حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس در این نمونه، پیک اکسید سریم است و این نمایانگر این حقیقت است که اکسید سریم به صورت یک لایه‌ی سطحی روی ذرات تیتانیا قرار گرفته است. با توجه به آنکه اندازه یونی Ce^{4+} و Ti^{4+} به ترتیب برابر ۰/۰۹۳ و ۰/۰۶۸ نانومتر است، بر پایه فاکتور اندازه نسبی، اختلاف شعاع یونی حدود ۳۶ درصد خواهد بود. به دلیل بالا بودن

اختلاف شعاع یونی، احتمال جانشینی سریم در موقعیت تیتانیوم در ساختار تیتانیا بسیار کم بوده و در نتیجه امکان حلالیت در ساختار وجود ندارد. بدین ترتیب به نظر می‌رسد سریم به صورت CeO_2 روی سطح تیتانیا قرار گرفته است.

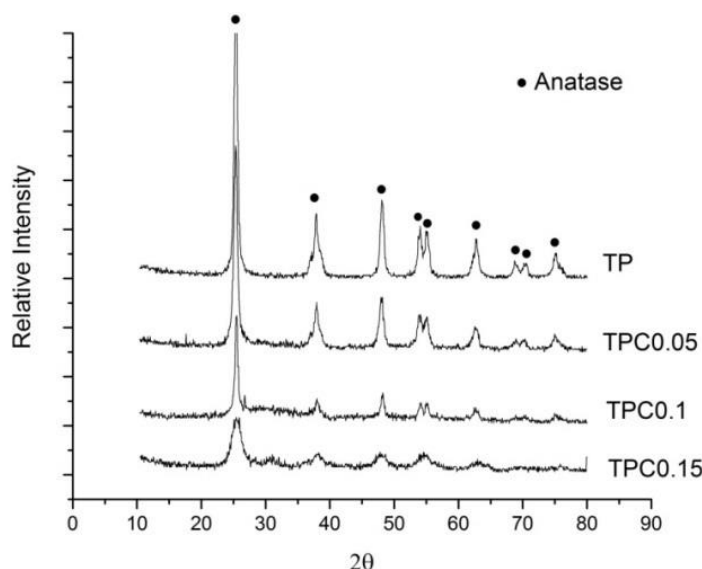
پیک دیگری که در شکل قابل مشاهده است، مربوط به اکسید ترکیبی از تیتانیوم و سریم است که در درصد بالاتر سریم مشاهده شده است. در نمونه تیتانیا-سریا با نسبت مولی Ce/Ti برابر ۰/۰۵ (TC0.05)، پیک کوچکی از آناتاز قابل مشاهده است که احتمالاً به دلیل حضور کمتر اکسید سریم روی سطح نانوذرات تیتانیوم است.

فازهای اصلی مربوط به نمونه‌های تیتانیا-سریای کلوئیدی با نسبت‌های مختلف به همراه شماره کارت‌های JCPDS و همچنین انداز بلورک‌های اکسید سریم در جدول (۳) آورده شده است. اندازه بلورک‌های با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده است.

الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های تیتانیا-سریای آماده‌سازی شده به روش پلیمری برای نسبت‌های مختلف سریم به تیتانیوم معادل ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ در مقایسه با تیتانیای پلیمری خالص، در شکل (۵) نشان داده شده است.

جدول ۳ نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیا-سریای کلوئیدی

نمونه	دما (درجه سانتیگراد)	فاز اصلی	فاز فرعی	بلورک (نانومتر)	شماره کارت JCPDS
تیتانیا-سریا ۰/۰۵	۴۵۰	سربانایت	آناتاز	۴۰	(۰۰-۰۰۴-۰۵۹۳)
تیتانیا-سریا ۰/۱	۴۵۰	سربانایت	آناتاز	۲۵	(۰۰-۰۰۴-۰۵۹۳)
تیتانیا-سریا ۰/۱۵	۴۵۰	سربانایت	اکسید ترکیبی	۲۴	(۰۰-۰۰۴-۰۵۹۳)



شکل ۵ مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیا-سریا نسبت به تیتانیای پلیمری خالص، کلسینه شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۴ نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیا-سریای آماده‌سازی شده به روش پلیمری

نمونه	دما (درجه سانتیگراد)	فاز اصلی	بلورک (نانومتر)	شماره کارت JCPDS
تیتانیای پلیمری خالص	۴۵۰	آناناز	۲۰	(۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲)
تیتانیا-سریا ۰/۰۵	۴۵۰	آناناز	۱۸	(۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲)
تیتانیا-سریا ۰/۱	۴۵۰	آناناز	۱۶	(۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲)
تیتانیا-سریا ۰/۱۵	۴۵۰	آناناز	۲۰	(۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲)

اندازه بلورک‌های آناناز با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده است.

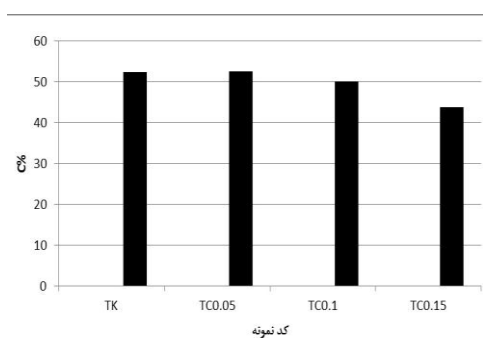
بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی

با اندازه‌گیری میزان جذب نمونه‌های شاهد و نمونه‌های مجهول در لبه جذب متیلن بولو که برابر با ۶۶۴ نانومتر است، میزان تخریب متیلن بولو برحسب مدت زمان تابش نور فرابنفش محاسبه شد. به‌منظور محاسبه غلظت مجهول نمونه‌ها، نمونه‌های استاندارد از متیلن بولو تهیه و میزان جذب آن‌ها توسط دستگاه طیف‌سنجی

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیک اصلی ظاهر شده در این نمونه‌ها، پیک آناناز است. با افزایش نسبت مولی سریم به تیتانیوم، شدت پیک آناناز کاهش یافته و پیک پهن‌تر شده است که این نشان‌دهنده این مطلب است که اندازه بلورک‌های آناناز کوچک‌تر شده است. کوچک‌تر شدن اندازه بلورک آناناز موجب افزایش سطح ویژه کاتالیست شده و فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد.

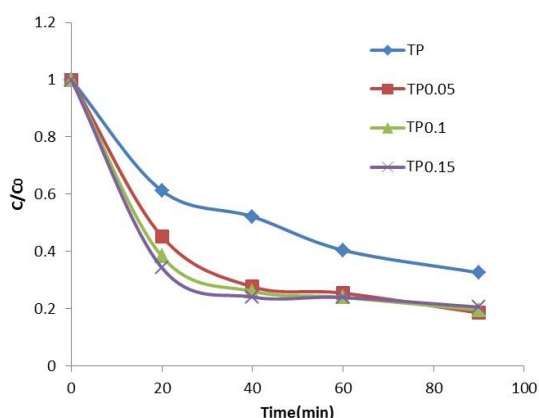
اندازه بلورک‌های آناناز همراه شماره کارت فاز اصلی برای هر نمونه در جدول (۴) آورده شده است.

شده است.



شکل ۷ راندمان فوتوکاتالیستی نمونه‌های تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریا با نسبت‌های مختلف در مقایسه با تیتانیای کلوئیدی خالص

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تیتانیای پلیمری دپ شده با سریا در نسبت‌های مولی Ce/Ti مختلف ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ در شکل (۸) آورده شده است.

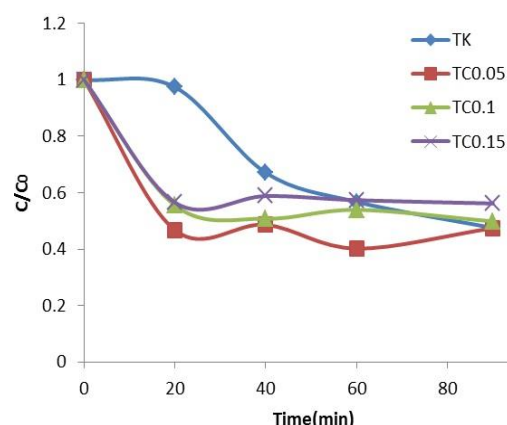


شکل ۸ نمودار تغییرات غلظت متیلن بولو نسبت به غلظت اولیه برحسب تغییرات زمان برای نمونه‌های تیتانیا-سریای پلیمری با نسبت‌های متفاوت در مقایسه با تیتانیای پلیمری خالص

همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، با افزایش سریا فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود یافته است. نمودار مقایسه راندمان فوتوکاتالیستی نمونه‌های تیتانیای خالص و تیتانیا-سریای پلیمری در شکل (۹) آورده شده است.

اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از داده‌های بدست آمده منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت رسم شد. با استفاده از این منحنی می‌توان غلظت نمونه‌های مجهول را در λ_{max} بدست آورد.

در شکل (۶) فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریا در نسبت‌های مولی Ce/Ti معادل ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ در مقایسه با تیتانیای کلوئیدی خالص نشان داده شده است.



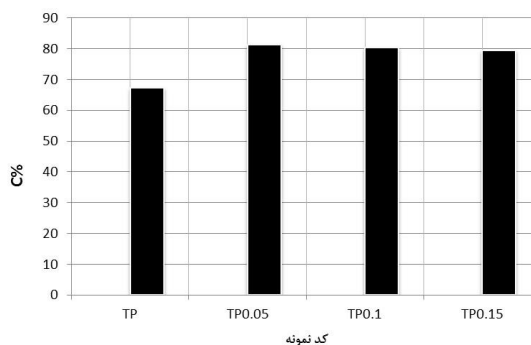
شکل ۶ نمودار تغییرات غلظت متیلن بولو نسبت به غلظت اولیه برحسب تغییرات زمان برای نمونه‌های تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریا در مقایسه با تیتانیای خالص کلوئیدی

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، راندمان فوتوکاتالیستی تیتانیای دپ شده با سریا و تیتانیای خالص کلوئیدی بعد از گذشت ۹۰ دقیقه تفاوت چندانی با هم ندارند. می‌توان تاثیر سریا بر رفتار فوتوکاتالیستی تیتانیا را این‌گونه شرح داد که با افزودن سریا به روش کلوئیدی سرعت انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی افزایش یافته است. تیتانیای دپ شده با سریا با نسبت مولی ۰/۰۵، فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری از خود نشان داده است. در این نمونه پیک مربوط به فاز آناتاز مشاهده شده است که این می‌تواند دلیل خوبی برای بهتر بودن فعالیت فوتوکاتالیستی این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها باشد.

راندمان فوتوکاتالیستی نمونه‌های تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریا و تیتانیای خالص در شکل (۷) ارائه

نتیجه گیری

وجود دپ کننده در ساختار تیتانیا موجب افزایش رادیکال‌های آزاد می‌شود و این خود خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیای دپ شده را بالا می‌برد. با افزایش نسبت سریا تبلور افزایش یافته و با کاهش مکان‌های در دسترس برای بازترکیب جفت الکترون-حفره، فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود یافته است. اثر افزودنی سریا بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا-سریای کلونیدی بررسی شد و با توجه به نتایج بدست آمده، برای نمونه‌های تیتانیای کلونیدی دپ شده با سریا فعالیت فوتوکاتالیستی در زمان‌های اولیه، بسیار بیشتر از تیتانیای کلونیدی خالص بدست آمد؛ ولی در نهایت تفاوت قابل ملاحظه‌ای در میزان تخریب متیلن بولو مشاهده نشد. بهترین راندمان فوتوکاتالیستی در زمان‌های اولیه برای نمونه تیتانیای دپ شده با سریم با نسبت مولی ۰/۰۵، برابر ۵۳/۲۱ محاسبه شد. اثر افزودنی سریا بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا-سریای پلیمری نیز بررسی شد و با توجه به نتایج، راندمان فوتوکاتالیستی از ۶۷/۳۹ درصد برای تیتانیای پلیمری خالص به ۸۱/۳۹ برای تیتانیای پلیمری دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم برابر ۰/۰۵ بدست آمد. راندمان فوتوکاتالیستی برای نسبت سریم به تیتانیوم ۰/۱ و ۰/۱۵ به ترتیب برابر ۸۰/۲۵ و ۷۹/۳۴ محاسبه شد.



شکل ۹ نمودار راندمان فوتوکاتالیستی برای نمونه‌های تیتانیا-سریای پلیمری با نسبت‌های متفاوت در مقایسه با تیتانیای پلیمری خالص بعد از گذشت ۹۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش

همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های حاوی سریا فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به تیتانیای خالص از خود نشان داده‌اند. تیتانیای دپ شده با سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم برابر ۰/۰۵ با راندمان فوتوکاتالیستی ۸۱/۳۹ درصد فعالیت بهتری از تیتانیای دپ شده با سریا با نسبت مولی ۰/۱ و ۰/۱۵ داشته است. راندمان فوتوکاتالیستی کمترین و بیش‌ترین درصد، تفاوت چندانی باهم ندارد و به‌طور تقریبی به هم نزدیک هستند. تنها تفاوت در زمان اولیه تخریب (زمانی که بیش‌ترین تخریب صورت گرفته) وجود دارد. دلیل این‌که تیتانیای دپ شده با نسبت مولی بیش‌تر (۰/۱۵) فعالیت فوتوکاتالیستی کمتری نسبت به نسبت مولی کمتر (۰/۰۵) داشته است می‌تواند حضور سریم به‌صورت فلزی روی سطح تیتانیا باشد، که سطح مورد نیاز برای انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی را محدود کرده و مانع از انجام واکنش شده است [3].

مراجع

1. Ullah S., Ferreira-Neto E. P., Pasa A.A., Alcântara C.C.J., Acuña J.J.S., Bilmès S.A., Martínez Ricci M.L., Landers R., Fermino T.Z., Rodrigues-Filho U.P., "Enhanced photocatalytic properties of core-shell SiO₂-TiO₂ nanoparticles", *Applied Catalysis B Environmental*, Vol. 179, pp. 333-343, (2015).
2. Tan Y.N., Wong C.L., Mohamed A.R., "An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO₂ in the Degradation of Organic Pollutants", *ISRN Material Science*, Vol. 2011, pp. 1-18, (2011).
3. Magesh G., Viswanathan B., Viswanath R.P., Varadarajan T.K., "Photocatalytic behavior of CeO₂-

- TiO₂ system for the degradation of methylene blue", *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 48, No. 4, pp. 480-488, (2009).
4. Li F.B., Li X.Z., Hou M.F., Cheah K.W., Choy W.C.H., "Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control", *Applied Catalysis A*, Vol. 285, No. 1-2, pp. 181-189, (2005).
 5. Malik A., Hameed S., Siddiqui M., "Influence of Ce Doping on the Electrical and Optical Properties of TiO₂ and Its Photocatalytic Activity for the Degradation of Remazol Brilliant Blue R", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2013, pp. 1-9, (2013).
 6. Yang H., Zhang K., Shi R., Tang A., "Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of CeO₂ /TiO₂ Nanocomposites", *Journal of American Ceramics Society*, Vol. 90, No. 5, pp. 1370-1374, (2007).
۷. تاجر کجینه‌باف و، سرپولکی ح، محمدی ت، "بررسی مقایسه‌ای رفتار حرارتی و فازی تیتانیای نانوساختار سنتز شده از سل‌های کلوئیدی و پلیمری"، هشتمین کنگره سرمیک / ایران، ص. ۷۱۲-۷۰۵، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، (۱۳۹۰).

تولید کامپوزیت TiB_2-TiC توسط سنتز احتراقی فعال شده با گرمایش ماکروویوی*عارف قنبری^(۱) مرتضی دستجردی^(۲) آیدا فایقی نیا^(۳) مسعود سکاکی^(۴) محمد شیخ شاب بافقی^(۵)

چکیده

هدف از این تحقیق ارائه روشی مناسب برای تولید کامپوزیت TiB_2-TiC می باشد. بدین منظور از نتایج حاصل از سیستم های $TiO_2-B_2O_3-Mg$ ، TiO_2-Mg-C و $TiO_2-B_2O_3-Mg-C$ استفاده شد. حرارت دهی در یک ماکروویو خانگی انجام و محصولات توسط دستگاه پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی مورد آنالیز قرار گرفت. ملاحظه شد که واکنش موجود در هر سه سیستم از نوع سنتز احتراقی فعال شده با موج ماکروویو است. حرارت دهی مخلوط $2TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ منجر به تولید کامپوزیت $TiB_2-TiC-MgO$ شد. خالص سازی محصول، توسط اسیدشویی در اسید کلریدریک رقیق، انجام و کامپوزیت TiB_2-TiC بدست آمد. در کلیه مراحل تحقیق از محاسبات ترمودینامیکی به منظور پیش بینی واکنش های محتمل استفاده گردید.

واژه های کلیدی کامپوزیت TiB_2-TiC ، سنتز احتراقی، حرارت دهی ماکروویوی.

Fabrication of TiB_2-TiC Composite through Microwave-Assisted Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Method

A. Ghanbari M. Dastjerdi A. Faeghinia M. Sakaki M. Sh. Bafghi

Abstract

The aim of this study was to propose a facile route for the fabrication of TiB_2-TiC composite powder by microwave-assisted self-propagating high-temperature synthesis process. For this purpose, $TiO_2-B_2O_3-Mg$, TiO_2-Mg-C and $TiO_2-B_2O_3-Mg-C$ mixtures were heat treated in a domestic microwave oven. The products were characterized by XRD and SEM. Type of reactions in all investigated mixtures was SHS. Result of $2TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ mixture showed successful formation of $TiB_2-TiC-MgO$ composite. Unwanted MgO compound was leached out by an HCl acid, yielding a pure TiB_2-TiC powder. In this work, the possibility of chemical reactions was evaluated by thermodynamic calculations.

Keywords TiB_2-TiC Composite, Combustion Synthesis, Microwave Heating.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۲/۲۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۴/۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر.

(۲) گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر.

(۳) گروه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی.

(۴) نویسنده مسئول: عضو هیات علمی، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

Email: masoudsakaki79@gmail.com

(۵) عضو هیات علمی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

کامپوزیت‌های TiB_2-TiC علاوه بر نقطه ذوب و سختی بالا، مقاومت در برابر سایش عالی، پایداری حرارتی خوب و مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون در دماهای بالا دارای خواص برتری مانند: چقرمگی و مقاومت به خمش مطلوب‌تر در مقایسه با حالت تک فاز (TiC یا TiB_2) می‌باشند [1,2]. به دلیل این خواص ویژه، کامپوزیت TiB_2-TiC دارای مصارف زیادی در صنعت می‌باشد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: ساخت قطعات مقاوم به سایش، ابزار برش، قالب‌های شکل‌دهی، قطعات سبک وزن، سیستم‌های نیرو محرکه هواپیما، موتورهای جت و مبدل‌های حرارتی [2].

کامپوزیت TiB_2-TiC می‌تواند به صورت معمول توسط روش متالورژی پودر تولید شود. این روش به دلیل نقطه ذوب بالای ترکیبات (نقطه ذوب TiC برابر ۳۱۵۰ درجه کلین و نقطه ذوب TiB_2 برابر ۳۵۰۰ درجه کلین) و همچنین پیوندهای کووالانس بسیار محکم، مستلزم حرارت‌دهی طولانی در دمای بالا بوده که باعث پرهزینه بودن روش می‌شود [3].

به تازگی روش‌های نوینی برای تولید کامپوزیت TiB_2-TiC معرفی شده‌اند که از آن جمله می‌توان به زینتر تحت فشار (High Pressure Sintering: HPS)، زینتر واکنشی (Reactive Sintering: RS)، پرس گرم واکنشی (Reaction Hot Pressing: RHP)، سنتز پلاسما - جرقه - ای (Spark Plasma Sintering: SPS) و سنتز احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا (Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS) اشاره کرد [4-6]. روش احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا محدود به واکنش‌های شیمیایی گرمازا است [7,8]. به منظور پیش‌بینی امکان استفاده از روش احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا برای سنتز یک ترکیب، از محاسبات ترمودینامیکی کمک گرفته می‌شود [9,10]. با توجه به معیار مرژانوف (Merzhanov) واکنشی احتراقی است که دمای آدیاباتیک (T_{ad}) بالاترین دمای ایجاد شده در سیستم تحت شرایط آدیاباتیک) آن بالاتر از ۱۸۰۰ کلین باشد [9]. برخی از مزایای روش احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا عبارتند از: نرخ بالای

تولید، سادگی، مصرف انرژی پایین و خلوص مناسب محصولات. روش احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا روشی مناسب برای تولید انواع سرامیک‌های پیشرفته (کاربیدها، نیتریدها و بوریدها) است. واکنش‌های احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا نیاز به یک انرژی اولیه برای شروع دارند که می‌تواند توسط سیم داغ، اشعه لیزر، تخلیه الکتریکی، انرژی القایی و یا یک جرقه تأمین گردد [7-10].

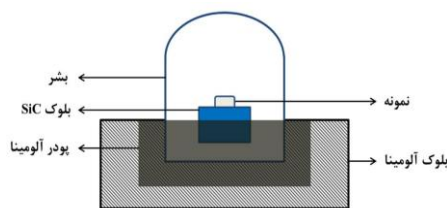
فعال‌سازی واکنش‌های سنتز احتراقی به کمک انرژی امواج ماکروویو، تکنیکی جدید برای سنتز پودرهای سرامیکی می‌باشد. نفوذ حرارت به داخل ماده در گرمایش ماکروویوی، آن را متفاوت از گرمایش معمولی کرده است. تولید حرارت داخلی در حین گرمایش ماکروویوی، توزیع حرارتی یکنواختی در نمونه به ارمغان می‌آورد که در نتیجه‌ی آن، محصولی همگن‌تر تولید می‌شود. دیگر مزایای گرمایش ماکروویوی شامل: امکان گرمایش انتخابی، آلودگی زیست‌محیطی کمتر و صرفه-جویی در زمان و هزینه می‌باشند [11-12].

تولید کامپوزیت TiB_2-TiC از مخلوط $Ti+B_4C$ طی سنتز احتراقی فعال شده با ماکروویو توسط امینی کیا و همکارانش گزارش شده است [13]. نشان داده شد که افزایش مدت زمان اختلاط پودرهای اولیه، سبب کاهش محصولات جانبی و ترکیبات میانی در محصول نهایی می‌شود. از سوی دیگر افزایش مدت زمان اختلاط، باعث کاهش چشمگیر مدت زمان سنتز شده است. از آنجایی که هزینه مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق بالا است، جستجو برای یافتن روشی ارزان قیمت‌تر ضروری می‌باشد. این امر می‌تواند با استفاده از ترکیبات اکسیدی به وقوع بپیوندد.

در این تحقیق، تولید کامپوزیت TiB_2-TiC با استفاده از مواد اولیه TiO_2 ، B_2O_3 ، Mg و C طی سنتز احتراقی فعال شده با گرمایش ماکروویوی مورد مطالعه قرار گرفته است. از محاسبات ترمودینامیکی، برای پیش‌بینی رفتار واکنش‌های محتمل در سیستم استفاده شد. فرآیند سنتز در یک اجاق ماکروویو خانگی انجام و سپس، ترکیب و

سرد شد. در ادامه پودر تولید شده، در هاوونی آلومینایی خرد و ترکیب آن با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مجهز به لامپ مسی (Unisantis-XMD300) شناسایی شد. ریزساختار نمونه نیز به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN-VEGA II) مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، پودر تولیدی در اتانول پخش (disperse) شد و سپس، یک قطره از سوسپانسیون حاصل، بر روی لامی شیشه‌ای قرار گرفت. پس از تبخیر اتانول، پودر خشک شده بر روی شیشه با طلا پوشش داده شد.

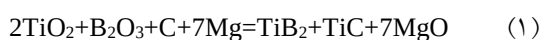
اسیدشویی محصول توسط محلول رقیق (۲۰ درصد حجمی) اسید کلریدریک انجام پذیرفت. درجه حرارت و زمان انحلال، ۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۲ ساعت می‌باشد.



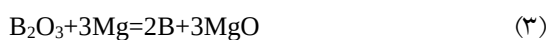
شکل ۱ چیدمان اجزا آزمایش در حین حرارت‌دهی ماکروویوی نمونه‌ها در این تحقیق

نتایج و بحث

محاسبات ترمودینامیکی. واکنش کلی در سیستم $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg-C}$ را می‌توان به صورت زیر نوشت:



در واقع واکنش (۱) مجموع واکنش‌های احیا منیزوترمیک TiO_2 و B_2O_3 (واکنش‌های (۲) و (۳)) به همراه واکنش بین تیتانیوم و بور احیا شده (واکنش (۴)) و همچنین واکنش بین تیتانیوم و کربن (واکنش (۵)) می‌باشد.



ریزساختار محصول به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، با هدف تولید $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ خالص، ترکیبات جانبی تولید شده در محلول رقیقی از اسید کلریدریک حل شدند.

مواد و روش تحقیق

هدف از این تحقیق تولید کامپوزیت $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ توسط سنتز احتراقی فعال‌شده با گرمایش ماکروویوی بوده است. برای پیش‌بینی نوع واکنش‌ها، پارامترهای ΔG° ، ΔH° و T_{ad} با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی در دسترس، محاسبه شد [14]. آزمایشات تجربی با استفاده از پودرهای TiO_2 ، B_2O_3 ، Mg و C (همگی محصول شرکت Merck) انجام پذیرفت. مواد اولیه با استفاده از یک هاوونی آلومینایی و به صورت دستی مخلوط و توسط دستگاه پرس هیدرولیک تک‌محور به نمونه‌های اولیه‌ی استوانه‌ای شکل (قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۴ میلی‌متر) تبدیل شدند.

گرمایش ماکروویوی با استفاده از یک اجاق ماکروویوی خانگی (SAMSUNG: GE2370G)، توان خروجی ۸۵۰ وات) انجام شد. از آنجایی که قابلیت نمونه‌های اولیه برای جذب انرژی ماکروویو به طرز غیر قابل قبولی کم بود، از یک بلوک جاذب انرژی ماکروویو از جنس کاربید سیلیسیوم (SiC) برای آغاز فرآیند سنتز استفاده شد. شکل (۱) شماتیکی از چیدمان مصرفی (setup) در حین آزمایشات تجربی را نشان می‌دهد. تحقیقات و بررسی‌ها نشان داد که SiO_2 و Al_2O_3 شفاف به تشعشع ماکروویو هستند و تأثیری بر راندمان گرمایش ندارند. در این تحقیق اجزا از جنس SiO_2 و Al_2O_3 صرفاً برای جلوگیری از نفوذ هوا به محفظه واکنش مورد استفاده قرار گرفتند.

شعله‌ور شدن و جرقه زدن نمونه‌ها در حین حرارت‌دهی ماکروویوی، معیار وقوع واکنش احتراقی و پیشرفت آن، در نظر گرفته شد. پس از انجام واکنش، دستگاه ماکروویو خاموش و چیدمان، به طور طبیعی و به آرامی



به منظور بدست آوردن دور نمایی کلی از واکنش (۱) پارامترهای ΔG° ، ΔH° و T_{ad} کلیه واکنش های پایه (واکنش های (۲) تا (۵)) محاسبه شد. نتایج بدست آمده در ادامه ارائه شده است.

سیستم TiO_2-Mg در طول محاسبات ترمودینامیکی، بایستی که دمای انجام استحالتهای فازي کلیه مواد اولیه و محصولات مربوط به واکنش های (۲) تا (۵) در نظر گرفته شود. مقادیر مربوط در جدول (۱) آورده شده است. شکل (۲-الف) منحنی های ΔG° ، ΔH° و T_{ad} واکنش (۲) را بر حسب دمای شروع واکنش نشان می دهد. پله های ایجاد شده در منحنی ها به استحالتهای فازي MgO ، TiO_2 ، Ti ، Mg (مطابق با جدول ۱) مربوط است. ΔG° واکنش (۲) در دمای ۳۰۰ کلوین، ۲۴۹- کیلوژول بر مول است. این مقدار بسیار منفی، نشان دهنده تمایل واکنش به پیشرفت است. با افزایش دما ΔG° واکنش افزایش می یابد که نشان دهندهی تأثیر منفی دما بر احتمال انجام واکنش می باشد. با این حال مقادیر منفی ΔG° در محدوده دمای ۳۰۰- ۲۲۳۰ کلوین نشان دهندهی این واقعیت است که در این محدوده دمای، احیای TiO_2 به وسیلهی منیزیم امکان پذیر است. با توجه به شکل (۲-الف) انجام واکنش (۲) در دماهای بالاتر از ۲۲۳۰ کلوین از نظر ترمودینامیکی غیرممکن می شود.

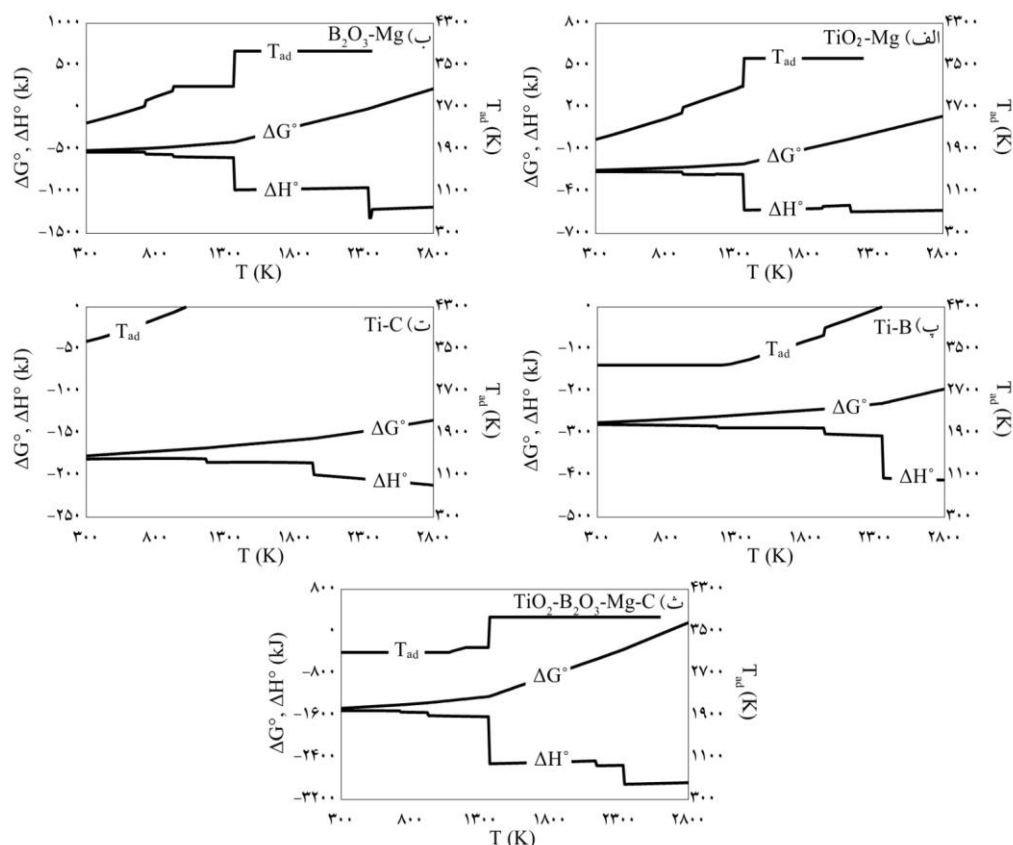
شکل (۲-الف) همچنین نشان می دهد که واکنش (۲) در دمای ۳۰۰ درجه کلوین بسیار گرمزا (۲۵۸- کیلوژول بر مول) است. از این رو، انتظار می رود که در صورت

انجام واکنش، دما در تمام مخلوط اولیه افزایش یابد. مطابق با شکل (۲-الف)، این پیش بینی صحیح بوده و دمای آدیاباتیک واکنش (۲) در دمای محیط (۳۰۰ کلوین) برابر با ۲۰۹۰ کلوین می باشد. بنابراین طبق معیار مژانوف [9]، واکنش (۲) واکنشی احتراقی خواهد بود. گرمایی واکنش (۲) با افزایش دمای شروع واکنش، بالاتر می رود که این امر به نوبه ی خود، دمای آدیاباتیک بالاتری را در مجموعه به ارمغان می آورد. با توجه به شکل (۲-الف) هنگامی که دمای آغاز واکنش، بالاتر از ۱۳۷۰ کلوین باشد دمای آدیاباتیک به ۳۶۳۴ کلوین می رسد و سپس ثابت می ماند. این امر ناشی از استحالتهای فازي تیتانیوم از مایع به گاز (جدول ۱) می باشد. دمای آدیاباتیک برای دماهای اولیه بالاتر از ۲۲۳۰ کلوین محاسبه نشده است، زیرا در این دماها واکنش (۲) از نظر ترمودینامیکی انجام پذیر نیست.

سیستم B_2O_3-Mg منحنی های ΔG° ، ΔH° و T_{ad} واکنش (۳) بر حسب دمای شروع در شکل (۲-ب) نشان داده شده اند. همان طور که بیان گردید، پله های موجود مربوط به استحالتهای فازي نشان داده شده در جدول (۱) است. ΔG° واکنش (۳) در دمای ۳۰۰ کلوین ۵۱۵- کیلوژول بر مول است که نشان دهنده تمایل ذاتی واکنش به انجام است. با افزایش دمای اولیه، مقدار ΔG° افزایش می یابد که این امر بر احتمال انجام واکنش، اثر نامطلوب دارد. ΔG° در دماهای بالاتر از ۲۳۶۰ کلوین مثبت شده که نشان می دهد از نظر ترمودینامیکی، انجام واکنش (۳) غیرممکن است.

جدول ۱ استحالتهای فازي مواد اولیه و محصولات این تحقیق در محدوده دمای ۳۰۰ تا ۴۳۰۰ کلوین

دما (کلوین)	۷۲۳	۹۲۳	۱۱۶۶	۱۳۶۷	۱۹۳۹	۲۱۳۰	۲۳۳۰
فاز اولیه	$B_2O_3 (s)$	$Mg (s)$	$Ti (s_1)$	$Mg (l)$	$Ti (s_2)$	$TiO_2 (s)$	$B_2O_3 (l)$
فاز نهایی	$B_2O_3 (l)$	$Mg (l)$	$Ti (s_2)$	$Mg (g)$	$Ti (l)$	$TiO_2 (l)$	$B_2O_3 (g)$
دما (کلوین)	۲۳۵۰	۳۰۹۸	۳۱۹۳	۳۶۳۴	۳۷۷۱	۳۸۰۱	۴۱۴۳
فاز اولیه	$B (s)$	$MgO (s)$	$TiB_2 (s_1)$	$Ti (l)$	$MgO (l)$	$TiO_2 (l)$	$B (l)$
فاز نهایی	$B (l)$	$MgO (l)$	$TiB_2 (s_2)$	$Ti (g)$	$MgO (g)$	$TiO_2 (g)$	$B (g)$



شکل ۲. نمودار تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG°), گرمای تشکیل استاندارد (ΔH°) و دمای آدیاباتیک بر حسب دمای اولیه سیستم (دمای پیش گرم). الف) واکنش (۲)، ب) واکنش (۳)، پ) واکنش (۴)، ت) واکنش (۵) و ث) واکنش (۱)

عنوان تابعی از دمای اولیه نشان می‌دهد. با توجه به توضیحات قبلی، در محدوده ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ کلین، واکنش (۴) از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر و گرم‌تر است. T_{ad} واکنش (۴) بالاتر از ۱۸۰۰ کلین است؛ لذا TiB_2 طی انجام واکنشی از نوع احتراقی در سیستم تولید خواهد شد.

سیستم Ti-C. در این قسمت، احتمال تولید فاز TiC در حین واکنش بین تیتانیوم احیاشده و کربن موجود در سیستم، از نظر ترمودینامیکی بررسی می‌شود (واکنش (۵)). منحنی‌های ΔG° ، ΔH° و T_{ad} مربوط در شکل (۲-ت) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، واکنش (۵) در محدوده ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ کلین، از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. این واکنش به شدت گرم‌تر بوده و T_{ad} آن بالاتر از ۱۸۰۰ کلین است؛ لذا بر

از دیگر سو، مطابق با شکل (۲-ب) واکنش (۳) در دمای ۳۰۰ کلین بسیار گرم‌تر (۵۳۳- کیلوژول بر مول) بوده و دمای آدیاباتیک آن در حدود ۲۴۰۰ کلین است. از این رو، طبق معیار مرزانونف، واکنش (۳) از نوع خود پیش‌رونده است. مشابه با سیستم TiO_2 -Mg، با افزایش دمای اولیه، گرمایی و دمای آدیاباتیک واکنش افزایش می‌یابد به نحوی که دمای آدیاباتیک به ۳۷۷۱ کلین می‌رسد.

سیستم Ti-B. با توجه به محاسبات ترمودینامیکی انجام شده، در طی گرمایش ماکروویوی مخلوط TiO_2 - B_2O_3 -Mg-C، اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید بور (B_2O_3) به راحتی توسط منیزیم احیا می‌گردند. در ادامه، احتمال تولید فاز TiB_2 طی واکنش بین تیتانیوم و بور احیاشده (واکنش (۴)) مورد بررسی قرار خواهد گرفت. شکل (۲-پ) منحنی‌های ΔG° ، ΔH° و T_{ad} محاسبه شده را به

نمونه را قبل و بعد از وقوع واکنش احتراقی نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در اثر انجام واکنش احتراقی، حجم نمونه به طور قابل توجهی افزایش یافته و محصول ساختاری لایه‌ای بدست آورده است. این پدیده (که در سایر پژوهش‌ها در مورد واکنش سنتز احتراقی نیز مشاهده شده است) احتمالاً ناشی از الف: خروج مواد فرار و ترکیبات گازی از سیستم در دماهای بالا و ب: اختلاف حجم مواد اولیه و محصولات واکنش می‌باشد [15].

نتایج بدست آمده [۱۶] نشان داد که محصول حاصل از واکنش سنتز احتراقی فعال شده توسط گرمایش ماکروویوی در مخلوط $TiO_2:B_2O_3:5Mg$ ، علاوه بر فاز مورد نظر (TiB_2) شامل فازهای جانبی (نظیر $Mg_3B_2O_6$) نیز می‌باشد. حضور این فازهای جانبی به کسر منیزیم در سیستم (ناشی از اکسید شدن مقداری از منیزیم در اثر نفوذ اکسیژن به محفظه واکنش) ارتباط دارد. چنین به نظر می‌رسد که به‌منظور حذف این فازهای ناخواسته، استفاده از مقادیر بیشتر منیزیم ضروری است. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه تولیدی از مخلوط $TiO_2:B_2O_3:7Mg$ در شکل (۴-الف) ارائه شده که در آن، فاز TiB_2 با موفقیت و طی یک واکنش احتراقی تولید شده است.



شکل ۳ مثالی از تغییرات ظاهری نمونه‌های این پژوهش، قبل (الف) و بعد از وقوع واکنش احتراقی (ب) [۱۶]

سیستم TiO_2-Mg-C . در این سیستم نیز با توجه به مشاهدات تجربی، نوع واکنش صورت گرفته از نوع احتراقی بوده که مؤید پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی می‌باشد. شکل (۴-ب) الگوی پراش اشعه ایکس محصول سنتز شده از مخلوط $TiO_2:2Mg:C$ را نشان می‌دهد که

طبق معیار مرژانوف، TiC طی واکنشی احتراقی در مجموعه تولید خواهد شد.

جمع‌بندی محاسبات ترمودینامیکی. با مقایسه شکل-های (۲-الف) و (۲-ب) پیش‌بینی می‌شود که واکنش شیمیایی در مخلوط $TiO_2-B_2O_3-Mg-C$ با واکنش (۳)، که دارای ΔG° منفی تری نسبت به واکنش (۲) است، آغاز خواهد شد. پس از آن، گرمای آزاد شده از واکنش (۳)، واکنش‌های (۲)، (۴) و (۵) را فعال می‌کند. به عبارت دیگر، کامپوزیت $TiB_2-TiC-MgO$ طی واکنش (۱) تولید خواهد شد. منحنی‌های ΔG° ، ΔH° و T_{ad} واکنش (۱) به عنوان تابعی از دمای انجام واکنش در شکل (۲-ث) ارائه شده است. با توجه به منحنی ΔG° ، امکان انجام واکنش (۱) در مخلوط $TiO_2-B_2O_3-Mg-C$ در محدوده وسیعی از دما (۳۰۰ تا ۲۶۴۰ کلوین) وجود دارد. از طرفی، واکنش (۱) بسیار گرم‌ازا بوده و بر طبق معیار مرژانوف، از نوع احتراقی می‌باشد. از این رو، از دیدگاه ترمودینامیکی چنین نتیجه‌گیری می‌شود که تولید کامپوزیت $TiB_2-TiC-MgO$ از مخلوط $TiO_2-B_2O_3-Mg-C$ طی یک واکنش سنتز احتراقی فعال شده با گرمایش ماکروویوی، امکان‌پذیر است.

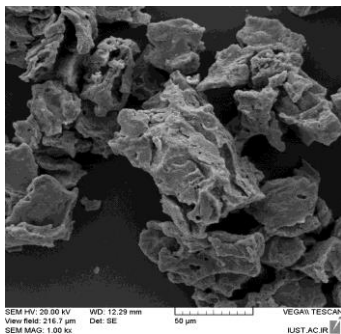
یافته‌های تجربی

همان‌طور که پیش از این اشاره شد، هدف از این تحقیق تولید کامپوزیت TiB_2-TiC با استفاده از تلفیق دو واکنش تشکیل TiB_2 (از سیستم $TiO_2-B_2O_3-Mg$) و TiC (از سیستم TiO_2-Mg-C) می‌باشد. در ادامه، ابتدا نتایج تجربی مربوط به سیستم‌های $TiO_2-B_2O_3-Mg$ و TiO_2-Mg-C ارائه و سپس نتایج سیستم $TiO_2-B_2O_3-Mg-C$ مورد بررسی قرار گرفته است.

سیستم $TiO_2-B_2O_3-Mg$. مشاهدات تجربی در این سیستم نشان داد که نوع واکنش صورت گرفته از نوع احتراقی بوده است. این امر در تطابق کامل با پیش‌بینی-های ترمودینامیکی می‌باشد. شکل (۳) تغییرات ظاهری

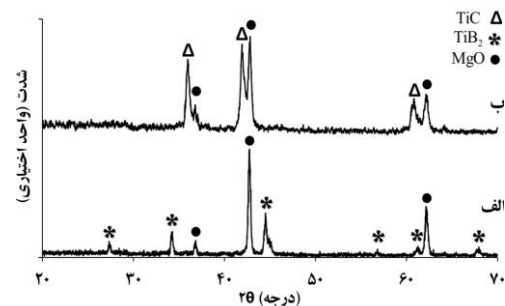
نخواهد شد.

سیستم $TiO_2-B_2O_3-Mg-C$. با توجه به مقدار بهینه Mg در سیستم‌های واکنشی TiO_2-Mg-C و $TiO_2-B_2O_3-Mg$ و با هدف تولید کامپوزیت TiB_2-TiC ، مخلوط $2TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ تحت حرارت‌دهی ماکروویوی قرار گرفت. با توجه به افزایش اجزاء واکنش به چهار جزء، احتمال انجام واکنش ناخواسته بین بور و کربن و تولید B_4C وجود داشته که این امر می‌تواند سبب تولید اجزاء نامطلوب در محصول شود. مشاهدات تجربی نشان داد که نوع واکنش در تطابق با پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی و از نوع احتراقی است. شکل (۵-الف) الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط $2TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ را پس از حرارت‌دهی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود محصول تنها فازهای TiC ، TiB_2 و MgO می‌باشد و فاز جانبی دیگری تولید نشده است. عدم تولید B_4C ناشی از این امر است که ΔG° واکنش تشکیل TiC بسیار کمتر از واکنش تشکیل B_4C می‌باشد. لذا، از نظر ترمودینامیکی تولید TiC ترجیح داده می‌شود. به‌منظور حذف فاز MgO و تولید کامپوزیت خالص TiB_2-TiC ، محصول بدست آمده در محلول رقیق‌شده اسید کلریدریک اسیدشویی شد. شکل (۵-ب) الگوی پراش اشعه ایکس محصول را پس از اسیدشویی نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که فاز MgO به طور کامل حذف شده و ترکیب کامپوزیتی TiB_2-TiC با موفقیت و طی واکنش سنتز احتراقی فعال شده با گرمایش ماکروویوی تولید شده است.

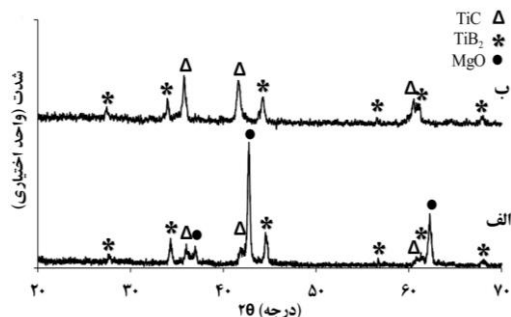


شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول حاصل از واکنش احتراقی در سیستم $TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$

در آن، فاز TiC با موفقیت و با استفاده از ترکیب استوکیومتری تولید شده است.



شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های حاصل از مخلوط اولیه $TiO_2:B_2O_3:7Mg$ (الف) و $TiO_2:2Mg:C$ (ب) بعد از انجام واکنش احتراقی



شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه حاصل از مخلوط اولیه $TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ بعد از انجام واکنش احتراقی (الف) و پس از اسیدشویی (ب)

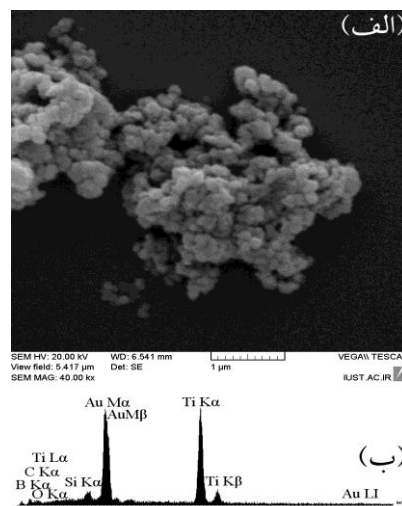
با مقایسه نتایج تجربی سیستم‌های واکنشی TiO_2-Mg و TiO_2-Mg-C ، ملاحظه می‌شود که بر خلاف سیستم $TiO_2-B_2O_3-Mg$ در سیستم TiO_2-Mg-C ، نیازی به استفاده از مقادیر بیشتر منیزیم برای نیل به محصول مطلوب وجود ندارد. اختلاف مشاهده شده در مقدار بهینه Mg در این دو سیستم، با مراجعه به دیاگرام‌های فازی $Ti-B$ و $Ti-C$ قابل درک است. در سیستم $Ti-B$ فاز TiB_2 به صورت یک ترکیب بین‌فلزی حضور داشته که کمترین انحراف از مقدار استوکیومتری سبب تولید فازهای جانبی می‌گردد؛ در حالی که در سیستم $Ti-C$ فاز TiC در محدوده وسیعی از ترکیب، امکان تشکیل دارد. لذا سیستم در برابر تغییر احتمالی در ترکیب (ناشی از اکسید شدن مقداری از منیزیم)، مقاومت نموده و فاز جانبی تولید

شیشه‌ای و پوشش طلای مورد استفاده در حین آماده-سازی نمونه‌ها است. فقدان پیک منیزیم در نتیجه آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در توافق با شکل (۵-ب) بوده و مؤثر بودن فرآیند اسیدشویی برای حذف کامل فاز MgO را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

هدف از این کار تحقیقاتی بررسی امکان تولید کامپوزیت TiB_2-TiC از مخلوط $TiO_2-B_2O_3-Mg-C$ طی واکنش سنتز احتراقی خود پیش‌رونده‌ی فعال شده با گرمایش ماکروویوی است. خلاصه‌ای از نتایج ترمودینامیکی و یافته‌های تجربی مربوط به سیستم‌های واکنشی $TiO_2-B_2O_3-Mg$ ، TiO_2-Mg-C و $TiO_2-B_2O_3-Mg-C$ در ادامه آورده شده است:

۱. از نظر ترمودینامیکی، واکنش شیمیایی در هر سه سیستم از نوع احتراقی خواهد بود.
۲. نتایج تجربی، وقوع واکنش احتراقی در هر سه سیستم را تأیید می‌نماید.
۳. حرارت‌دهی ماکروویوی مخلوط $2TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ سبب تولید کامپوزیت $TiB_2-TiC-MgO$ گردید.
۴. اسیدشویی توسط محلول رقیق اسید کلریدریک روشی مؤثر برای تولید کامپوزیت خالص TiB_2-TiC است.
۵. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی نشان داد که محصول اسیدشویی نشده حاوی آگلومره‌هایی بزرگ از ذرات TiB_2 ، TiC و MgO است.
۶. اندازه ذرات کامپوزیت TiB_2-TiC تولیدی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی (الف) و آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (ب) از کامپوزیت TiB_2-TiC تولیدی در این تحقیق

مورفولوژی و ریزساختار

شکل (۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از مخلوط $2TiO_2:B_2O_3:9Mg:C$ را پس از واکنش احتراقی نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، محصول شامل آگلومره‌های بزرگی است. احتمالاً دمای بالا در حین واکنش احتراقی، باعث ذوب سطحی برخی ذرات و تشکیل این آگلومره‌ها شده است [17]. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول تولیدی پس از فرآیند اسیدشویی در شکل (۷-الف) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه ذرات به طرز قابل توجهی کاهش یافته و ابعاد ذرات کامپوزیت تولیدی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر قرار دارد. تولید این ذرات زیر میکرونی (submicron) از آگلومره‌های بسیار بزرگ (شکل ۶) می‌تواند به انحلال مرزدانه‌ای و جدایش ذرات از هم در حین فرآیند اسیدشویی نسبت داده شود [18,19]. شکل (۷-ب) نتیجه آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه اسیدشویی شده را نشان می‌دهد. پیک‌های سیلیسیوم، اکسیژن و طلا مربوط به لام

مراجع

1. Zou B., Shen P., Gao Z., Jiang Q., "Combustion synthesis of TiC_x-TiB_2 composites with hypoeutectic, eutectic and hypereutectic microstructures", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 2275-2279, (2008).
2. Aminikia B., "Investigation of the pre-milling effect on synthesis of nanocrystalline TiB_2-TiC composite prepared by SHS method", *Powder Technology*, Vol. 232, pp. 78-86, (2012).
3. Vallauri D., Atias Adrian I.C., Chrysanthou A., " $TiC-TiB_2$ composites: A review of phase relationships, processing and properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1697-1713, (2008).
4. Huang X., Zhang L., Zhao Z., Yin C., "Microstructure transformation and mechanical properties of $TiC-TiB_2$ ceramics prepared by combustion synthesis in high gravity field", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 553, pp. 105-111, (2012).
5. Huang X., Zhao Z., Zhang L., Wu J., "The effects of ultra-high-gravity field on phase transformation and microstructure evolution of the $TiC-TiB_2$ ceramic fabricated by combustion synthesis", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 43, pp.1-6, (2014).
6. Wang D., Wang H., Sun Sh., Zhu X., Tu G., "Fabrication and characterization of TiB_2/TiC composites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 45, pp. 95-101, (2014).
7. Liu G., Li J., Chen K., "Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 39, pp. 90-102, (2013).
8. Sangshetti R.M., Hiremath V.A., Jali V.M., "Combustion synthesis and structural characterization of Li-Ti mixed nanoferrites", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 34, pp. 1027-1031, (2011).
9. Novikov N.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., "Combustion processes in chemical technology and metallurgy", Ed. Merzhanov, A.G., Chernogolovka, (1975).
10. Moore J.J., Feng H.J., "Combustion synthesis of advanced materials: Part I. reaction parameters", *Progress in Materials Science*, Vol. 39, pp. 243-273, (1995).
11. Jones D.A., Lelyveld T.P., Mavrofidis S.D., Kingman S.W., Miles N.J., "Microwave heating applications in environmental engineering-a review", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 34, pp. 75-90, (2002).
۱۲. شیخ شتاب بافقی م.، سکاکی م.، کریم زاده بهنامی ا.، حمیدی م.، "سنتز احتراقی خود پیش‌رونده کاربید سیلیسیوم در سیستم SiO_2-Mg-C توسط گرمایش مایکروویوی"، علم و مهندسی سرامیک، ص. ۹-۱، (۱۳۹۲).
۱۳. امینی کیا ب.، طیبی فرد س.ع.، یوزباشی ا.ع.، "سنتز ترکیب کامپوزیتی TiB_2-TiC به روش MACS"، پنجمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گری ایران، (۱۳۹۰).
14. www.FactSage.com.
15. Lee J.H., Seo D.H., Won C.W., Borovinskaya I.P., Vershinnikov V.I., "Combustion characteristics of WO_3/Zn reaction system in SHS process", *Journal of Materials Science*, Vol. 36, pp. 5311-5314, (2001).

۱۶. قنبری ع.، "سنتز پودر نانو ساختار دی بورید تیتانیوم توسط حرارت دهی ماکروویوی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه ملایر (۱۳۹۲).
17. Sakaki M., Karimzadeh Behnami A., Bafghi M.Sh., "An investigation of the fabrication of tungsten carbide–alumina composite powder from WO_3 , Al and C reactants through microwave-assisted SHS process", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 44, pp. 142-147, (2014).
18. Aruna S.T., Mukasyan A.S., "Combustion synthesis and nanomaterials", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 12, pp. 44-50, (2008).
19. Borovinskaya I.P., Ignat T.I., Vershinnikov V.I., Khurtina G.G., Sachkova N.V., "Preparation of ultrafine boron nitride powders by self-propagating high-temperature synthesis", *Inorganic Materials*, Vol. 39, pp. 588-93, (2003)

بررسی رفتار شکست نمونه های کامپوزیتی زمینه آمورف حجمی $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_x$ با تقویت کننده سیم تنگستن، حین آزمون فشار تک محوری*

مرتضی محمودان^(۱) رضا غلامی پور^(۲) شمس الدین میردامادی^(۳) سعید ناطق^(۴)

چکیده

کامپوزیت های $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_x$ ($x=0, 2$) به روش فلزخورانی در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه تولید شدند. خواص ساختاری و مکانیکی کامپوزیت های تولید شده با این روش، به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روشی و آزمون فشار تک محوری مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس نتایج حاصل از خواص مکانیکی و ریزساختاری، در نمونه $X=2$ ، سطح شکست عمدتاً از نوع سطح شکست رگه ای بوده و با افزایش میزان چگالی ساختارهای رگه ای، شکل پذیری پلاستیک نیز به ۲۸ درصد افزایش یافت. همچنین در نمونه بدون افزودنی نیوبیم، فازهای بین فلزی ثانویه (W_5Zr_3 و W_2Zr) (که خود از محل های جوانه زنی ترک هستند) به عنوان مکان های تمرکز تنش عمل کرده و سطح شکست در این نمونه کامپوزیتی عمدتاً از نوع مسطح بوده و با تبدیل سریع باندهای برشی به ترک، شکل پذیری پلاستیک کامپوزیت کاهش یافت.

واژه های کلیدی کامپوزیت، شیشه فاز حجمی، نیوبیم، سطح شکست

Investigation of Failure Behavior of $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_x$ Composites during Compression Test

M. Mahmoodan R. Gholamipour Sh. Mirdamadi S. Nategh

Abstract

$(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_x$ ($x=0, 2$) bulk metallic glass matrix/tungsten wire composites were fabricated by infiltration process at 950 °C and 15 minute processing time. Structural studies and mechanical behaviors of the materials were investigated by scanning electron microscopy and compressive tests, respectively. Based on the results, the fracture surface in the composite sample with $X=2$ was vein like pattern and with increase of the vein's intensity in the matrix, the ductility reached 28%. In the niobium-free composite sample the secondary intermetallic phases of (W_2Zr , W_5Zr_3) (as the crack nucleation sites) act as the stress concentration sites and the fracture surface changed to smooth mode. In addition, the composite ductility was reduced because of the rapid convection of shear bands to cracks.

Keywords Composite, Bulk Metallic Glass, Niobium, Fracture Surface

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۵/۲۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۷/۲۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکتری دانشکده مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران.

Email: rgholamipour@gmail.com

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران.

(۳) استاد دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران.

(۴) استاد دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران.

مقدمه

شیشه فلزات حجمی علی رغم داشتن استحکام و سختی بالا، به علت تشکیل باند های برشی موضعی در حین فشار و کشش دارای کرنش پلاستیک محدودی بوده و تردند، لذا به آسانی دچار شکست ناگهانی می شوند [1-5]. به منظور غلبه بر این مشکل و افزایش شکل پذیری پلاستیک در مواد مهندسی مذکور، از ذرات و الیافی مانند تانتالیوم و تنگستن به عنوان تقویت کننده استفاده کرده، اقدام به تولید کامپوزیتهای درجا و غیر درجا می کنند تا بدین وسیله با تولید باندهای برشی چند تایی سبب افزایش کرنش پلاستیک و نهایتاً افزایش شکل پذیری پلاستیک شوند [6-8,32,33]. در میان کامپوزیتهای زمینه شیشه فلز حجمی، کامپوزیتهای زمینه شیشه فلز حجمی پایه زیرکونیم به دلیل داشتن خواص مکانیکی مطلوب مانند استحکام و سختی بالا مورد توجه قرار گرفته اند [9-15,26]. در حین عملیات فلزخورانی جهت تولید کامپوزیتهای زمینه شیشه فلز حجمی پایه زیرکونیم با تقویت کننده تنگستن، به دلیل افزایش میزان حل شدن جزئی زیرکونیم و سایر عناصر موجود در زمینه کامپوزیت با تنگستن با افزایش دما، ترکیب شیمیایی زمینه به خصوص در نواحی لایه های واکنشی، از ترکیب اولیه فراتر رفته و این عامل سبب تشکیل برخی جوانه های فازهای بین فلزی ثانویه می گردند که به تدریج این جوانه ها مستقیماً در داخل زمینه رشد یافته و به این ترتیب فازهای بین فلزی ثانویه در فصل مشترک کامپوزیت تشکیل می شوند. گزارش شده است که برخی از عناصر مانند نیوبیم و تانتالیوم تا حد زیادی از تشکیل فازهای مذکور جلوگیری می کنند و از طریق مکانیزمهای متفاوت سبب بهبود خواص ساختاری و مکانیکی کامپوزیتهای تولید شده زمینه آمورف حجمی زیرکونیم با تقویت کننده ذرات و الیاف (کامپوزیتهای تولید شده به روش درجا و غیر درجا) می گردند [16-18] و [29-31]. شیشه فلزات در دمای کم و نرخ کرنش بالا به صورت غیر یکنواخت تغییر شکل می یابند. بدین

ترتیب که در دمای اتاق عمدتاً تغییر شکل غیر یکنواخت است و علت آن جوانه زنی و گسترش نوارهای برشی است. به طور کلی جریان پلاستیک شیشه فلزات حجمی به طور موضعی و در نتیجه بالا رفتن دما در داخل باندهای برشی اتفاق می افتد. بدین معنی که درحین آزمون فشار، کرنش زیادی در نوارهای برشی متمرکز می شود که وقتی نمونه می شکند، آزاد شده و منجر به افزایش قابل ملاحظه ی دما در داخل باندهای برشی می شود. این افزایش دما به حدی بالاست که می تواند منجر به نرم شدن موضعی یا ذوب شود که حاصل آن الگوی شکست رگه ای در شیشه فلزات حجمی است [12,25,27,34]. سطوح شکست کامپوزیت های زمینه شیشه فلز حجمی به علت حضور فازهای بین فلزی ثانویه متفاوت و پیچیده تر است. بسته به کسر حجمی فازهای بین فلزی ثانویه، معمولاً شکل پذیری پلاستیک تا سطح مشخصی افزایش می یابد و با افزایش بیشتر کسر حجمی فاز بلوری شروع به کاهش می کند. به علاوه، با افزایش کسر حجمی فازهای بین فلزی ثانویه، کسر حجمی و اندازه ساختار رگه ای کاهش می یابد [25]. در برخی مواد، در حین تغییر شکل پلاستیک به واسطه اعمال فشار تک محوری، الگوی شکست رگه ای همراه با الگوی رودخانه ای و مناطقی مسطح نیز مشاهده شده است. علت تشکیل الگوی رودخانه ای تنشهای نرمالی هستند که به صورت موضعی بر صفحه ی برش عمل می کنند [19-21,25]. در این تحقیق، رفتار شکست نمونه های کامپوزیتی $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=0,2)}$ تحت آزمون فشار تک محوری مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

جهت تولید آلیاژ $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=0,2)}$ از روش ذوب مجدد قوس الکتریک (Vacuum arc remelting) تحت خلاء استفاده شد. برای این منظور محفظه ذوب، تحت خلاء بالا (10^{-5} میلی بار) و با

گاز آرگون بسیار خالص (۹۹/۹۹۹۹٪) شستشو گردید. عملیات ذوب سه مرتبه تکرار شد تا مذابی همگن تولید گردد. سپس شیشه فلز حجمی به روش ریخته گری مکشی به قطر ۴ میلی متر تولید گردید. سیمهای تنگستن به قطر ۱ میلی متر و به طول ۵۰ میلی متر پس از برش و شستشو در الکل اتانول و استون در حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه، به صورت منظم در قالب فولادی قرار داده شدند. درصد حجمی سیمهای تنگستن ۷۰ درصد بود. جهت تهیه نمونه های کامپوزیتی، عملیات حرارتی فلزخورانی در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه تحت فشار گاز آرگون ۳/۵ bar انجام شد. سپس نمونه ها در آب به سرعت سرد شدند و بدین ترتیب کامپوزیت فوق تهیه شد. از آزمون فشار تک محوری جهت بررسی خواص مکانیکی نمونه های کامپوزیتی استفاده شد. جهت انجام این آزمون از دستگاه (SANTAM) مدل (STM 250) استفاده شد. آماده سازی نمونه ها (به قطر ۴ و طول ۸ میلی متر) پس از برش دقیق آنها توسط دستگاه میکروکاتر و صاف کردن سطح نمونه ها توسط سمباده انجام گرفت. نرخ کرنش اعمالی 10^{-4} بر ثانیه در نظر گرفته شد. جهت بررسی ریز ساختار کامپوزیت ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (VEGA TESCAN) استفاده شد.

نتایج و بحث

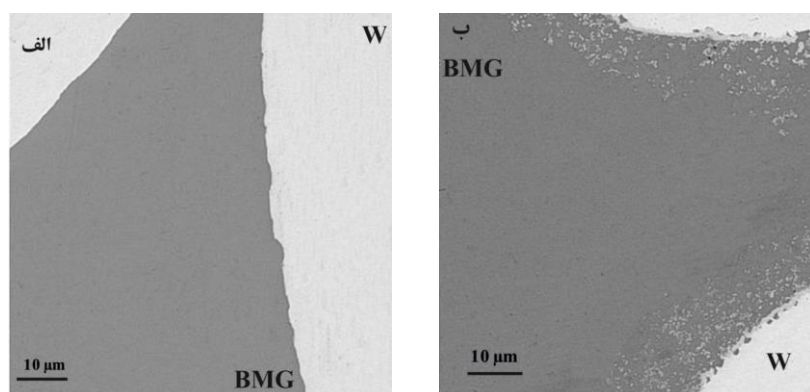
در شکل (۱) تصاویر ریزساختاری حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در حالت الکترون برگشتی از نمونه های کامپوزیتی $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100}$ W/xNb (x= 0, 2) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۱) مشاهده می شود که در نمونه بدون افزودنی نیوبیم، فازهای بین فلزی ثانویه در اطراف فصل مشترک کامپوزیت تشکیل شده اند در صورتی که در فصل مشترک نمونه حاوی دو درصد اتمی نیوبیم وجود فازهای بین فلزی ثانویه مشاهده نمی شود. با کاهش میزان تنگستن در لایه واکنشی با افزایش

دما، عناصری مانند (Ni, Cu, Al, Zr) در خلال فرآیند فلز خورانی به درون سیم های تنگستن نفوذ پیدا کرده و لایه های به نسبت ضخیمی را ایجاد می نمایند که دلیل آن بالا بودن نسبی ثوابت نفوذ آنها به موازات نفوذ به عکس تنگستن از سیم های تقویت کننده است. با کاهش میزان تنگستن از یک حد مشخص در لایه واکنشی و تحت تاثیر شرایط تخریب دمایی، استحکام مرز دانه های تنگستن برای نگه داشتن انسجام دانه ها، کافی نخواهد بود که این عامل باعث شکل گیری ذرات غنی از تنگستن شده و این ذرات با افزایش دما و زمان فلزخورانی، به تدریج از رشته ها فاصله می گیرند. متعاقبا مقادیر زیرکونیم و سایر عناصر، به عکس در لایه های واکنشی با افزایش دما افزایش یافته و از این رو ترکیب شیمیایی زمینه کامپوزیت به خصوص در نواحی لایه های واکنشی از ترکیب اولیه فراتر رفته که سبب تشکیل برخی جوانه های فازهای بین فلزی ثانویه می گردند که به تدریج این جوانه ها مستقیما در داخل زمینه رشد یافته و ترکیبات و فازهای بین فلزی ثانویه را ایجاد خواهند نمود. Wang و همکارانش [22] در بررسی خواص ساختاری کامپوزیتهای زمینه آمورف حجمی پایه زیرکونیم با تقویت کننده سیم تنگستن، نشان دادند که ضریب نفوذ زیرکونیم در زمینه با افزودن نیوبیم به زمینه کاهش می یابد در نتیجه باعث می شود واکنش های متالورژیکی در فصل مشترک کاهش یابد. به نظر می رسد که مکانیزم اصلی تشکیل واکنشهای فصل مشترک، مبتنی بر انحلال رسوب موثر باشد. بدین نحو که تقویت کننده جامد در مذاب زمینه حل شده و لایه ای فوق اشباع را در نزدیک خود در حین فرآیند ریخته گری تشکیل می دهد و سپس رسوبات واکنش های فصل مشترکی، در خلال سرمایش در زمینه تشکیل می شوند. با توجه به دیاگرام فازي W-Zr حداکثر حد حلالیت تنگستن در مذاب زیرکونیم حدود ۸ درصد اتمی است. بررسی های دقیق نشان دادند که واکنش فصل مشترکی ذکر شده در کامپوزیت زمینه شیشه فلز حجمی $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})$ در واقع یک

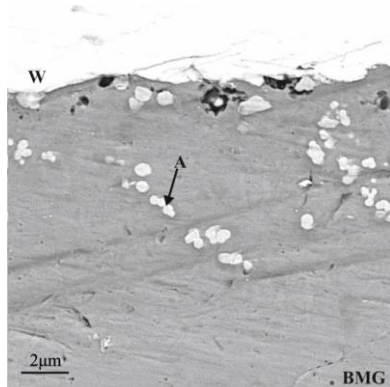
برگشتی از نمونه کامپوزیتی $X=0$ نشان داده شده است. همچنین در جدول (۱) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) فاز موجود (A) در نزدیکی فصل مشترک نمونه کامپوزیتی فوق آورده شده است.

واکنش پریتکتیک میان زیرکونیم مذاب در زمینه و رشته های تقویت کننده جامد تنگستن در حین فرآیند فلزخورانی خواهد بود [22-25].

در شکل (۲) تصویر ریزساختاری حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در حالت الکترون



شکل ۱ تصاویر ریزساختاری حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در حالت الکترون برگشتی $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_x$ ($x=0, 2$) از نمونه های کامپوزیتی الف ($X=2$) و ب ($X=0$)



شکل ۲ تصویر ریزساختاری حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در حالت الکترون برگشتی نمونه $X=0$

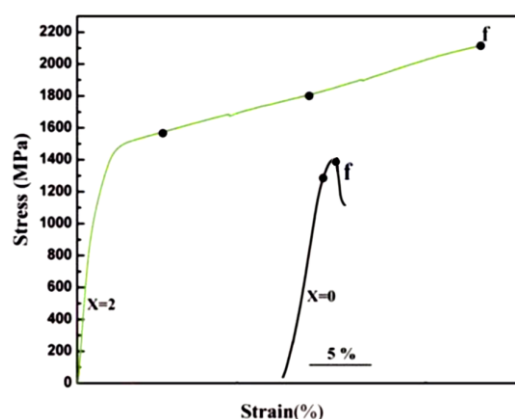
جدول ۱ آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس فاز موجود (A) در فصل مشترک نمونه $X=0$

Spectra: 5-ZONE A				
Element	Series	unn. C [wt. -%]	Norm. C [wt. -%]	Atom. C [wt. -%]
Aluminium	K series	4.08	4.89	16.41
Nickel	K series	1.72	2.06	3.17
Copper	K series	9.13	10.93	15.57
Tungsten	L series	40.80	48.58	48.47
Zirconium	L series			16.38
Total: 83.5 %				

بدون افزودنی نیوبیم به ۲۸ درصد در نمونه حاوی افزودنی نیوبیم افزایش یافته است. دلیل این موضوع را می توان با توجه به مشاهدات ریزساختاری (اشکال ۱ و ۲) به وجود فازهای بین فلزی ثانویه در نزدیکی فصل مشترک نمونه بدون افزودنی نیوبیم نسبت داد. فازهای مذکور محل های مناسبی جهت جوانه زنی و رشد ترک و در نهایت کاهش شکل پذیری پلاستیک کامپوزیت محسوب می گردند.

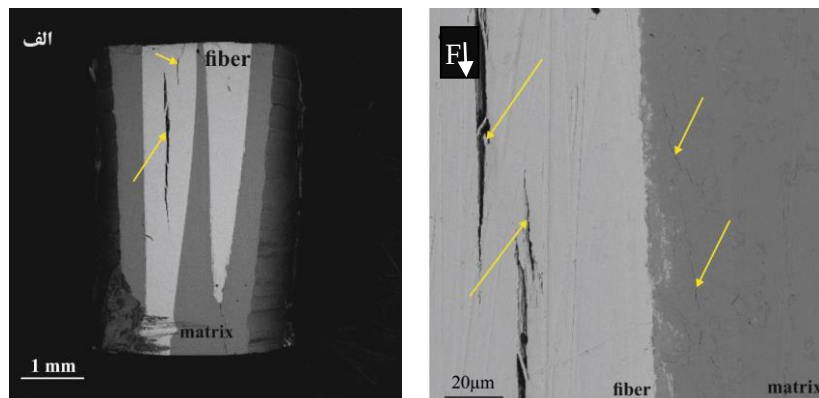
در اغلب نمونه های کامپوزیتی بالای ۶۰ درصد حجمی تقویت کننده که تحت آزمایش فشار تک محوری قرار می گیرند زمینه و تقویت کننده در ناحیه الاستیک هر دو به صورت الاستیک تغییر شکل می دهند. در حین تغییر شکل پلاستیک، زمینه تحت تنش شعاعی کششی قرار می گیرد و جوانه زنی ترک از زمینه آغاز می شود. به علت وجود تنش های کششی در زمینه، ترکها در زمینه گسترش پیدا کرده و از فصل مشترک عبور می کنند و به سیم های تنگستن (تقویت کننده) می رسند. در این مرحله ابتدا سیم هایی که در سطح خارجی کامپوزیت قرار دارند تحت تنش های فشاری قرار می گیرند. بعد از خم شدن (بشکه ای شدن) سیم های خارجی، زمینه فشرده شده و تنش آزاد شده از این طریق سبب کاهش استحکام سیم های تنگستن اطراف می شود. از طرفی سیم های مرکزی که تحت حمایت کامل از زمینه آمورف حجمی اطرافشان قرار دارند، به تنش های بالاتری جهت خم شدن نیاز دارند [3,23,27]. تنش مذکور، سبب افزایش چگالی نابجایی ها در سیم های تنگستن مرکزی شده و در نهایت سبب ایجاد کارسختی در کامپوزیت می گردد (شکل ۳). در اشکال (۴) و (۵) تصاویر ریز ساختاری حاصل از نمونه های کامپوزیتی $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x=0, 2$) در نقطه شکست (نقطه f در نمودار تنش-کرنش در شکل ۳) نشان داده شده است.

با توجه به نتایج حاصل از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (که در این مقاله آورده نشده است [23])، و با توجه به غلظت عناصر تنگستن و زیرکونیوم موجود در جدول (۱) و همچنین با تشکیل فاز پایدار (W_2Zr) و فاز شبه پایدار (W_5Zr) در نمودار دو تایی (W-Zr) [24] به احتمال زیاد، ذرات سفید رنگ موجود در زمینه و فصل مشترک نمونه کامپوزیتی $X=0$ که در شکل (۲) نشان داده شده است، بیانگر وجود فازهای بین فلزی ثانویه (W_2Zr) می باشند.

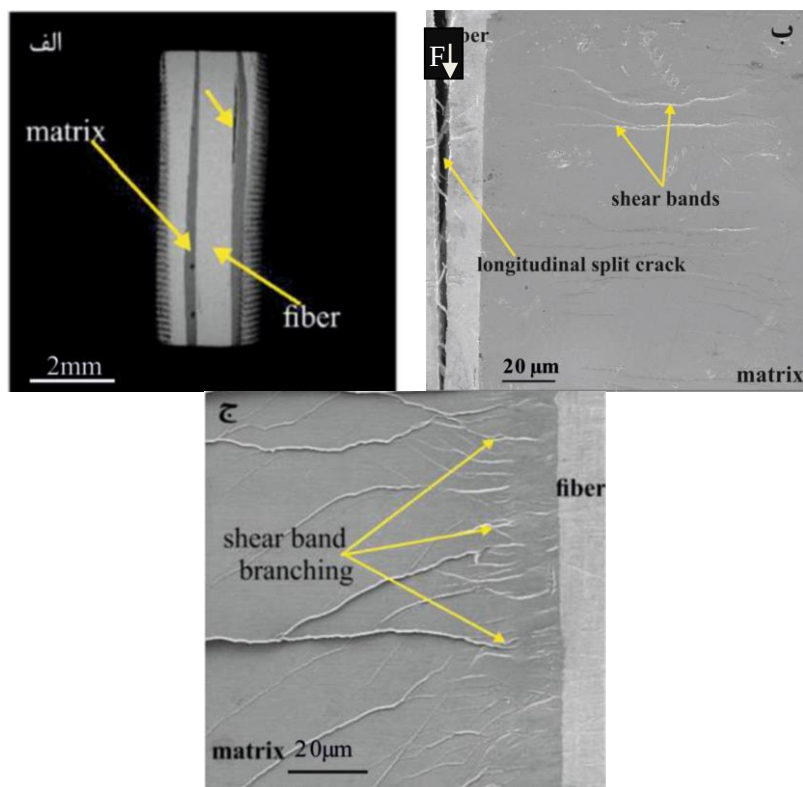


شکل ۳ نمودار تنش-کرنش مهندسی کامپوزیت های $\text{W}/(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x=0, 2$) (نقطه f بیانگر نقطه شکست کامپوزیت است)

در شکل (۳) به وسیله نمودار تنش-کرنش مهندسی، رفتار مکانیکی کامپوزیت های $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x=0, 2$) نشان داده شده است. با توجه به شکل مذکور می توان به اختلاف فاحش بین مقادیر استحکام فشاری و شکل پذیری پلاستیک حاصل از آزمون فشار تک محوری در نمونه های کامپوزیتی پی برد. به عبارت دیگر شکل پذیری پلاستیک و استحکام فشاری نمونه کامپوزیتی بدون افزودنی نیوبیم نسبت به نمونه حاوی افزودنی نیوبیم کاهش چشمگیری یافته است. با توجه به شکل (۳) شکل پذیری پلاستیک از ۳ درصد در نمونه



شکل ۴ تصاویر ریز ساختاری حاصل از نمونه کامپوزیتی $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb(x=0)$ در نقطه شکست (نقطه f در نمودار تنش-کرنش در شکل ۳)



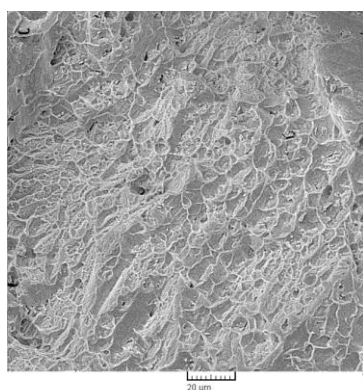
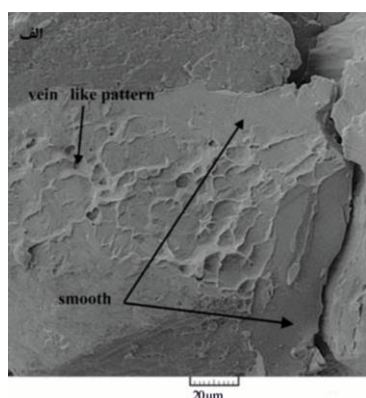
شکل ۵ تصاویر ریز ساختاری حاصل از نمونه های کامپوزیتی $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb(x=2)$ (الف و ب) در نقطه شکست (نقطه f در نمودار تنش-کرنش در شکل ۳) و ج) نحوه انتشار و شاخه ای شدن باندهای برشی حین تغییر شکل پلاستیک.

کننده کامپوزیت)، ایجاد شده است. با این تفاوت که در نمونه حاوی عنصر دیرگداز نیوبیم، باندهای برشی مشاهده می شوند که در حال تبدیل شدن به ترک هستند. ولی در نمونه بدون افزودنی نیوبیم این باندهای برشی مشاهده نمی شوند (اشکال ۴-ب و ۵-ب). هنگامی که نمونه های کامپوزیتی تحت نیروی محوری فشاری قرار

با مقایسه رفتار مکانیکی و ریز ساختاری نمونه های کامپوزیتی حاوی و بدون افزودنی عنصر دیرگداز نیوبیم در حین انجام آزمایش فشار تک محوری در مرحله شکست، می توان دریافت در هر دو نمونه کامپوزیتی، پس از بارگذاری نمونه ها تا مرحله شکست کامپوزیت، یک ترک طولی عمیق در سیم تنگستن (به عنوان تقویت

تشکیل شده و در ادامه با برخورد به سیم تنگستن شاخه ای شده و در زمینه کامپوزیت گسترش می یابد (شکل ۵-ج) و در نقطه شکست باندهای برشی به ترک تبدیل می شوند و در نهایت یک شکاف طولی عمیق در سیم بوجود می آید (شکل ۵-ب).

در شکل (۶) تصاویر ریز ساختاری حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه-های کامپوزیتی نشان داده شده است.



شکل ۶ تصاویر ریزساختاری حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در حالت الکترون برگشتی از سطح شکست نمونه های (الف) $X=0$ و (ب) $X=2$.

با توجه به تصاویر میکروسکوپی حاصل از سطح شکست نمونه های کامپوزیتی می توان دریافت که میزان چگالی رگه ها در زمینه نمونه کامپوزیتی $X=0$ نسبت به نمونه های کامپوزیتی حاوی افزودنی نیوبیم کاهش یافته است. میزان چگالی ساختارهای رگه ای موجود در زمینه در نمونه های کامپوزیتی با زمینه آمورف حجمی زیرکونیوم که شکل پذیری پلاستیک بالاتری دارند،

می گیرند سیمهای تنگستن که در ناحیه خارجی زمینه قرار گرفته اند نسبت به آنهایی که در مرکز قرار گرفته اند تحت اعمال نیروی فشاری بیشتری قرار می گیرند لذا تحت این نیروی فشاری، خم شده و یک تنش عرضی کششی در وسط سیم تنگستن بوجود می آید. گزارش شده است که استحکام مرز دانه های تنگستن از تنش کششی حاصل از خم شدن سیم تنگستن به مراتب پایینتر بوده و نهایتاً این عامل سبب بوجود آمدن یک ترک طولی عمیق در سیم تنگستن می گردد [27,28].

در نمونه کامپوزیتی بدون افزودنی نیوبیم، ایجاد ترک در زمینه در همان مراحل اولیه تغییر شکل پلاستیک و گسترش آن به سمت فصل مشترک و در نهایت به داخل سیم تنگستن که به ایجاد ترک طولی عمیق در سیم تنگستن می انجامد، تعیین کننده رفتار مکانیکی نمونه کامپوزیتی بدون افزودنی نیوبیم می باشد. اما در هر حال در کامپوزیت های زمینه آمورف حجمی (حاوی و بدون افزودنی نیوبیم) باندهای برشی بعد از نقطه تسلیم ایجاد شده و تا مرحله شکست که به ترک تبدیل می شوند در زمینه گسترش می یابند. با این تفاوت که در نمونه بدون افزودنی نیوبیم، فازهای بین فلزی ثانویه (W_2Zr و W_5Zr_3) که خود از محلهای جوانه زنی ترک هستند، به عنوان مکانهای تمرکز تنش عمل کرده و سبب تبدیل سریع باندهای برشی به ترک می شوند. به عبارت دیگر باندهای برشی فرصت اشاعه و شاخه ای شدن را پیدا نمی کنند. به همین علت با کاهش اشاعه باند برشی و به دنبال آن عدم انتشار در زمینه آمورف حجمی، کاهش شکل پذیری پلاستیک در نمونه های بدون افزودنی نیوبیم نسبت به نمونه های حاوی افزودنی نیوبیم مشاهده می شود. لذا این موضوع می تواند دلیل اصلی تفاوت قابل ملاحظه میزان شکل پذیری پلاستیک نمونه حاوی افزودنی نیوبیم و نمونه بدون افزودنی نیوبیم می باشد.

در حالی که در نمونه حاوی افزودنی نیوبیم، به علت عدم تشکیل فازهای بین فلزی ثانویه، باندهای برشی تعیین کننده رفتار مکانیکی کامپوزیت می باشند. به نحوی که بعد از نقطه تسلیم، باندهای برشی اولیه

۲. در نمونه بدون افزودنی نیوبیم، فازهای بین فلزی ثانویه به عنوان مکان های تمرکز تنش عمل کرده و به این ترتیب باندهای برشی فرصت اشاعه در زمینه و شاخه ای شدن را پیدا نکرده و با تبدیل سریع به ترک، شکل پذیری پلاستیک کامپوزیت کاهش می یابد.

۳. افزودن دو درصد اتمی نیوبیم به زمینه آمورف، نقش مهمی در تعیین نوع شکست نمونه های کامپوزیتی حین آزمون فشار تک محوری ایفا می کند. به طوری که سطح شکست کامپوزیت به تدریج از مدل رگه ای در نمونه حاوی نیوبیم به مدل مسطح در نمونه بدون افزودنی نیوبیم تغییر می یابد.

نسبت به نمونه های کامپوزیتی با شکل پذیری پلاستیک پایتتر، بیشتر است [25]. بنابراین با توجه به توضیحات فوق و مقایسه آن با چگالی ساختار رگه ای در نمونه های حاوی و بدون افزودنی نیوبیم، می توان دریافت که در نمونه کامپوزیتی حاوی نیوبیم حین آزمون فشار تک محوری، به علت گسترش و انتشار بیشتر باندهای برشی، احتمال ذوب موضعی در داخل باندهای برشی و نرم شدن برشی (Shear softening) بیشتر از نمونه بدون افزودنی است که معدود باندهای برشی در آن به علت وجود فازهای بین فلزی ثانویه به ترک تبدیل می شوند.

نتیجه گیری

۱. با افزودن دو درصد اتمی نیوبیم به زمینه کامپوزیت، شکل پذیری پلاستیک از ۳٪ به ۲۸٪ افزایش می یابد.

مراجع

1. Deng S.T., Diao H., Chen Y.L., Yan C., Zhang H.F., Wang A.M., Hu Z.Q., "Metallic glass fiber-reinforced Zr-based bulk metallic glass", *Scripta Materialia*, Vol. 64, No. 1, pp. 85-88, (2011).
2. Xidong H., Jialing Y., Meiling W., Wei D., Guoliang C., "Wetting angle and infiltration velocity of Zr base bulk metallic glass composite", *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 931-935, (2006).
3. Dargoi D., Clausen B., Bourke M.A., "Investigation of thermal residual stress in tungsten-fiber/bulk metallic glass matrix composite", *Scripta Materialia*, Vol. 45, pp. 245-252, (2001).
4. Abdeljawad F., Fontus M., Haataja M., "Ductility of bulk metallic composites: microstructural effects", *Applied Physics Letters*, Vol. 98, pp. 031909, (2011).
5. Conner R.D., Dandliker R.B., Scruggs V., Johnson W.L., "Dynamic deformation behavior of tungsten fiber/metallic-glass matrix composites", *International Journal of Impact Engineering*, Vol. 24, pp. 435-444, (2000).
6. Li H., Li K., "Micromechanical modeling of tungsten-based bulk metallic glass matrix composites", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 429, pp. 115-123, (2006).
7. Qiao J., Zhang Y., "Effect of Nb content on the microstructures and mechanical properties of Zr-Ti-Cu-Be-Nb glass-forming alloys", *Intermetallics*, Vol. 19, pp. 149-153, (2011).
8. Zhang B.Y., Chen X.H., Wang S.S., Lin D.Y., Hui X.D., "High Strength Tungsten Wire Reinforced Zr-Based Bulk Metallic Matrix Composites Prepared By Continuous Infiltration Process", *Materials Letters*, Vol. 93, pp. 210-214, (2013).
9. Choi H., Lee S.Y., Conner R.D., "Mechanical Behavior of Mo and Ta Wire Reinforced Bulk Metallic

- Glass Composites", *Scripta Materialia*, Vol. 58, No. 9, pp. 763-66, (2008).
10. Sun G.Y, Chen G., "Comparison of Microstructures and Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glass Composites with Dendritic and Spherical Bcc Phase Precipitates", *Intermetallics*, Vol. 15, pp. 632-34, (2007).
 11. Wang G., Chen D.M., Shen J., Stanchurski Z.H., Qin Q.H, Sun J.F, Zhou B.D., "Deformation Behavior of A Tungsten-Wire/Bulk Metallic Glass Matrix Composite In A Wide Strain Rate Range", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352, pp. 3872-78, (2006).
 12. Singh D., Mandal R.K., "Nanoindentation Characteristics of $Zr_{69.5}Al_{7.5}Ga_xCu_{12}Ni_{11}$ Glass and Their Nanocomposites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 8657-63, (2011).
 13. Khademian N., Gholamipour R., "Fabrication and Mechanical Properties of a Tungsten Wire Reinforced Cu-Zr-Al Bulk Metallic Glass Composite", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 52, pp. 3079-84, (2010).
 14. Qiu K.Q., Wang A.M., Zhang H.F, Deing B.Z., Hu Z.Q., "Mechanical Properties of Tungsten Fiber Reinforced Zr Bulk Metallic Glass Matrix Composite", *Intermetallics*, Vol. 10, pp. 1283-88, (2002).
 15. Zhang Q.S, Zhang H.F., Ding B.Z., Hu Z.Q., "Compressive Fracture of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ Bulk Amorphous Alloy at High Temperature", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 360, pp. 280-284, (2003).
 16. Wang M.L., Chen G.L., Hui X., Zhang Y., Bai Z.Y., "Optimized Interface and Mechanical Properties of W Fiber/Zr-Based Bulk Metallic Glass Composites by Minor Nb Addition", *Intermetallics*, Vol. 15, No. 10, pp. 1309-15, (2007).
 17. Zhang H., Li H., Wang A.M., "Synthesis and Characteristics of 80 Vol. % Tungsten (W) Fiber/Zr Based Metallic Glass Composite", *Intermetallics*, Vol. 17, pp. 1070-77, (2009).
 18. Wei M., Hong K., Chen C., Jin L., Rui H., Li X., Lian Z., Heng F., "Interfacial Characteristics and Dynamic Mechanical Properties of Wf/Zr-Based Metallic Glass Matrix Composites", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 18, pp. 77-81, (2013).
 19. He G., Zhang Z.F., Loser Eckert W.J., Schults L., "Differences in compressive and tensile fracture mechanisms of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ bulk metallic glass", *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 2383-2395, (2003).
 20. Lee M.L., Li Y., Schuh C.A., "Effect of a controlled volume fraction of dendritic phases on tensile and compressive ductility in La-based metallic glass matrix composites", *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 4121-4131, (2000).
 21. Kusy M., Kuhn U., Gebert A., "Fracture surface morphology of compressed bulk metallic glass-matrix composites and bulk metallic glass", *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 982-986, (2006).
 22. Meiling W., Midong H., Guoliang C., "Influence of Nb on the Interface Structure of Tungsten Fiber Reinforced Zr-based Bulk Metallic Glass Composites", *Materials Science Forum*, Vol. 475-479, pp. 3389-3392, (2005).
 23. Mahmoodan M., Gholamipour R., Mirdamadi Sh., Nategh S., "Effect of Nb content on mechanical

- behavior and structural properties of W/ (Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅)_{100-x}Nb_x composite", submitted to Metallurgical and Materials Transactions A.
24. Miedemax A.R., Boerxx F.R., Boom R., "Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys", *Calphad*, Vol. 1, pp. 341-359, (1977).
 25. Khademian N., Gholamipour R., "Study on microstructure and fracture behavior of tungsten wire reinforced Cu-based and Zr-based bulk metallic glass matrix composites", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 365, pp. 75-84, (2013).
 26. Zhang Z.F., Wu F.F., Gao W., Tan J., Wan, Z.G., "Wavy cleavage fracture of bulk metallic glass", *Applied Physics Letters*, Vol. 89, pp. 251917-1-251917-3, (2006).
 27. Zhang H., Zhang Z.F., Wang Z.G., "Effect of Tungsten Fiber on Failure Mode of Zr Based Bulk Metallic Glassy Composite", *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol. 37, pp. 2459-69, (2006).
 28. Chen J.H., Chen Y., Jiang M.Q., Chen X.W., Zhang H.F., Dai L.H., "On the compressive failure of tungsten fiber reinforced Zr-based bulk metallic glass composite", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 69-70, pp. 428-441, (2015).
 29. Ma G.F., Ye H., Zhang H.L., He C.L., Sun L.N., Zhang H.F., Hu Z.Q., "The relation between wetting and interfacial chemistry in the Zr-Based BMGs/W system", *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 690, pp. 903-908 (2017).
 30. He G., Zhang Z.F., Loser W., Eckert J., Schultz L., "Effect of Ta on glass formation, thermal stability and mechanical properties of a Zr_{52.25}Cu_{28.5}Ni_{4.75}Al_{9.5}Ta₅ bulk metallic glass", *Acta Materialia*, Vol. 51 pp. 2383-2395, (2003).
 31. Cang F., Dongchun Q., Wilson T.W., Hahn C., Peter K. L., "As-cast Zr–Ni–Cu–Al–Nb bulk metallic glasses containing nanocrystalline particles with ductility", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 431, pp. 158-165, (2006).
 32. Zheng W.Z., Wei Z., Guoqiang X., Inoue A., "Relation between glass and quasi-crystal formation in the Zr–Nb–Cu–Ni–Al alloys upon solidification", *Applied Physics Letterers*, Vol. 97, pp. 031919-2010, (2010).
 33. Feng Q., Ping S., Tao L., Qichuan J., "Enhanced ductility in a Zr₆₅Cu₁₅Al₁₀Ni₁₀ bulk metallic glass by nanocrystallization during compression", *Material Design*, Vol. 36, pp. 168-71, (2012).
 34. Xue Y.F., Cai H.N., Wang L., Wang F.C., Zhang H.F., "Dynamic compressive deformation and failure behavior of Zr-basedmetallic glass reinforced porous tungsten composite", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 445-446, pp. 275-280, (2007).

شبیه سازی رفتار سایش فولاد ۴۱۳۰ در مقابل گلوله آلومینایی*

محمدجواد رجبلو^(۱) مهدی رفیعی^(۲) حسین مستعان^(۳)

چکیده

در تحقیق حاضر شبیه سازی فرایند سایش فولاد ۴۱۳۰، توسط نرم افزار آباکوس انجام شد. از این رو فولاد ۴۱۳۰ در سه نیروی عمودی ۱، ۳ و ۵ نیوتن به صورت آزمایش پین بر روی دیسک مورد شبیه سازی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد سایش به وجود آمده از نوع خراشان بوده و با افزایش نیروی عمودی بر روی پین، تنش تماسی در منطقه تماس پین و دیسک، عمق و پهنای سایش افزایش می یابد. همچنین نتایج به دست آمده از این شبیه سازی مطابق با نتایج آزمایشگاهی می باشد که دلالت بر قابل اعتماد بودن نتایج شبیه سازی در پیش بینی شدت سایش دارد.

واژه های کلیدی تریبولوژی، نرم افزار آباکوس، فولاد ۴۱۳۰، آزمایش پین بر روی دیسک، تنش تماسی.

Simulation of Wear Behavior of AISI 4130 Steel Against Al₂O₃ Ball

M. J. Rajabloo M. Rafiei H. Mostaan

Abstract

In this research, the simulation of wear behavior of 4130 steel has been carried out by ABAQUS software. The wear behavior of 4130 steel was simulated at three normal loads of 1, 3 and 5 N under pin-on-disk test. It was found that the predominant wear mechanism was the abrasion and with increasing normal load the contact stress between pin and disk, width and depth of wear track increase during the wear test. Also, it was concluded that the results of simulation, had a good agreement with experimental results that shows the validity of simulation to predict the wear process.

Keywords Surface Tribology, ABAQUS Software, 4130 Steel, Pin-on-Disk Test, Contact Stress.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۳/۱۵ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۷/۱۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموز خسته کارشناسی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

Email: m.rafiiei@pmt.iaun.ac.ir

(۳) استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه اراک، ایران.

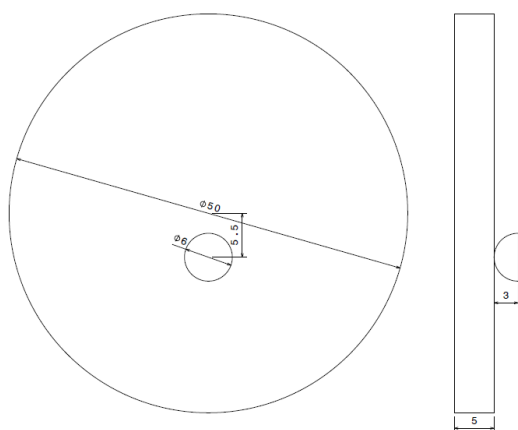
مقدمه

سایش کاهش مداوم و نامطلوب ماده از سطوح قطعات درگیر است که در نتیجه حرکت نسبی بین آن‌ها پدید می‌آید. در حالت‌های متعارف، سایش نتیجه تمرکز تنش بیش از حد در بین دو قطعه در حال تماس بوده که به واسطه نیروهای عمودی و مماسی یا اصطکاکی حاصل شده است [۱-۳]. سایش و خوردگی مراحل اولیه تخریب‌های سطحی هستند ولی در مراحل بعدی می‌توانند موجب پیدایش اصطکاک، سر و صدا، گرمای ناخواسته و تغییرات ابعادی در قطعات گردند. پدیده‌های مزبور موجب اختلال در کارایی قطعات شده و ممکن است نهایتاً به شکست فاجعه آمیز آن‌ها منجر شوند [۴-۶]. سایش بر خلاف مدول الاستیک و سختی خاصیت ذاتی ماده نیست و بستگی به مولفه‌های تریبوسیستم دارد. بنابراین پدیده سایش را باید در قالب سیستم‌های خاصی تحت عنوان تریبوسیستم‌ها بررسی نمود [۷]. سایش خراشان زمانی پدید می‌آید که سطح سخت و زبر در مقابل یک سطح نرم‌تر حرکت لغزشی داشته، در آن فرو رفته و یک سری شیارهایی را به وجود آورد [۱]. طبق نتایج به دست آمده از تحقیقات انجام گرفته در زمینه سایش خراشان، شدت و ضعف سایش خراشان بستگی به نسبت سختی ماده ساینده به سختی سطح در حال سایش دارد. تحقیقات نشان می‌دهد سطوحی در مقابل سایش خراشان مقاوم هستند که سختی بیش از نصف سختی ماده ساینده داشته باشند [۸، ۹]. فولاد ۴۱۳۰ در برابر اصطکاک و سایش و همچنین کاربرد آن در صنایع هوایی، شکل‌دهی و پرس، این فولاد را بعنوان گزینه مناسب برای انجام آزمایش‌های سایش معرفی کرده است [۱۰]. همچنین معمولاً از گلوله آلومینایی که پر مصرف‌ترین ساینده مورد استفاده می‌باشد، بعنوان ماده ساینده در مقابل دیسک، در آزمون سایش استفاده می‌شود. در میان خواص مختلف و برجسته آلومینا می‌توان به خواص مکانیکی مانند

استحکام فشاری و سختی بالای آن اشاره نمود [۱۱]. دستگاه‌های سایش پین روی دیسک، پین روی صفحه و پین روی رینگ، ابزار آزمایشگاهی هستند که به منظور ارزیابی مقاومت سایشی و رفتار اصطکاکی مواد و روان کننده‌ها به کار گرفته می‌شوند و متداول‌ترین روش‌های اندازه‌گیری سایش و اصطکاک به شمار می‌روند. در روش پین روی دیسک معمولاً یک پین به صورت نیم کره و یا مفتول به یک بازو متصل بوده و در مقابل یک صفحه دوار به صورت ثابت قرار می‌گیرد و فرایند لغزش آغاز می‌شود [۱۲، ۱۳].

واقعیت آن است که امروزه برای توسعه فناوری‌های فراوری جدید، زمان بسیار کوتاهی در اختیار بوده و منابع در دسترس بسیار محدود می‌باشند. بنابراین لازم است روش‌های سنتی با تکنیک‌های سریع‌تر و اقتصادی‌تر جایگزین شوند. مدل سازی ریاضی و شبیه‌سازی کامپیوتری با در اختیار داشتن توان محاسباتی ارزان و بسته نرم‌افزاری کاربر دوست، این امکان را فراهم می‌سازد [۱۴]. در همین راستا سایش را می‌توان توسط مقداری ساده سازی، تعریف و شبیه‌سازی نمود [۱۵]. به طور استاندارد در شبیه سازی فرایند سایش، خوردگی سطح در نظر گرفته نمی‌شود، اگر چه این روند تنها مکانیزم فعال نمی‌باشد [۱۶].

والستروم و همکاران به مقایسه شبیه‌سازی سایش پدهای نیمه فلزی و پدهای ساخته شده از آزبست در مقابل روتور از جنس چدن خاکستری پرداختند که نتیجه کار آن‌ها سایش مطلوب پدهای آزبست در مقابل چدن خاکستری نسبت به پدهای نیمه فلزی را نشان داد [۱۷]. همچنین مطالعه موفقیت‌آمیز هگادکات و همکارانش در مقایسه نتایج تجربی و شبیه‌سازی آزمون سایش پین کاربید تنگستن روی دیسک فولاد ابزار پوشش داده شده با کربن شبه الماس [۱۸] و شبیه‌سازی سایش خراشان مواد مختلف مانند فولاد کم کربن در مقابل ذرات سخت کاربید سیلیسیوم توسط تورنس [۱۹] با استفاده از همین



شکل ۱ موقعیت و ابعاد ساچمه و دیسک (بر حسب میلی‌متر)

[۲۳]

نتایج به دست آمده از این نرم‌افزار، شامل مناطق دارای تنش بین دو جسم و مناطق بدون تنش می‌باشند. ورودی برنامه گستره نیروی مقاوم سطحی در برابر سایش و مشخصات الاستیک ماده می‌باشد.

در شبیه‌سازی سایش نمونه‌های مورد نظر از نرم‌افزار آباکوس که از جمله نرم‌افزارهای قدرتمند مهندسی به کمک رایانه در زمینه تحلیل به روش اجزاء محدود است، کمک گرفته شد [۲۴].

جنس دیسک مورد سایش، فولاد ۴۱۳۰ می‌باشد که مزیت اصلی این فولاد استحکام بسیار زیاد آن است. به دلیل این مزیت می‌توان ورق نازک‌تری انتخاب کرد تا وزن قطعه کاهش یابد، بدون آن که در استحکام قطعه خللی وارد شود. برخی ویژگی‌های این فولاد در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱ برخی از خواص فیزیکی و مکانیکی فولاد ۴۱۳۰ [۲۵]

خواص مکانیکی و فیزیکی	مقدار
مدول یانگ	۲۰۵ GPa
استحکام کششی نهایی	۶۷۰ MPa
نسبت پواسون	۰/۲۹
چگالی	۷/۸ gr/cm ³

آزمون (پین روی دیسک)، نشان از کارآمدی شبیه‌سازی کامپیوتری می‌باشد.

با توجه به مطالعات مرور شده مشخص شد تحقیقات بسیار اندکی در زمینه شبیه‌سازی فرایند سایش انجام شده است و همچنین در زمینه شبیه‌سازی رفتار سایشی فولاد ۴۱۳۰ مطالعه‌ای انجام نشده است. بنابراین در تحقیق حاضر به بررسی شبیه‌سازی رفتار سایشی فولاد ۴۱۳۰ در برابر گلوله آلومینایی پرداخته شده است.

مواد و روش آزمایش

مراحل اجرای تحقیق شامل طراحی مدل Cad، شبیه‌سازی با نیروهای مختلف و اعتبارسنجی آن‌ها توسط نمونه‌های آزمایشگاهی می‌باشد. دو استاندارد مهم DIN و ASTM، آزمون سایش و اصطکاک پین روی دیسک را برای اندازه‌گیری مقدار سایش پیشنهاد داده‌اند [20,21]. استاندارد ASTM دارای مقادیر مناسب از سایش خطی یا کاهش وزن برای هر دو نوع نمونه قبل و بعد از آزمون می‌باشند. آزمایش پین روی دیسک استاندارد، برای اندازه‌گیری مقدار سایش مورد استفاده قرار می‌گیرد. در روش پین روی دیسک معمولاً یک پین به صورت نیم کره و یا مفتول به یک بازو متصل بوده و در مقابل یک صفحه دوار به صورت ثابت قرار می‌گیرد. بازوی نیرو به نحوی طراحی شده است که نه تنها نیروی اعمالی را تحمل می‌نماید بلکه انحراف آن به علت نیروی اصطکاک موجود میان پین و صفحه مقابل قابل اندازه‌گیری بوده و با کالیبراسیون صحیح می‌توان ضریب اصطکاک بین آن دو را اندازه‌گیری نمود. بر همین اساس نقشه دیسک و ساچمه رسم و آماده انجام مراحل شبیه‌سازی گردید، که در شکل (۱) مشاهده می‌گردد. در این میان از نرم‌افزار هرترزین نیز برای محاسبه تنش تماسی بین دو جسم استفاده شد [22].

گلوله مورد استفاده در آزمایش پین بر روی دیسک نیز از جنس اکسید آلومینوم یا آلومینا بود که یکی از مواد سرامیکی مهم است و دارای کاربردهای متنوعی در زمینه‌های مختلف می‌باشد. در جدول (۲) به برخی از خواص فیزیکی و مکانیکی آلومینا اشاره شده است.

جدول ۲ برخی از خواص فیزیکی و مکانیکی گلوله آلومینایی [11]

خواص مکانیکی و فیزیکی	مقدار
مدول یانگ	۳۵۰ GPa
استحکام کششی نهایی	۳۰۰ MPa
نسبت پواسون	۰/۲۱
چگالی	۳/۹ gr/cm ³

روش مورد استفاده در اعتبار سنجی این تحقیق، بازبینی تجربی می‌باشد که عبارت است از مقایسه نتایج شبیه‌سازی با نتایج تجربی و آزمایشگاهی به دست آمده، که این روش مهم‌ترین روش اعتبار سنجی یک مدل شبیه‌سازی است [26-28]. لازم به ذکر است نتایج حاصل از شبیه‌سازی با تحقیق یکی از نویسندگان این مقاله مقایسه شد که جزئیات مربوط به آزمون‌های تجربی در مرجع [۲۳] ذکر شده است و در اینجا از ذکر آن صرف‌نظر شد.

نتایج و بحث

شبیه‌سازی سایش

با استفاده از مشاهده تغییرات نیرو در کانتورهای سایش، شبیه‌سازی با سه نیروی ۱، ۳ و ۵ نیوتن انجام شد. با توجه به نرم‌افزار هرترزین، مقدار تنش تماسی بین ساچمه و دیسک برای این نیروها به ترتیب ۷۴۵، ۱۰۷۵ و ۱۲۷۵ مگاپاسکال محاسبه شد. با افزایش نیروی عمودی وارد بر ساچمه مقدار تنش تماسی نیز افزایش پیدا می‌کند. تنش تماسی به دست آمده از شبیه‌سازی‌ها در دیسک به ترتیب در شکل‌های (۲) الی (۴) ارائه شده است. همین‌طور این تنش در شکل (۵) برای ساچمه

آورده شده است.

کانتورهای شکل‌های (۲) الی (۴) با توجه به استحکام نهایی تعریف شده در نرم‌افزار، برای فولاد ۴۱۳۰، ۶۷۰ مگاپاسکال می‌باشد. یعنی دیسک با جنس فولاد ۴۱۳۰ پس از گذشتن از این مقدار تنش، دچار تغییر شکل پلاستیک و سایش می‌شود.

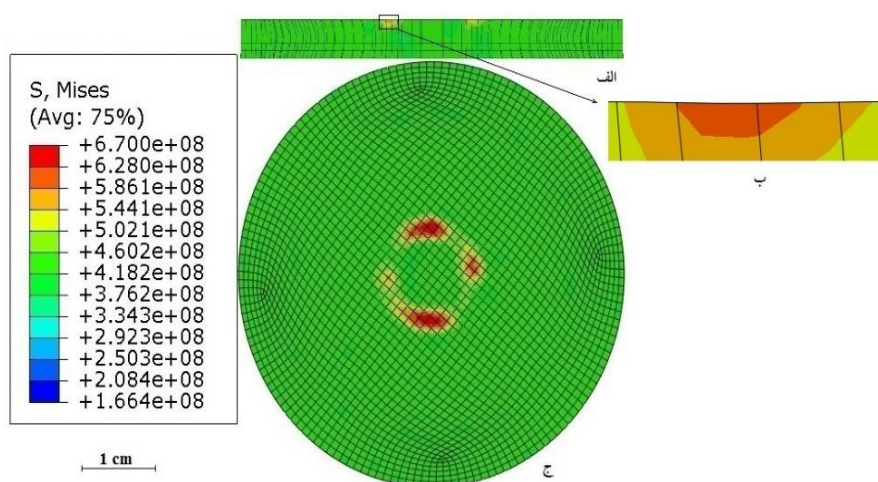
با توجه به این موضوع می‌توان به راحتی مشاهده کرد که تغییر شکل پلاستیک و سایش در هر سه دیسک ایجاد شده است (شکل‌های ۲ الی ۴)، با این تفاوت که محدوده تغییر شکل پلاستیک، با افزایش نیروی عمودی وارد شده بر ساچمه افزایش پیدا می‌کند. این مطلب موید مقادیر تنش تماسی به دست آمده از نرم‌افزار هرترزین نیز می‌باشد. در هر سه نمونه شبیه‌سازی شده، تنش تماسی بیش از مقدار استحکام نهایی فولاد می‌باشد، به این ترتیب مقدار تغییر شکل پلاستیک و سایش با افزایش مقدار نیروی عمودی بر ساچمه افزایش می‌یابد. در این شکل‌ها دیده می‌شود که محدوده تغییر شکل پلاستیک، هم از نظر پهنا و هم از نظر عمق افزایش پیدا می‌کند.

در نیروی ۱ نیوتن عمق نفوذ (شکل ۲- الف) و مقدار بحرانی تنش تماسی یا محدوده تغییر شکل پلاستیک بسیار کم بوده و به سختی مشاهده می‌شود، و این تغییرات در سطح (شکل ۲- ج) نیز به صورت جزئی می‌باشد. با افزایش نیروی عمودی به ۳ نیوتن هم عمق و هم پهنای منطقه تحت تنش بالا (ناحیه قرمز رنگ) افزایش می‌یابد. این افزایش به طور متوسط به مقدار ۰/۵ میلی‌متر در عمق و ۲ میلی‌متر در پهنا می‌باشد. رفتار افزایشی مقدار بحرانی تنش تماسی یا محدوده تغییر شکل پلاستیک در نیروی ۵ نیوتن نیز دیده می‌شود (شکل ۴). در این نیرو عمق و پهنای منطقه تحت تنش بالا (ناحیه قرمز رنگ) به ترتیب ۰/۷۵ و ۲/۵ میلی‌متر می‌باشد.

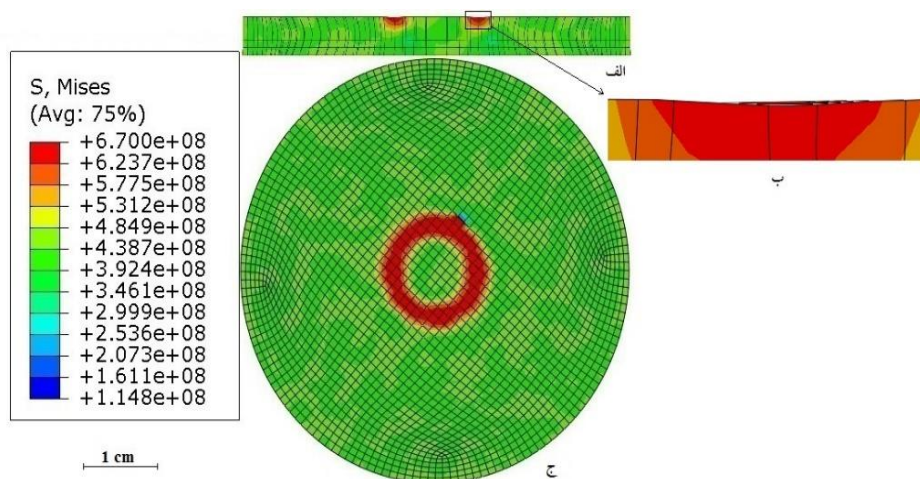
کانتورهای مربوط به تنش تماسی گلوله نشان داده شده در شکل (۵) مربوط به لحظه اولیه پردازش شبیه‌سازی می‌باشد. علت این کار را می‌توان در شکل (۲- ج) جستجو کرد. در شکل (۲- ج) نمونه با نیروی

بیشتر مناطقی از مسیر حرکت ساچمه نسبت به مناطق دیگر می‌شود و عامل حرکت ساچمه در راستای بار اعمالی بر روی ساچمه یا بالا و پایین شدن آن می‌شود. این عامل نیز باعث کم و زیاد شدن مقدار تنش تماسی در کانتورها می‌باشد.

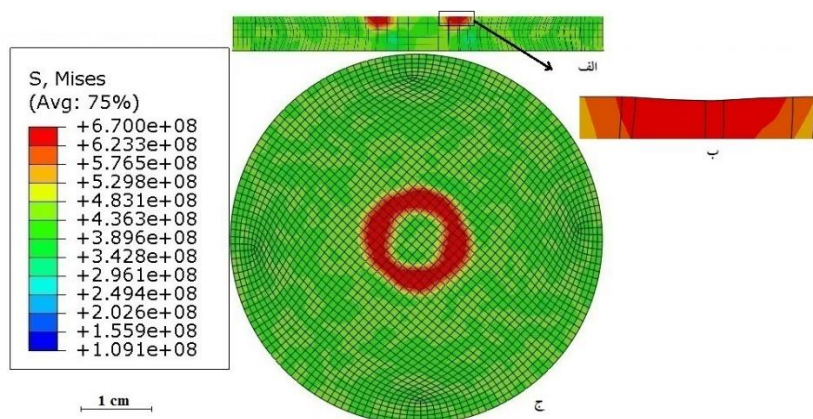
عمودی ۱ نیوتن مشاهده می‌شود. مسیر حرکت ساچمه مانند دو نمونه دیگر (۳ و ۵ نیوتن) به صورت کاملاً دایره‌ای است و به حداکثر تنش یعنی ۶۷۰ مگاپاسکال نرسیده است و فقط نقاط خاصی از سطح دیسک این مقدار را شامل می‌شود. این پدیده باعث سائیده شدن یا تغییر شکل پلاستیک



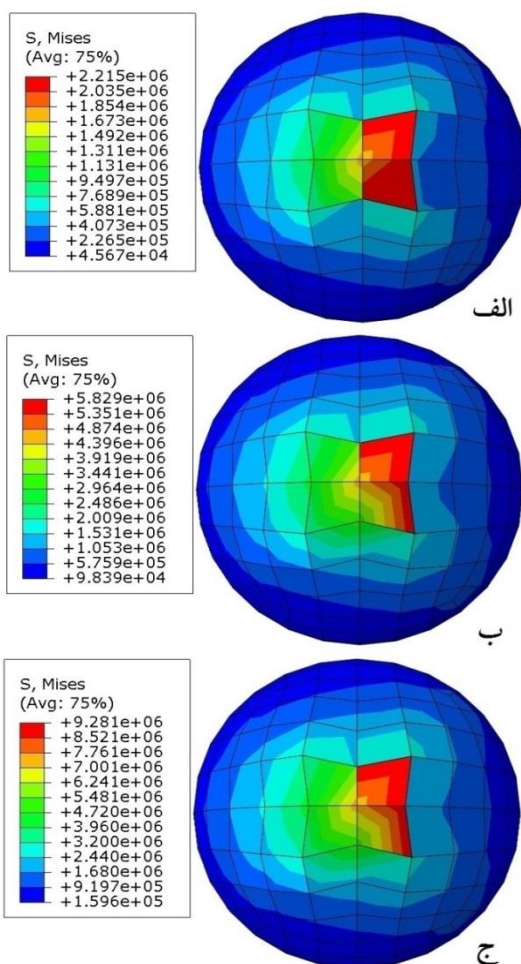
شکل ۲ مناطق توزیع تنش در دیسک تحت تاثیر نیروی عمودی ۱ نیوتن، الف) تصویر برش خورده دیسک از وسط، دید از روبرو، ب) تصویر برش خورده منطقه تغییر شکل پلاستیک یافته از وسط، دید از روبرو، ج) تصویر دیسک از بالا



شکل ۳ مناطق توزیع تنش در دیسک تحت تاثیر نیروی عمودی ۳ نیوتن، الف) تصویر برش خورده دیسک از وسط، دید از روبرو، ب) تصویر برش خورده منطقه تغییر شکل پلاستیک یافته از وسط، دید از روبرو، ج) تصویر دیسک از بالا



شکل ۴ مناطق توزیع تنش در دیسک تحت تاثیر نیروی عمودی ۵ نیوتن، الف) تصویر برش خورده دیسک از وسط، دید از روبرو، ب) تصویر برش خورده منطقه تغییر شکل پلاستیک یافته از وسط، دید از روبرو، ج) تصویر دیسک از بالا



شکل ۵ مناطق توزیع تنش در گلوله آلومینایی، الف) ۱ نیوتن، ب) ۳ نیوتن، ج) ۵ نیوتن

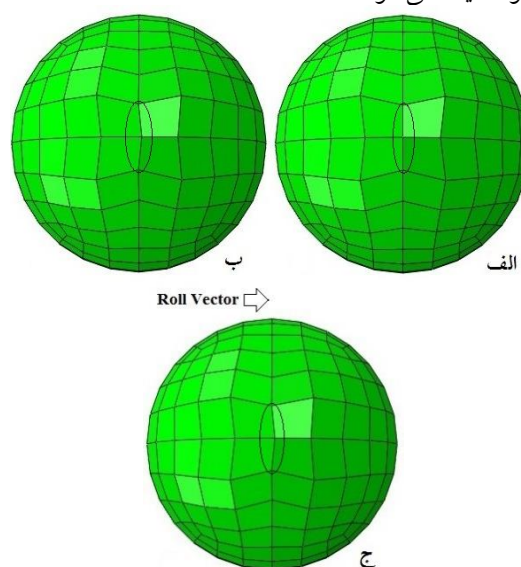
در همین راستا علت بالا و پایین شدن ساچمه مربوط به شرایط مرزی به کار گرفته شده در نرم‌افزار می‌باشد. به این صورت که ساچمه قبل از حرکت دیسک، بر روی آن قرار گرفته و تا رسیدن دیسک به حداکثر سرعت دورانی (۵ سانتیمتر بر ثانیه) مدت زمان کوتاهی را (۰/۱۲ ثانیه) به صورت متمرکز در ناحیه شروع عملیات سایش، قرار می‌گیرد. به همین جهت مقدار نیروی اعمال شده از سمت ساچمه در نقطه شروع عملیات سایش و چند سانتیمتر بعد از آن دچار تنش تماسی بیشتری نسبت به نقاط دیگر می‌شود. این امر در مقدار سایش این ناحیه تاثیر گذار بوده و باعث ایجاد فرورفتگی بیشتر این ناحیه می‌شود. با ادامه عملیات شبیه‌سازی و درگیر شدن بیشتر ساچمه با این ناحیه، مقدار تغییر شکل پلاستیک نیز در این ناحیه نسبت به نواحی دیگر افزایش می‌یابد که عامل مناسبی برای به حرکت در آوردن ساچمه در راستای نیروی اعمالی بر روی ساچمه می‌باشد.

در شکل (۵) مانند شکل‌های (۲) الی (۴) روند افزایشی مقدار تنش تماسی بر روی گلوله با افزایش نیروی عمودی روی گلوله از ۱ به ۵ نیوتن نیز دیده می‌شود، که این روند مانند تنش‌های تماسی به دست آمده توسط نرم‌افزار هرتزین می‌باشد.

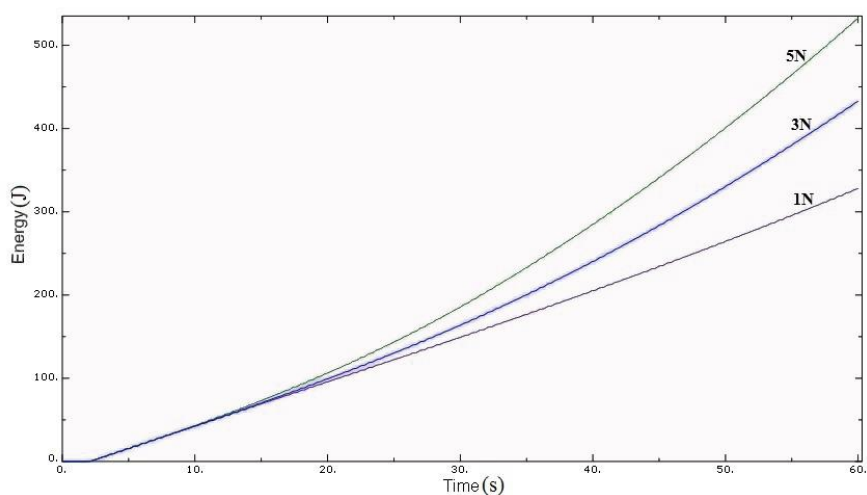
با توجه به شکل‌های ارائه شده در قبل (شکل‌های ۲ الی ۶) بدیهی است که با افزایش نیروی عمودی بر روی ساچمه تغییر شکل پلاستیک در نقطه اثر نیرو چه در دیسک و چه در ساچمه افزایش می‌یابد. نمودارهای ارائه شده در شکل‌های (۷) الی (۹) مربوط به مقدار انرژی تلف شده در سه نمونه شبیه‌سازی شده می‌باشد. این نمودارها نشان دهنده این هستند که با افزایش بار عمودی اعمال شده بر روی گلوله مقدار سایش افزایش یافته و در نتیجه میزان تغییر شکل پلاستیک، اصطکاک و چسبندگی گلوله به دیسک افزایش می‌یابد، که این پدیده عامل صرف انرژی بیشتر می‌باشد. حداقل و حداکثر اتلاف انرژی نیز به ترتیب مربوط به نمونه‌ها با بار عمودی ۱ و ۵ نیوتن می‌باشد.

به طور عمومی انرژی وارد شده به ماده در سایش، صرف اصطکاک، چسبندگی، تغییر شکل پلاستیک و سایش می‌شود. در سه مورد اول یعنی اصطکاک، چسبندگی و تغییر شکل پلاستیک، انرژی به صورت گرما و افزایش دمای گلوله و دیسک تلف می‌شود ولی در مورد گزینه چهارم یعنی سایش که در شکل‌های (۲) الی (۴)، مشاهده شد، انرژی صرف افزایش وسعت منطقه تحت تنش حداکثر می‌شود و این نشان دهنده این موضوع است که مقدار قابل ملاحظه‌ای از انرژی مصرف شده در این نمونه‌ها صرف افزایش دمای منطقه تحت سایش می‌شود. همان‌طور که در شکل‌های (۷) الی (۹) مشاهده می‌شود مقدار انرژی تلف شده در حین فرایند سایش در اثر تغییر شکل پلاستیکی ایجاد شده، نسبت به دو مولفه دیگر، یعنی اصطکاک و چسبندگی بسیار بیشتر است. زیرا در اثر لغزش یک جسم سخت (گلوله آلومینایی) بر روی یک سطح نسبتاً نرم، تغییر شکل پلاستیکی شدیدی اتفاق می‌افتد که موجب اتلاف انرژی بیشتر می‌شود (شکل ۱۱).

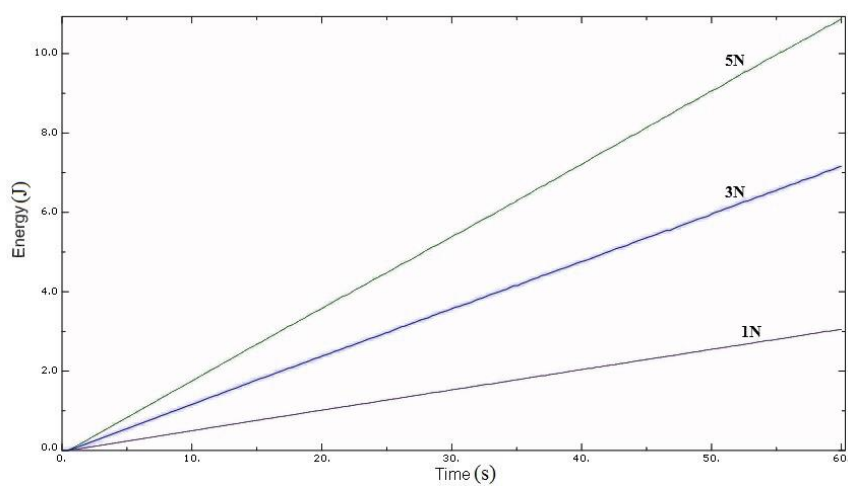
به علت بیشتر بودن مدول الاستیک گلوله آلومینایی (۳۵۰ گیگاپاسکال) نسبت به دیسک فولادی (۲۰۵ گیگاپاسکال) حد پلاستیک گلوله نسبت به دیسک باریک‌تر است و از طرف دیگر استحکام نهایی گلوله (۳۰۰ مگاپاسکال) کمتر از نصف مقدار استحکام نهایی فولاد ۴۱۳۰ (۶۷۰ مگاپاسکال) می‌باشد. با توجه به این موضوع و ناچیز بودن منطقه پلاستیک در ساچمه نتیجه می‌شود که به دلیل متمرکز بودن تنش تماسی در نوک گلوله که منطقه بسیار کوچکی می‌باشد (شکل ۵)، تغییر شکل پلاستیک در آن به راحتی قابل دیدن می‌باشد (شکل ۶)، ولی تغییر شکل پلاستیک در دیسک به علت گستردگی منطقه تحت تاثیر تنش تماسی (مسیر دایره‌ای با قطر بیش از ۱ سانتیمتر، نشان داده شده در شکل‌های (۲) الی (۴)) به راحتی دیده نمی‌شود. شکل (۶) منطقه تغییر شکل داده شده گلوله آلومینایی در سه نیروی ۱ نیوتن، ۳ نیوتن و ۵ نیوتن را نشان می‌دهد (نشان داده شده توسط اشکال بیضی‌گون در نوک گلوله). این تغییر شکل به صورتی است که در گلوله با نیروی عمودی ۱ نیوتن تغییر شکل رخ نداده ولی در نمونه‌ها با بار عمودی ۳ و ۵ نیوتن مقدار کمی تغییر شکل پلاستیک در نوک گلوله دیده می‌شود.



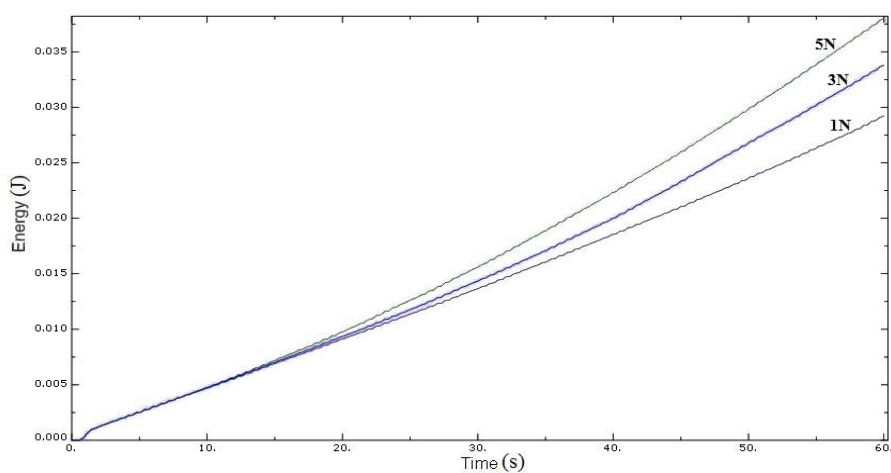
شکل ۶ منطقه تحت تاثیر تنش یا تغییر شکل پلاستیک یافته در نوک ساچمه، الف) ۱ نیوتن، ب) ۳ نیوتن، ج) ۵ نیوتن



شکل ۷ نمودار اتلاف انرژی توسط تغییر شکل پلاستیک

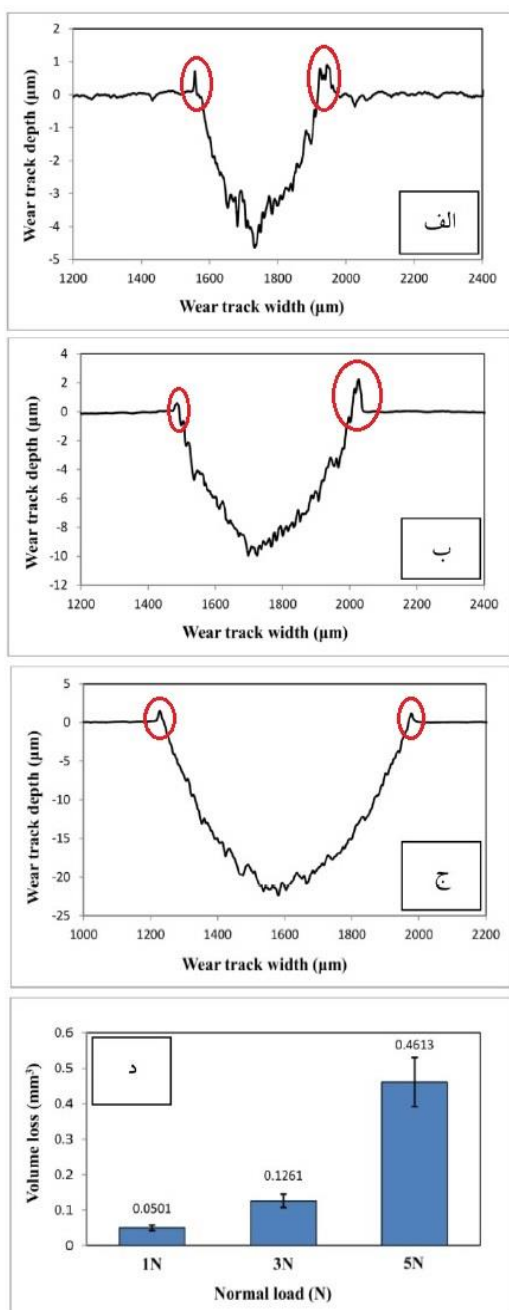


شکل ۸ نمودار اتلاف انرژی توسط اصطکاک



شکل ۹ نمودار اتلاف انرژی توسط چسبندگی ساچمه به دیسک

شکل ۱۱ (ب، ج و د) این موضوع را تایید می کند. با استفاده از منحنی های پروفیل تماسی سطح نشان داده شده، نمودارهای ستونی کاهش حجم بر حسب بار عمودی برای فولاد ۴۱۳۰ ترسیم شدند (شکل ۱۰-د).



شکل ۱۰ منحنی های پروفیل تماسی از سطح سایش در بارهای (الف) ۱ نیوتن، (ب) ۳ نیوتن، (ج) ۵ نیوتن و (د) نمودارهای ستونی میزان سایش بر حسب بار عمودی [۲۳]

اتلاف انرژی ناشی از چسبندگی بسیار ناچیز است زیرا سطح تماس حقیقی میان دو ماده تحت سایش به دلیل وجود ناهمواری های سطحی کم است و از طرفی ساختار کریستالی دو ماده با هم متفاوت است که این باعث کاهش مقدار چسبندگی می شود. با توجه به این مطالب می توان گفت نتایج حاصل از شبیه سازی توجیه کننده مکانیزم سایش خراشان از نوع خیش ریز می باشد.

نتایج آزمایشگاهی

نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در این بخش از کار یکی از محققین حاضر در تحقیق قبلی [۲۳] به دست آمده است. شکل (۱۰) منحنی های پروفیل تماسی سطح سایش را به همراه نمودارهای ستونی کاهش حجم ناشی از آزمون سایش نشان می دهد. همان طور که دیده می شود با افزایش بار عمودی از ۱ نیوتن به ۵ نیوتن پهنا و عمق سایش افزایش می یابد. در واقع این امر نشان دهنده افزایش میزان سایش با افزایش بار عمودی اعمال شده روی سطح نمونه در حین آزمون سایش می باشد. افزایش میزان بار عمودی باعث افزایش تنش تماسی در نقطه تماس گلوله آلومینایی با سطح ماده شده که منجر به تشدید سایش و کاهش حجم ماده می شود. از طرفی افزایش نرخ سایش با افزایش بار عمودی به این علت است که حرارت اصطکاکی ایجاد شده در سطح تماس با افزایش بار عمودی، افزایش یافته و در نتیجه استحکام ماده کاهش می یابد، ماده نرم تر شده و فرایند خیش زنی بیشتر در سطح سایش اتفاق می افتد. وجود برآمدگی در ابتدای و انتهای اثر سایش نشان دهنده وقوع تغییر شکل پلاستیک و انتقال جرم از شیار سایش به سمت لبه های اثر سایش می باشد. همچنین وجود ناهمواری در سطح سایش که در نمودارها کاملاً مشخص است بیانگر ایجاد شیارهای سایشی کوچک در سطح سایش در اثر وقوع فرایند سایش توسط لغزش گلوله آلومینایی روی سطح می باشد [۱]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی موجود در

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش بار عمودی، میزان سایش فولاد ۴۱۳۰ افزایش می‌یابد [۲۳]. چادهاری و همکارانش [29] اثر سرعت لغزش و بار عمودی را روی اصطکاک و سایش آلومینیوم مورد بررسی قرار دادند. این محققین گزارش دادند که با افزایش بار عمودی نرخ سایش در آلومینیوم به علت افزایش دما و در نتیجه تغییر شکل پلاستیک بیشتر و همچنین افزایش اصطکاک، افزایش می‌یابد. همچنین گزارش شده است که با افزایش میزان بار عمودی، تنش تماسی و حرارت در حین سایش افزایش می‌یابد که منجر به تغییر شکل پلاستیکی ناهمگونی‌های سطحی شده و این موضوع سطح تماس حقیقی دو سطح را افزایش می‌دهد.

محققین دیگر نیز به اثر افزایش بار عمودی در حین آزمون سایش و وقوع تغییر شکل پلاستیکی بیشتر و در نتیجه میزان سایش بیشتر اشاره کرده‌اند [30].

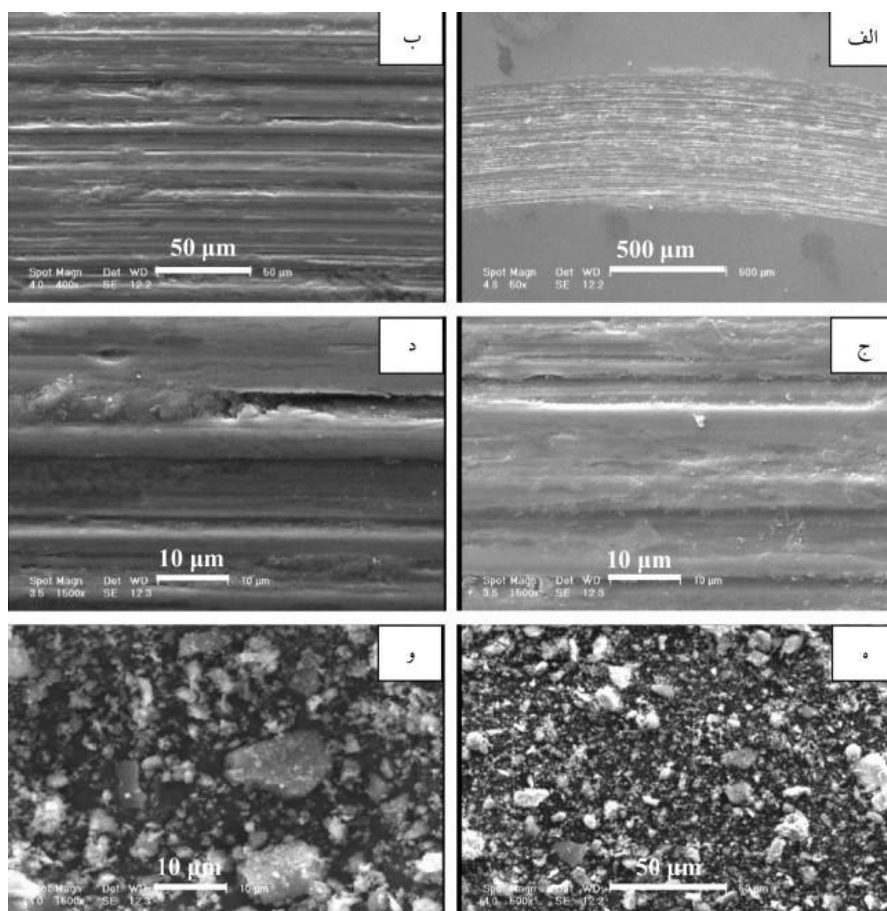
شکل (۱۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح سایش فولاد ۴۱۳۰ را تحت بار ۳ نیوتن نشان می‌دهد. وجود شیارهایی به موازات هم در تصویر سطح سایش بیانگر وقوع سایش خراشان می‌باشد. در واقع می‌توان گفت در این نمونه مکانیزم غالب، سایش خراشان می‌باشد. در این آزمون سایش به دلیل لغزش یک جسم سخت (گلوله آلومینایی با سختی ۲۶۰۰ ویکرز) روی سطح نرم‌تر فولاد ۴۱۳۰ (با سختی 165 ± 20 ویکرز)، وقوع تغییر شکل پلاستیک و شخم زنی سطح چندان دور از انتظار نیست. وجود برآمدگی‌ها در اطراف اثر سایش (شکل ۱۰) بیانگر فعال بودن مکانیزم سایش خیش‌ریز می‌باشد [۲۳].

شکل (۱۲) نمودارهای ضریب اصطکاک برای آزمون سایش فولاد ۴۱۳۰ در مقابل گلوله آلومینایی را در بارهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش بار عمودی در آزمون سایش ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد.

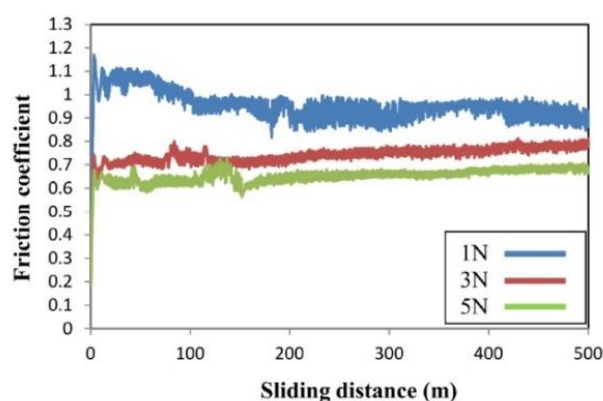
مکانیزم‌های پایه‌ای اصطکاک لغزشی شامل دو مولفه

اصلی چسبان و تغییر شکل هستند. نزدیک شدن ناهمگونی‌های سطحی به هم باعث ایجاد تماس‌های چسبان توسط برهم کنش‌های فیزیکی و شیمیایی می‌شود. هم‌چنین تغییر شکل پلاستیکی ناهمگونی‌های سطحی (تغییر شکل میکروسکوپی) و عمل خیش‌زنی توسط سطح سخت و ایجاد شیار در سطح نرم‌تر (تغییر شکل ماکروسکوپی) باعث ایجاد اصطکاک می‌شوند. در مورد جفت سایشی سرامیک-فلز با ذرات سایشی به دام افتاده بین دو سطح سایشی، مولفه تغییر شکل یعنی نیروی مورد نیاز برای خیش‌زنی و ایجاد شیار در مقایسه با مولفه چسبان غالب است و بنابراین مکانیزم عمده اصطکاک، تغییر شکل پلاستیکی است [31]. به همین دلیل با صاف شدن سطح قطعات در بارهای بالاتر چون کاهش قابل ملاحظه‌ای در رفتار خیش‌زنی و تغییر شکل پلاستیک ناهمگونی‌ها رخ می‌دهد، ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد.

از طرف دیگر همان‌طور که قبلاً اشاره شد با افزایش بار عمودی میزان حرارت اصطکاکی در سطح تماس افزایش یافته و باعث کاهش استحکام ماده و افزایش سایش می‌شود. این افزایش دمای فصل مشترکی باعث تشکیل لایه‌های اکسیدی با استحکام برشی کم شده (لایه تریبوشیمی)، دو سطح را از یکدیگر جدا کرده و هم‌چنین به علت انعطاف‌پذیری کم باعث کاهش میزان اصطکاک می‌شود. گزارش شده است که در یک تماس لغزشی از آنجایی که با افزایش میزان بار عمودی اکسیداسیون سطوح فلزی اتفاق می‌افتد ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد [32]. هم‌چنین مشخص شده است که در بارهای بیشتر ضریب اصطکاک کامپوزیت‌های زمینه نیکل به علت حرارت اصطکاکی بیشتر کاهش می‌یابد [33].



شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) تا (د) سطح سایش و (ه) و (و) ذرات سایشی فولاد ۴۱۳۰ تحت بار ۳ نیوتن و در دمای محیط [۲۳].



شکل ۱۲ نمودارهای ضریب اصطکاک بر حسب مسافت لغزشی برای فولاد ۴۱۳۰ تحت بارهای مختلف و در دمای محیط [۲۳]

مقایسه نتایج شبیه سازی با نتایج آزمایشگاهی

سازی مقایسه شد. از مقایسه نتایج شبیه سازی (شکل های ۲ الی ۴) و منحنی های پروفیل تماسی از سطح سایش (شکل ۱۰) به روشنی می توان مشاهده کرد که افزایش بار عمودی در

نتایج شبیه سازی به دست آمده در این تحقیق با نتایج تجربی و آزمایشگاهی به دست آمده توسط یکی از این محققین در تحقیق قبلی [۲۳] جهت تایید صحت شبیه

انجام نگرفته است. به همین علت با افزایش نیروی عمودی، مقدار اصطکاک نیز افزایش می‌یابد. این در حالی است که در نمونه‌های تجربی با افزایش بار عمودی میزان حرارت اصطکاکی در سطح تماس افزایش یافته و باعث کاهش استحکام ماده و افزایش سایش می‌شود. این افزایش دمای فصل مشترکی باعث تشکیل لایه‌های اکسیدی با استحکام برشی کم شده (لایه تریبوشیمی)، دو سطح را از یکدیگر جدا کرده و هم‌چنین به علت انعطاف‌پذیری کم باعث کاهش میزان اصطکاک می‌شود.

نتیجه‌گیری

۱. با افزایش نیروی عمودی، مقدار تنش تماسی بر اثر سایش افزایش می‌یابد.
۲. در هر سه نمونه شبیه‌سازی شده تنش تماسی بیش از مقدار استحکام نهایی فولاد می‌باشد، به این ترتیب مقدار تغییر شکل پلاستیک و سایش با افزایش مقدار نیروی عمودی بر ساچمه افزایش می‌یابد.
۳. نتایج حاصل از شبیه‌سازی توجیه‌کننده مکانیزم سایش خراشان از نوع خیش‌ریز بود.
۴. با افزایش بار عمودی اعمال شده بر روی ساچمه مقدار سایش افزایش یافته و در نتیجه میزان تغییر شکل پلاستیک، اصطکاک و چسبندگی ساچمه به دیسک افزایش می‌یابد.
۵. از مقایسه نتایج شبیه‌سازی و منحنی‌های پروفیل تماسی از سطح سایش در آزمایش تجربی به روشنی می‌توان دریافت که افزایش بار عمودی در عمق و پهنای سایش موثر می‌باشد.
۶. با توجه به عدم استفاده از عملیات کد نویسی، اتلاف انرژی ناشی از تغییر شکل پلاستیک بیشترین مقدار و اتلاف انرژی ناشی از چسبندگی کمترین مقدار می‌باشد که این موضوع نشان دهنده وقوع مکانیزم سایش خراشان می‌باشد.

عمق و پهنای سایش موثر بوده و نتایج شبیه‌سازی مطابق با نتایج تجربی می‌باشد. به عنوان مثال در شکل (۱۰-الف) مربوط به نمونه با بار عمودی ۱ نیوتن عمق و پهنای سایش به ترتیب ۴/۵ و ۳۸۰ میکرومتر می‌باشد و این مقادیر در نمونه با بار عمودی ۵ نیوتن (۱۰-ج) به ۲۲/۵ و ۷۴۰ میکرومتر افزایش پیدا می‌کند [۲۳]. این روند افزایشی در مقدار عمق و پهنای سایش در نمونه‌های شبیه‌سازی شده نیز دیده می‌شود. در نمونه با نیروی عمودی ۱ نیوتن (شکل ۲) محدوده تغییر شکل پلاستیک بسیار کم می‌باشد که با افزایش نیروی عمودی به ۵ نیوتن، (شکل ۴) عمق و پهنای محاسبه شده از طریق شبیه‌سازی ناحیه متأثر از تغییر شکل پلاستیک، به ترتیب به ۱ و ۲/۵ میلی‌متر افزایش می‌یابد.

با توجه به مدول الاستیک بالای گلوله نسبت به دیسک، تغییر شکل پلاستیک و منطقه ساییده شده در دیسک محدود می‌باشد.

نکته قابل توجه که در نمودارهای اصطکاک نمونه‌های شبیه‌سازی شده (شکل ۸) و نمونه‌های تجربی (شکل ۱۲) دیده می‌شود، رفتار معکوس آن‌ها با افزایش بار عمودی است. به این صورت که در نمونه‌های تجربی، نمونه با بار عمودی ۱ نیوتن و در نمونه‌های شبیه‌سازی شده، نمونه با بار عمودی ۵ نیوتن دارای حداکثر اصطکاک هستند. به همین ترتیب نمونه با بار عمودی ۵ نیوتن در نمونه‌های تجربی و نمونه با بار عمودی ۱ نیوتن در نمونه‌های شبیه‌سازی شده حداقل اصطکاک را دارا می‌باشند.

همان‌طور که در تحلیل نمونه‌های شبیه‌سازی شده و تجربی گفته شد این رفتار معکوس در میزان اصطکاک به حرارت ایجاد شده در نمونه‌ها و محصولات به وجود آمده بر اثر این حرارت می‌باشد. شبیه‌سازی نمونه‌ها کاملاً ساده و توسط پیش‌فرض‌های نرم‌افزار انجام گرفته است و شرط ایجاد لایه‌های اکسیدی با توجه به حرارت به وجود آمده توسط اصطکاک در آن قید نشده است. به این معنی که عملیات کد نویسی برای شبیه‌سازی نمونه‌ها

مراجع

1. Rabinowicz E., "Friction and Wear of Materials", New York, John Wiley and Sons, (1965).
2. Williams J.A., "Wear and wear particles - Some fundamentals, Tribology International", Vol. 38(10) pp. 863-870, (2005).
۳. محمدی خواه م.، ثابت ح.، شکوه فرح.، محرابیان س.، هادی زاده ا.، "بررسی و مقایسه ریزساختار، سختی و مقاومت به سایش لایه‌های سخت کامپوزیتی ایجاد شده به روش جوشکاری FCAW حاوی ذرات TiC و TiCN بر روی فولاد ساده کربنی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال چهارم، شماره اول، بهار (۱۳۸۹).
4. Stephen M., Hsu S., Shen M., "Wear Maps", Modern Tribology Handbook, (2001).
۵. رضاقلی زاده م.، حیدری ا.، بینا م.ح.، ساعتچی ا.، "تأثیر عملیات حرارتی و توزیع ذرات کاربیدبور بر مقاومت به خوردگی و سایش پوشش الکترولس دولایه "Ni-P/Ni-B-B₄C"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره سوم، پاییز (۱۳۹۴).
6. Aghakhani M., Shafyei A., Monajatizade H., Aghakhani M.A., "Effect of Deposition Regime on Tribological Behavior of VK8 Coating on 1.2344 Tool Steel Obtained by Electro Spark Method", *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol. 1, pp. 21-27, (2013).
7. Hamzaban M.T., Rostami J., Memarian H., "Study of rock-pin interaction in cerchar abrasivity test", *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, Vol. 72, pp. 100-108, (2014).
8. Stachowiak G., "Wear – Materials, Mechanisms and Practice", John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, (2006).
9. Mezlini S., Zidi M., Arfa H., Ben Tkaya M., Kapsa P., "Experimental, numerical and analytical studies of abrasive wear: correlation between wear mechanisms and friction coefficient", Presented by Évariste Sanchez-Palencia, (2005).
10. Bultel H, Vogt J.B, "Influence of heat treatment on fatigue behaviour of 4130 AISI steel", *Procedia Engineering*, Vol. 2, pp. 917-924, (2010).
11. Cannon R.M, "Mechanical properties of Mgo and Al₂O₃, Proceeding of an international symposium and properties of Mgo and AIO ceramics", MIT, Massachusetts, June 13-16, Columbus: The American Ceramic Society, pp, 818-838 (1983).
12. Ashrafizadeh F., Salehi M., "Surface Metallurgy and Tribology", *Iranian Society of Surface Science & Technology* (in Persian), (1995).
13. Satoh Y., Iwafuchi K., "Effect of rail grinding on rolling contact fatigue in railway rail used in conventional line in Japan", *Wear*, Vol. 265, pp. 1342-1348, (2008).
۱۴. کرمانپور ا.، "اصول و کاربرد شبیه‌سازی فرایند"، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، (۱۳۹۰).
15. Anderson S., "Wear simulation", Royal Institute of Technology (KTH), Stokholm, Sweden, (2010).
16. Meng H.C., "Wear modeling: Evaluation and categorization of wear", Dissertation, University of Michigan, (1994).

17. Wahlstroam J., Sderberg A., Olander L., Jansson A., Olofsson U., "A pin-on-disc simulation of airborne wear particles from disc brakes", *Wear*. Vol. 268, pp. 763-769, (2010).
18. Hegadekatte V., Huber N., Kraft O., "Modeling and simulation of wear in a pin on disc tribometer", *Tribology Letters*, Vol. 24, pp. 51-60, (2006).
19. Torrance A.A., "Modelling abrasive wear", *Wear*, Vol. 258, pp. 281-293, (2005).
20. DIN 50 324; Testing of friction and wear.
21. ASTM G 99 - 95a; Standard test method for wear testing with a Pin-on-Disk apparatus.
22. Shigley J.E., Mischke C.R., "Mechanical Engineering Design", Fifth Edition, Chapter 2, McGraw-Hill, Inc, (1989).
۲۳. رفیعی م،، صالحی م،، شمعیان م،، "توسعه و مشخصه یابی پوشش‌های نوین سرمته $B_4C-TiB_2-TiC-Ni$ تولید شده توسط فرایند پاشش شعله‌ای پرسرعت"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۳).
۲۴. ضیایی م، پیغاله ا، راهنمای مدلسازی با نرم‌افزار Abaqus، فروزش، (۱۳۹۰).
25. Claus Y., Wegst M., "Key to Steel", (2013).
26. Dijkum C.D., Dorien D.T., Etzel V.K., "Validation of simulation models", SISWO publication 403, Amsterdam, SISWO, (1999).
27. Sargent R.G., "Verification and validation of simulation models", Syracuse University, Department of Electrical Engineering and Computer Science, L. C. Smith College of Engineering and Computer Science, Syracuse, NY 13244, U.S.A., (2011).
28. Pace D.K., "Modeling and Simulation Verification and Validation Challenges", Johns Hopkins APL technical digest, Vol. 25, (2004).
29. Chowdhury M.A., Khalil M.K., Nuruzzaman D.M. , Rahaman M.L., "The effect of sliding speed and normal load on friction and wear property of aluminum", *International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*, Vol. pp. 1145-49, (2011).
30. Ameen Hassan H.A., Mubarak K.S.M., "Effect of loads, sliding speeds and times on the wear rate for different materials", *American Journal of Scientific and Industrial Research*, Vol. 2, pp. 99-106, (2011).
31. Bhushan B., "Introduction to tribology", Second edition, John Wiley & Sons, US, (2013).
32. Gultekin D., Uysal M., Aslan S., Alaf M., Guler M.O., Akbulut H., "The effects of applied load on the coefficient of friction in Cu-MMC brake pad/Al-SiCp MMC brake disc system", *Wear*, Vol. 270 pp. 73-82, (2010).
33. Tyagi R., Xionga D., Li J., "Effect of load and sliding speed on friction and wear behavior of silver/h-BN containing Ni-base P/M composites", *Wear*, Vol. 270, pp. 423-430, (2011).

بازیابی پیرومتالورژیکی فلز روی از غبار گالوانیزه با استفاده از فلاکس کلرید آمونیم*

(یادداشت پژوهشی)

حمیدرضا کریمی زارچی^(۱)

چکیده

در این تحقیق با مطالعه میدانی و بررسی فلاکس‌های مختلف، از نشادر یا کلرید آمونیم جهت بازیابی پیرومتالورژیکی فلز روی از غبار روی که مقدار حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد وزنی از ضایعات حاصل از فرایند گالوانیزاسیون را تشکیل می‌دهد استفاده شد. مکانیزم عملکرد این کمک ذوب در استحصال مذاب روی تشریح گردید. مقادیر راندومان بازیابی روی در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد، زمان ۰ تا ۴۰ دقیقه و مقادیر اختلاط ۰ تا ۲۰ درصد وزنی فلاکس در غبار مورد بررسی قرار گرفت. بهترین راندومان بازیابی (۸۵٪) در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، درصد اختلاط ۲۰ درصد وزنی کلرید آمونیم در غبار و زمان ۲۰ تا ۳۰ دقیقه مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی فلاکس مناسب ذوب، کلرید آمونیم، استخراج پیرومتالورژیکی فلز روی، غبار گالوانیزه

Pyrometallurgical Recovery of Metallic Zinc from Galvanizing Dust by Using Ammonium Chloride Flux

H. R. Karimi Zarchi

Abstract

Having investigated the different reports and various fluxes, ammonium chloride was eventually selected for pyrometallurgical recovery of metallic zinc from the galvanizing flue dust in the present work. This flue dust constitutes 10 to 15 wt.% of galvanizing wastes. The mechanism of ammonium chloride in the extraction of the metallic zinc from the galvanizing dust was explained. Furthermore, the efficiencies of zinc recoveries in the temperature range of 500 to 700 °C, treating time of 0 to 40 minutes and mixing percentages of 10 to 30wt% fluxes were investigated. The optimum efficiency of zinc recovery was calculated equal to 85% which was observed in the temperature 600°C, flux mixing ratio of 20wt% and treating time of 20 to 30 minutes.

Keywords Melting Flux, Ammonium Chloride, Pyrometallurgical extraction of Metallic Zinc, Galvanizing Flue Dust.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۸/۵ و نسخه پایانی ۹۶/۲/۱۲ آن در تاریخ به دفتر نشریه رسیده است.

Email: karimizarchi@yazd.ac.ir

(۱) استادیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد.

DOI: 10.22067/ma.v30i1.59870

مقدمه

فلز روی در حمام های مورد استفاده برای فرایند گالوانیزه کردن فولادها و یا چدن ها، به سه صورت عمده تلف می شود: الف) غبار (Dust)، ب) سرباره (Slag)، ج) تفاله (Dross). با توجه به این که دمای ذوب فلز روی خالص ۴۲۰ درجه سانتیگراد بوده و فشار بخار مذاب آن بالا می باشد لذا به هنگام فعالیت حمام های روی در محدوده دمایی ۴۳۰ تا ۴۹۰ درجه سانتیگراد مقدار قابل توجهی از این روی به صورت بخار درآمده، پس از جمع آوری این گازها از روی سطح حمام های مذاب و سپس سرد شدن به غبار تبدیل می گردند. از آنجایی که این بخارات با اتمسفر محیط در تماس می باشند لذا بخشی از این بخارات به اکسید روی تبدیل می شوند. این غبارها بسته به شرایط و سیستم جمع آوری شامل ۷۵ تا ۹۰ درصد روی فلزی، ۱۰ تا ۲۰ درصد اکسید روی و مابقی ترکیباتی چون کلرید روی، کلرید سرب و ... می باشند [1]. سرباره دومین نوع از ضایعات فرایند گالوانیزاسیون بوده و بر روی سطح حمام های مذاب تشکیل می شود که معمولا به صورت دستی و روزانه جمع آوری می گردد. قسمت اعظم سرباره از اکسید روی، روی فلزی، اکسی کلرید روی $Zn_5(OH)_8Cl_2$ تشکیل یافته و حاوی مقادیر جزئی کلرید روی، کلرید سرب، اکسید سرب نیز است [1,2]. سومین ضایعات فرایند گالوانیزاسیون -تفاله- از جمع آوری ذرات جامدی که در حمام های مذاب روی معلق می باشند در فواصل نسبتا طولانی چند هفته تا چند ماه به دست می آید. این کار بوسیله توری با منافذ ریز انجام می گیرد. این تفاله ها حاوی روی فلزی، ترکیبات بین فلزی Fe-Zn، ترکیبات بین فلزی Fe-Zn-Al و یا Fe-Zn-Mg می باشند (توجه شود مقادیر جزئی آلومینیم و یا منیزیم جهت بهبود خواص پوشش گالوانیزه به حمام های مذاب روی اضافه می شود) [1,2]. آمارها نشان می دهد که تلفات روی به سه صورت غبار، سرباره و تفاله

می تواند به ۴۰ درصد وزن روی استفاده شده در حمام مذاب برسد [2]. حال با توجه به این که ۷ درصد از روی تولید شده در دنیا در صنعت گالوانیزه مصرف شده [2] و تقریبا سالانه ۱۳/۵ میلیون تن [3] فلز روی در دنیا تولید می شود لذا ملاحظه می گردد تقریبا ۲/۵ میلیون تن روی سالانه در صنعت گالوانیزاسیون دنیا تلف شده که مقدار قابل توجهی می باشد. از طرف دیگر با توجه به این که در سال ۲۰۰۶ میلادی قیمت روی حدودا سه برابر گردید [2]. و این قیمت کم و بیش تا سالیان اخیر ادامه پیدا نموده است هزینه هدر رفتن آن در ضایعات قابل توجه شده و بنابراین بازیابی آن از این منابع ضایعاتی اهمیت پیدا نموده است. تحقیق حاضر به منظور یافتن راه حلی مناسب و اقتصادی برای بازیابی روی از غبار گالوانیزاسیون که بخش عمده آن فلز روی خالص است انجام شد.

بررسی مطالعات و تحقیقات پیشین در خصوص بازیابی روی از منابع اولیه و ثانویه نشان داد که روش های به کار گرفته شده برای بازیابی روی را می توان به دو دسته ی: روش هیدرومیتالورژیکی [4-9] و روش های پیرومیتالورژیکی [1,2,6,10,11] تقسیم بندی نمود. روش هیدرومیتالورژیکی همان فرایندی است که در استخراج روی از کانه های معدنی انجام می شود. این روش عبارت است از لیچینگ ترکیبات حاوی روی در حلال مناسب (عمدتا اسید سولفوریک)، سپس غنی سازی محلول لیچ حاصل شده از یون های روی و در نهایت رسوب فلز روی در فرایند الکترووینینگ بر روی کاتدهای آلومینیمی [۱۲]. البته گزارش هایی وجود دارد که می توان روی حل شده در محلول را به صورت سولفات روی [9] و یا کربنات روی [13] نیز رسوب داد؛ بدیهی است در این حالت روی بازیابی شده، قابل برگشت و استفاده در صنعت گالوانیزه نمی باشد.

روش‌های پیرومتالورژیکی خود به دو دسته تقسیم بندی می‌شوند. اول روش‌هایی که مبتنی بر تبخیر فلز روی و یا احیای اکسید آن توسط یک ماده احیا کننده (عمدتا کربن) درون یک ریتورت و سپس کندانس کردن آن درون یک چگالنده می‌باشند [۱۲، ۱۰]. بر همین اساس در یکی از روش‌هایی که گزارش شده است بخار روی فلزی که از حرارت ناشی از غوطه‌وری گندله‌های ساخته شده از ضایعات با ماده احیا کننده در مذاب چدن خام تولیدی کوره بلند احیا می‌شود کاملاً به اکسید روی تبدیل شده و سپس این اکسید جمع‌آوری می‌گردد [۱۱]. روش دوم مبتنی بر حفاظت و کمک به فرایند ذوب از طریق استفاده از یک فلاکس مناسب می‌باشد. آشکار است که در روش اخیر جهت بازیابی بایستی عمده‌ی روی موجود در ضایعات به صورت فلزی باشد [۱۴، ۶، ۱].

نکته حائز اهمیت در خصوص استفاده از روش هیدرومتالورژی و روش پیرومتالورژی مبتنی بر تبخیر برای بازیابی روی از غبار گالوانیزه این است که اولاً استفاده از این روش‌ها در یک کارخانه گالوانیزاسیون مستلزم سرمایه‌گذاری ثابت اولیه‌ای است که این کارخانه‌ها به دنبال آن نبوده و یا بعضاً از عهده تامین آن بر نمی‌آیند؛ و ثانياً راهبری این خطوط نیز نیازمند دانش فنی و تخصصی است که خود مسئله حاد و قابل تامل جداگانه‌ای است. بنابراین کارخانه‌های گالوانیزاسیون معمولاً به دنبال دو راهکار اول برای بازیابی روی از غبارهای خود نبوده و ترجیح می‌دهند از روش ساده‌تر دیگری برای بازیابی روی خود استفاده نمایند. به همین دلیل در تحقیق حاضر تلاش شد تا با انتخاب یک فلاکس مناسب و به دست آوردن شرایط بهینه استفاده از آن، روش دوم متالورژیکی برای استحصال فلز روی از غبار گالوانیزه پیاده سازی گردد؛ به نحوی که بتوان روی بازیافت شده را به سلول‌های گالوانیزاسیون برگردانده و مورد استفاده مجدد قرار داد.

از طرفی فلاکس‌ها یا کمک ذوب‌هایی که در صنعت مورد استفاده قرار گرفته‌اند مختص صنعت استخراج و بازیابی فلزات نبوده بلکه در صنایع مختلف دیگری مانند لحیم‌کاری، سرامیک، شیشه‌سازی و جوشکاری نیز به کار برده شده‌اند. بنابراین در هر موردی بنابر شرایط و مقتضیات، از ماده‌ای خاص به عنوان فلاکس استفاده شده است. همین امر باعث شده طیف وسیعی از مواد شامل بورات‌ها، آلومینات‌ها، هالیدها، اکسیدها کربنات‌ها، نیترات‌ها و غیره برای این منظور مناسب بوده و مورد استفاده قرار بگیرند؛ بررسی مکانیزم عملکرد این فلاکس‌ها نشان می‌دهد که تقریباً می‌توان این مکانیزم‌ها را به دو دسته تقسیم‌بندی نمود. مکانیزم اول بر اساس کاهش دمای ذوب در اثر حل شدن فلاکس در ماده دیرگداز و یا محلول کردن ماده دیرگداز در خود قرار دارد. از فلاکس‌هایی که با این مکانیزم کار می‌کنند می‌توان به کربنات کلسیم (آهک) و فلورید کلسیم (فلوریت) که در کوره بلند برای روان‌سازی سرباره [۱۵] استفاده می‌شوند اشاره نمود. مکانیزم دوم عملکرد فلاکس‌ها، مبتنی بر واکنش فلاکس با اجزای دیر ذوب و تبدیل آن‌ها به ترکیبات زود گداز می‌باشد؛ عموماً هالیدهای آمونیم چنین خاصیتی را داشته و می‌توانند ترکیبات هالیدی زودگداز را ایجاد نمایند [۱۴، ۶، ۱]. لذا در این تحقیق استفاده کلرید آمونیم (نشادر) مد نظر قرار گرفت تا با به کار بردن آن، اکسید روی موجود در غبار با دمای ذوب ۱۹۷۵ درجه سانتیگراد به کلرید روی با دمای ذوب ۲۹۰ درجه سانتیگراد تبدیل گردد. همچنین شایان ذکر است که کلرید آمونیم در میان دیگر هالیدهای آمونیم فراوانی بیشتری داشته و لذا قیمت به مراتب کمتری دارد.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، غبار گالوانیزاسیون مصرفی به وسیله

و ۷۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده بود منتقل شدند. پس از گذشت زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه بوته‌ها از کوره خارج شده و با توجه به این که سرباره حاصله بر روی مذاب روی قرار می‌گیرد ابتدا این سرباره در قالب های مخصوص ریخته شده و سپس بعد از جدا کردن سرباره، مذاب روی حاصل در قالب‌های مسی جداگانه ریخته گری شدند. در نهایت اوزان بلوک‌های روی و سرباره بدست آمده، توسط یک ترازو با دقت $\pm 0.1g$ توزین و ثبت گردیدند. از دستگاه اسپکترومتری نشری یا کوانتومتر به منظور اندازه‌گیری خلوص بلوک‌های روی به دست آمده استفاده شد.

تکنیک‌های پراش اشعه ایکس و فلورسان اشعه ایکس تحت آنالیز قرار گرفت تا به صورت دقیق، ترکیب شیمیایی و فازهای موجود در آن مشخص شوند. همچنین در این تحقیق از نشادر یا کلرید آمونیم گرید صنعتی با خلوص ۹۹ درصد به عنوان فلاکس استفاده گردید. برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار ۱۲۰ گرم از غبار توزین شده و با مقادیر مختلف نشادر به منظور دستیابی به مخلوط‌های پودری حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی فلاکس به طور کامل مخلوط گردیدند (جدول ۱). سپس مخلوط همگن حاصل به بوته‌های چینی با حجم ۱۰۰ میلی لیتر ریخته شده و به کوره که در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰

جدول ۱ شرایط مختلف طراحی شده برای آزمایش‌های بازیابی روی از غبار به همراه نتایج حاصله

ردیف	مقدار غبار (g)	مقدار نشادر (g)	درصد وزنی نشادر	دما (°C)	۱۰ دقیقه		۲۰ دقیقه		۳۰ دقیقه		۴۰ دقیقه	
					وزن سرباره (g)	وزن بلوک روی (g)	وزن سرباره (g)	وزن بلوک روی (g)	وزن سرباره (g)	وزن بلوک روی (g)	وزن سرباره (g)	وزن بلوک روی (g)
۱	۱۲۰	۱۳/۳۳	۱۰	۵۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۲۰/۱۹	۱۰۶/۶۳	۱۸/۵	۱۰۷/۲۲	۲۰/۷	۱۰۶/۵۳
۲				۶۰۰	۲۰/۴۰	۱۰۷/۳۳	۲۰/۰۹	۱۰۷/۶۶	۱۹/۳۵	۱۰۷/۴	۱۸/۶	۱۰۶/۶۳
۳				۷۰۰	۱۷/۲۵	۱۰۶/۳۰	۱۵/۵۵	۱۰۷/۳۳	۱۶/۶۳	۱۰۷/۰۰	۱۳/۱۵	۱۰۶/۰۹
۴	۱۲۰	۳۰	۲۰	۵۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۴۳/۱۰	۹۵/۱۲	۴۴/۴۵	۹۴/۸۵	۴۳/۵۵	۹۴/۵۴
۵				۶۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۳۹/۴۴	۹۷/۱۴	۳۹/۴۳	۹۷/۷۸	۳۹/۲۴	۹۷/۱۲
۶				۷۰۰	۳۳/۲۰	۹۷/۴۰	۳۳/۸۵	۹۶/۲۵	۳۳/۵۵	۹۶/۱۰	۳۳/۱۰	۹۵/۹۰
۷	۱۲۰	۵۱/۴۳	۳۰	۵۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۶۱/۹۷	۸۴/۴۲	۶۳/۸۵	۸۲/۴۵	۵۳/۵۰	۸۱/۶۸
۸				۶۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۴۸/۶۰	۸۷/۹۷	۴۱/۳۸	۸۷/۱۷	۴۵/۵۲	۸۶/۸۸
۹				۷۰۰		۸۷/۰۰	۴۹/۶۰	۸۷/۵۰	۴۵/۵۰	۸۵/۳۰	۴۴/۸۰	۸۴/۵۰

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی غبار و فازهای موجود در آن

تفسیر همزمان نتایج حاصل از فلورسان اشعه ایکس (XRF) و پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که روی کل موجود در نمونه غبار استفاده شده در این تحقیق برابر با ۹۳/۶ درصد وزنی و فازهای موجود در این غبار شامل روی فلزی، اکسید روی و کلرید روی می باشند که مقادیر هر کدام به ترتیب برابر با ۸۰/۵۶، ۱۴/۸۴ و ۱/۴۲ درصد وزنی اندازه گیری و محاسبه گردید.

حرارت دهی غبار بدون حضور فلاکس

به دلیل این که غبار گالوانیزاسیون از ۸۰ درصد وزنی روی فلزی تشکیل شده و نقطه ذوب فلز روی پایین و برابر با ۴۲۰ درجه سانتیگراد می باشد لذا تصور اولیه این است که بایستی با حرارت دهی آن ورای ۴۲۰ درجه سانتیگراد، غبار روی به مذاب تبدیل شود؛ ولی در عمل مشاهده شد که این اتفاق رخ نمی دهد. مشاهدات نشان داد که با حرارت دهی پودر غبار در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت حتی تا ۱ ساعت منجر به تشکیل مذاب نمی شود؛ این امر به دلیل آن است که از یک طرف غبار به صورت پودر بوده که سطح ویژه آن بالاست و از طرف دیگر چون حرارت دهی در اتمسفر محیط انجام می شود و ذرات پودر با اکسیژن هوا در تماس هستند لذا بر روی سطح ذرات یک لایه ای از اکسید روی تشکیل شده و با گذشت زمان این لایه ضخیم گشته و تا جایی ادامه می یابد که کل ذرات روی فلزی به روی اکسیدی تبدیل شوند. بنابراین حرارت دهی پودر غبار ورای نقطه ذوب روی به منظور جداسازی آن از طریق تشکیل مذاب فلزی خالص امکان پذیر نیست.

حرارت دهی غبار در حضور کلرید آمونیم و مکانیزم

عملکرد آن

همانگونه که در بخش مقدمه اشاره شد پس از بررسی فلاکس های متفاوت و انجام آزمایش های اولیه، کلرید

آمونیم جهت بازیابی روی از غبار گالوانیزه مناسب و عملیاتی تشخیص داده شد. استفاده از کلرید آمونیم به عنوان فلاکس نشان داد که به واسطه واکنش هایی که در جدول (۲) ذکر شده است محصولات ایجاب می کند که می تواند به عنوان کمک ذوب عمل نماید؛ و چنانچه شرایط مناسبی (از جمله دما، زمان و درصد فلاکس) انتخاب شوند می تواند منجر به ذوب شدن غبار گالوانیزه گردد. مشاهدات نشان داد که چنانچه مقدار کافی پودر نشادر یا همان کلرید آمونیم به غبار اضافه شده و در کوره حرارت داده شود از دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد واکنش تجزیه کلرید آمونیم (واکنش ۱ در جدول (۲)) شروع شده و گازهای آمونیاک و اسید هیدروکلریک تشکیل می شود. این گازها از طرفی اتمسفر محیط را از ذرات غبار دور ساخته و از طرف دیگر محیط را احیایی می نمایند. گاز احیایی آمونیاک می تواند با اکسیژن اتمسفر محیط وارد واکنش شده (واکنش ۲ جدول (۲)) و با مصرف اکسیژن موجود، ذرات غبار را از اکسید شدن مصون نماید. در ادامه گاز اسید هیدروکلریک با اکسید روی موجود در غبار (طبق واکنش ۳ جدول (۲)) واکنش داده و منجر به تولید کلرید روی می گردد که نقطه ذوب آن برابر با ۲۹۰ درجه سانتیگراد و کمتر از دمای ذوب خود روی (۴۲۰ درجه سانتیگراد) است. لذا این کلرید پس از تشکیل به صورت مذاب درآمده و ذرات غبار را پوشانده و با قطع تماس اتمسفر محیط، از آن ها در مقابل اکسیداسیون محافظت می نماید. این امر تا جایی ادامه می یابد که مخلوط پودری کاملاً به صورت مذاب درآید. سپس با توجه به این که چگالی کلرید روی ($\rho_{\text{ZnCl}_2} = 2.91 \text{ g/cm}^3$) به مراتب کمتر از چگالی فلز روی ($\rho_{\text{Zn}} = 7.14 \text{ g/cm}^3$) می باشد در نتیجه کلرید روی مذاب بر روی مذاب قرار گرفته و به صورت سرباره قابل جمع آوری می باشد. چنانچه مقدار فلاکس استفاده شده کفایت نماید مذاب روی به دست آمده بیش از ۹۹/۸ درصد وزنی خلوص داشته و قابل برگرداندن به دیگ های مذاب گالوانیزه می باشد.

جدول ۱ واکنش‌های فلاکس کلرید آمونیم به هنگام حرارت‌دهی مخلوط آن با غبار گالوانیزه

$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	واکنش (۱)
$\text{NH}_3(\text{g}) + 7/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	واکنش (۲)
$\text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	واکنش (۳)
$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnO} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	واکنش (۴)
$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Zn}(\text{l}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2(\text{g})$	واکنش (۵)

تاثیر پارامترهای زمان و دما بر بازیابی روی و تعیین

شرایط بهینه

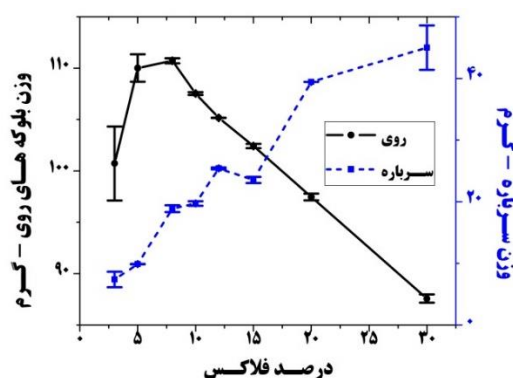
نتایج ارائه شده از بازیابی روی در شرایط مختلف به صورت نقاطی در شکل (۱) رسم شده‌اند؛ دقت شود در شرایطی که زمان کافی نبوده و ذوبی حاصل نشده است مانند زمان ۱۰ دقیقه در دماهای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد، مقدار وزن بلوک روی استحصال شده برابر با صفر منظور گردیده و در نمودار لحاظ شده است. بررسی و مشاهده این نقاط نشان می‌دهد یک نقطه بیشینه برای وزن روی استحصال شده در هر دما وجود دارد. حال چنانچه نقاط مربوط به حالت ۱۰ درصد فلاکس (شکل (۱-الف)) در نظر گرفته شود دیده می‌شود که نقاط مربوط به دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تقریباً در زیر نقاط دو دمای دیگر قرار گرفته و نقطه بیشینه، در زمان ۳۰ دقیقه می‌باشد. اما با افزایش دما این نقطه بیشینه به سمت مدت زمان‌های کمتر سوق پیدا می‌کند. به نحوی که این زمان در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد حول نقطه ۲۰ دقیقه مشاهده شده و در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد نیز نقطه بیشینه همین زمان است. نکته حائز اهمیت در خصوص زمان بازیابی این است که وقوع ذوب، مستلزم صرف زمان خاصی است تا با گذشت این زمان، نشادر طبق مکانیزم توضیح داده شده، عمل نموده و به ذوب شدن غبار کمک نماید. اما از طرف دیگر با تشکیل مذاب روی، با توجه به این که روی دارای فشار بخار بالایی است لذا با ادامه و طولانی شدن فرایند، مذاب روی تبخیر شده و تلف می‌گردد. به همین دلیل است که با زیاد شدن زمان حرارت دهی، با عبور از نقطه بیشینه، مقدار وزن روی استحصال شده کاهش می‌یابد. بررسی نقاط شکل (۱-ب) و (۱-ج) نشان می‌دهد که با افزایش درصد فلاکس

مدت زمان لازم برای استحصال بیشترین وزن روی تغییری نکرده و همین زمان ۲۰ یا ۳۰ دقیقه می‌باشد. بنابراین می‌توان ارزیابی نمود که زمان بهینه جهت عملکرد فلاکس در حفاظت از غبار و بازیابی روی، محدوده زمانی ۲۰ تا ۳۰ دقیقه است.

از طرف دیگر ملاحظه این نقاط نشان می‌دهد نقاطی که با دایره‌ی توپر برای زمان‌های ۲۰ و ۳۰ دقیقه مشخص شده‌اند در هر سه نمودار شکل (۱) از بقیه نقاط در همین محدوده زمانی بالاتر قرار گرفته‌اند. این بدان معناست که اوزان روی استحصال شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد از دو دمای دیگر در این محدوده زمانی بیشتر است و لذا دمای بهینه نیز برای بازیابی روی از غبار دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. برای پی بردن به دلیل اینکه چرا با افزایش دما بالاتر از دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد وزن روی استحصال شده کاهش می‌یابد بایستی فشار بخار روی مذاب در دماهای ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد مد نظر قرار بگیرد. با توجه به این که فشار بخار روی مذاب از رابطه (۱) [16]:

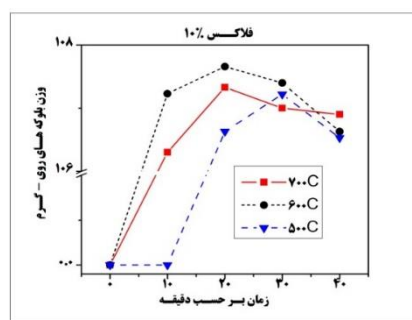
$$\ln(P_{\text{Zn(l)}}) = \frac{15250}{T} - 1.255 \ln(T) + 21.79 \quad (1)$$

تبعیت می‌کند لذا $\frac{P_{\text{Zn(at 700}^\circ\text{C)}}}{P_{\text{Zn(at 600}^\circ\text{C)}}} = 5.25$ بوده و این بدان معناست که مقدار تبخیر شدن روی در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد حدوداً پنج برابر بیش از دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. لذا این امر باعث خواهد شد مقدار روی بازیابی شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به صورت بخار درآمده و تلف شود. به همین دلیل دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد دمای مناسبی برای بازیابی روی نمی‌باشد.

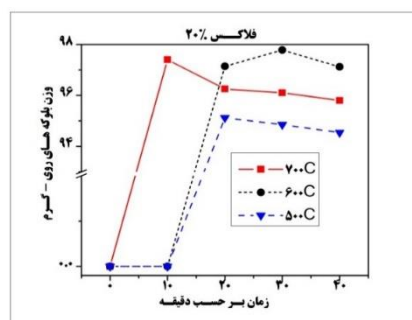


شکل ۲ اثر درصد وزنی فلاکس بر مقدار روی بازیابی شده و همچنین سرباره به دست آمده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در زمان های بهینه

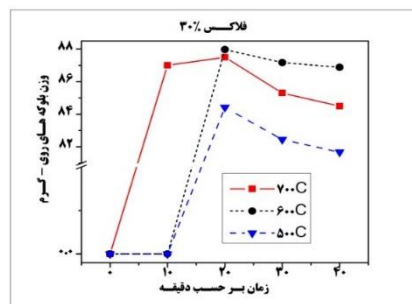
اولین نگاه به این نقاط نشان می دهد با توجه به این که وزن روی به دست آمده در مقدار ۸ درصد فلاکس، بیشترین می باشد پس بایستی این مقدار، مقدار بهینه فلاکس مصرفی در بازیابی روی باشد؛ اما تدقیق بیشتر در کیفیت روی استحصال شده نشان داد که اولاً سیالیت مذاب روی استحصال شده در درصدهای فلاکس زیر ۱۰ درصد کم است و ثانیاً درون بلوک های روی نیز مقدار زیادی آخال دیده می شود که مربوط به ناخالصی و اکسید روی موجود در غبار بوده و لذا فلز روی به دست آمده خالص نیست. از طرف دیگر آنالیز عنصری بلوک های روی نشان داد که بیشترین خلوص روی بازیابی شده برابر با ۹۹/۸ درصد بوده و مربوط به نمونه هایی است که در ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی فلاکس تولید شده اند. برای پی بردن به اینکه کدام درصد وزنی فی مابین ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی بایستی به عنوان ملاک بهینه مد نظر قرار گیرد بایستی به این نکته توجه شود که مقدار بهینه فلاکس مقداری است که طبق واکنش ۴ جدول (۱) برای کلرید کردن تمام اکسیدی که درون غبار وجود دارد کافی باشد. چرا که اگر مقدار فلاکس استفاده شده کمتر از این مقدار باشد تمام اکسید روی، تشکیل سرباره نداده و از مذاب روی جدا نمی شود؛ و از طرف دیگر چنانچه مقدار فلاکس از این مقدار بیشتر باشد طبق واکنش ۵ جدول



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱ مقایسه وزن روی استحصال شده در زمان های مختلف با استفاده از (الف) ۱۰ (ب) ۲۰ (ج) ۳۰ درصد وزنی فلاکس کلرید آمونیم

اثر مقدار فلاکس و تعیین درصد بهینه آن

پس از تعیین دما و محدوده زمانی بهینه، آزمایش هایی با درصدهای مختلف ۲، ۵، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی فلاکس در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و زمان های ۲۰ و ۳۰ دقیقه طراحی و انجام شد. برای این منظور مخلوط ۱۲۰ گرم غبار به همراه مقدار فلاکس لازم مورد استفاده قرار گرفت. میانگین مقادیر روی بازیابی شده به همراه میانگین اوزان سرباره به دست آمده در هر درصد وزنی فلاکس در شکل (۲) ارائه شده است.

نتیجه گیری

پژوهش حاضر با هدف انتخاب فلاکس مناسب برای استحصال روی مذاب از ضایعات غبار صنعت گالوانیزاسیون و همچنین تعیین شرایط بهینه آن انجام گرفت. غبار گالوانیزاسیونی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت تقریباً از ۸۰ درصد وزنی روی فلزی تشکیل شده بود. بررسی‌ها نشان داد که فلاکس کلرید آمونیم ضمن دارا بودن قابلیت بازیابی روی از غبار، ماده‌ای ارزان، فراوان و در دسترس می‌باشد. آزمایش‌ها نشان داد رانندومان بهینه بازیابی برابر با ۸۵٪ است. این راندمان در شرایط بهینه بازیابی یعنی دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، مقدار فلاکس ۲۰ درصد و زمان ۲۰ تا ۳۰ دقیقه به دست آمد.

(۱) با روی فلزی وارد واکنش شده و موجب هدر رفتن روی فلزی در سرباره می‌گردد. این نکته دلیل همین واقعیتی است که نقاط مربوط به سرباره در شکل (۲) همواره با افزایش درصد فلاکس افزایش از خود نشان داده‌اند. حال به منظور به دست آوردن مقدار فلاکس کلرید آمونیم مورد نیاز برای تبدیل تمام اکسید روی موجود در ۱۰۰ گرم غبار، محاسبه‌ای بر اساس ضرایب استوکیومتری واکنش ۴ انجام گرفت (رابطه ۶). این محاسبه نشان داد مقدار ۱۹/۴۹ گرم کلرید آمونیم برای تبدیل تمام ۱۴/۸۴ گرم اکسید روی موجود در ۱۰۰ گرم غبار مورد نیاز است. این مقدار معادل ۱۶/۳ درصد وزنی کلرید آمونیم در مخلوط غبار و فلاکس بوده و نزدیک به مقدار فلاکس ۲۰ درصدی است که بیشترین خلوص روی بازیابی شده در آن مشاهده گردید.

$$W_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{2W_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}} \times M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \\ = \frac{2 \times 14.84}{81.38} \times 53.45 = 19.49 \quad (6)$$

مراجع

1. Barakat M.A., "The pyrometallurgical processing of galvanizing zinc ash and flue dust", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 55, pp. 26-29, (2003).
2. Bright M.A., Deem N.J., Fryatt J., "The advantages of recycling metallic zinc from the processing wastes of industrial molten zinc applications", *The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 1-9, (2007).
3. Tolcin A.C., "Zinc" U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, (2015).
4. Dutra A.J.B., Paiva P.R.P., Tavares L.M., "Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust", *Minerals Engineering*, Vol. 19, pp. 478-485, (2006).
5. Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S., "Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 1-7, (2010).
6. Rabah M.A., El-Sayed A.S., "Recovery of zinc and some of its valuable salts from secondary resources and wastes", *Hydrometallurgy*, Vol. 37, pp. 23-32, (1995).
7. Shawabkeh R.A., "Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust", *Hydrometallurgy*, Vol. 104, pp. 61-65, (2010).

8. Tsakiridis P.E., Oustadakis P., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S., "Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 8-14, (2010).
9. Serdar Aktas M.A.E.A., "Recovery of zinc from galvanized scraps", *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, Vol. 26, pp. 395-402, (2002).
10. Matsuoka T., Kurozu S., "Process for recovering valuable metals from an iron dust containing a higher content of zinc", US Patent 5279643 A, (1986).
11. Sakamoto N., Takemoto K., Yamamoto N., Ohkochi I., Iwata Y., "Zinc recovery from zinc-bearing dusts by use of sensible heat of hot metal", *ISIJ International*, Vol. 35, pp. 1323-1330, (1995).
۱۲. رضوی زاده ح.، "متالورژی سرب و روی"، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۹۲).
13. SÖNmez S., Aktas S., AÇMa E., "A study on the treatment of wastes in hot dip galvanizing plants", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 42, pp. 289-300, (2003).
۱۴. کریمی زارچی ح. ر.، "استخراج فلز روی از ضایعات غبار صنعتی حاصل از فرایند گالوانیزه"، پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران، شیراز، (۱۳۹۵).
15. Geerdes M., Toxopeus H., Van Der Vliet C., Chaigneau R., Vander T., "Modern blast furnace ironmaking: an introduction", IOS Press, (2009).
16. Gaskell D.R., "Introduction to the thermodynamics of materials", Taylor & Francis, (2003).

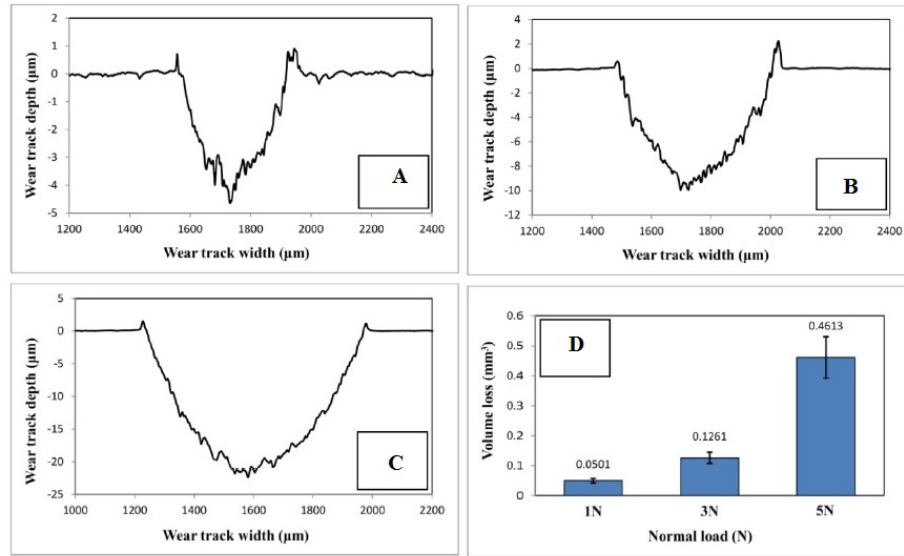


Fig. 4 Surface profiles of 4130 steel wear track under (a) 1, (b) 3 and (c) 5 N loads, and (d) columnar diagrams of wear volume loss versus normal load

4- Conclusions

1. With increasing the normal load, the contact stress between 4130 steel and Al_2O_3 ball increased.
2. In all wear samples the contact stress was higher than the ultimate tensile stress of 4130 steel. Therefore, the amount of plastic deformation and wear increase with increasing the normal load.
3. The experimental results verified the wear simulation of 4130 steel under different normal loads.

Simulation of Wear Behavior of AISI 4130 Steel Against Al_2O_3 Ball

M.J. Rajabloo¹ M. Rafiei² H. Mostaan³

1- Introduction

Wear is the volume loss of contact materials in relative motion. The wear and corrosion are the initial stages of material degradation and in other stages lead to friction, noise, unwanted heat and dimensional changes. These degradation mechanisms lead to decrease in lifetime of components and catastrophic failure. Mathematical modeling and computer simulation with high calculation efficiency and user-friendly software packs assist to predict and control surface degradation mechanisms with low cost and time. Therefore, it is possible to simplify and simulate wear process. In the present study the simulation of the wear behavior of 4130 steel against Al_2O_3 ball is investigated.

2- Experimental

The stages of the research include Cad model design, simulation of wear process with different loads and validation of simulations with experimental results. Two important universal standards of DIN and ASTM, suggest the ball-on-disk wear test for evaluating the wear behavior of materials. Based on this wear experiment, the map of disk and ball was drawn and the simulation process was performed. The Hertzian software was used for calculating contact stress between the disk and ball. 4130 steel and Al_2O_3 ball were used as pair wear. For simulation of the wear process ABAQUS software was used.

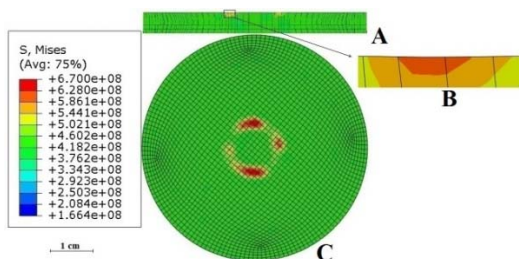


Fig. 1 Stress distribution areas in the disk under the normal load of 1 N

3- Results and Discussion

Wear simulation of 4130 steel under different normal loads. The stress contours in Fig. 1, Fig. 2 and Fig. 3 are up to 670 MPa for 4130 steel regarding the ultimate tensile stress of this steel. It means that the 4130 steel plastically deforms and the wear occurs after this stress. It can be easily

seen that the plastic deformation and wear have occurred in all samples. Also, as can be seen with increasing the normal load during the wear test, the plastic deformation area was increased on the surface of 4130 steel.

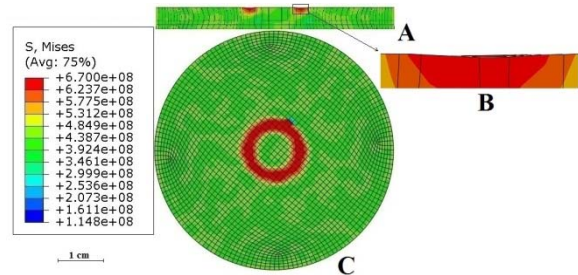


Fig. 2 Stress distribution areas in the disk under the normal load of 3 N

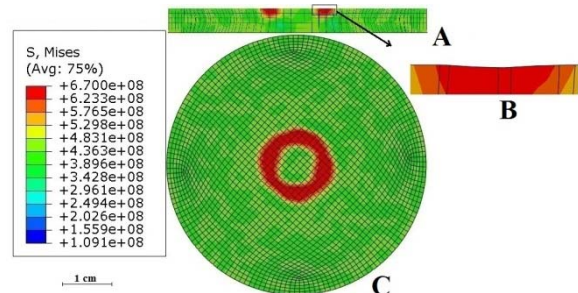


Fig. 3 Stress distribution areas in the disk under the normal load of 5 N

Wear behavior of 4130 steel according to experimental results. Fig. 4 shows the surface profiles of the wear track and the columnar diagrams of wear volume loss versus normal load for 4130 steel. As can be seen, with increasing the normal load from 1 to 5 N, the width and depth of the wear track increased, indicating the higher volume loss with increasing normal load (Fig. 4(d)). The increase in normal load resulted in higher contact stress and therefore, higher wear. Moreover, by increasing the frictional heat in the contact surface of Al_2O_3 ball and 4130 steel induced by increasing the normal load, the strength and hardness of 4130 steel were decreased. Therefore, the material was softer and more plowing could occur during the wear test. The presence of humps at the boundary of the wear track indicated plastic deformation and mass transfer. It has also been reported that with increasing the normal load, the contact stress and frictional heat are increased to over the elastic limit of one or both contact surfaces. Therefore, the plastic deformation of asperities increases the real contact surface. Other researchers have reported the same behavior.

¹ B.S Student Young Researchers and Elite Club, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

² Corresponding Author: Assistant Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran. Email: m.rafiei@pmt.iaun.ac.ir

³ Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran.

Spectra: 5-ZONE A

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Aluminium	K series	4.08	4.89	16.41
Nickel	K series	1.72	2.06	3.17
Copper	K series	9.13	10.93	15.57
Tungsten	L series	40.80	48.85	48.47
Zirconium	L series	27.78	33.27	16.38
Total:		83.5 %		

Fig. 3 shows the quasi-static stress–strain curves of $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=0,2)}$ composite samples infiltrated at 950°C for 15 min.

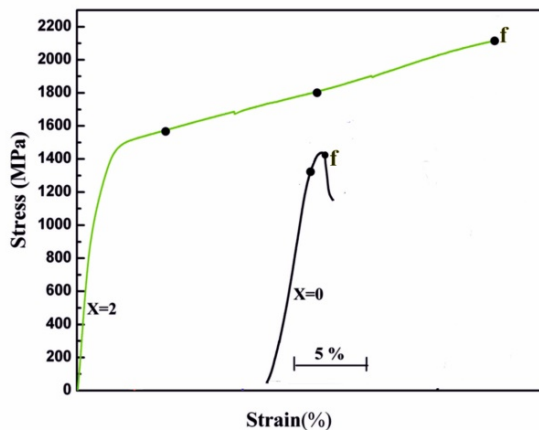


Fig. 3 Stress–strain curves of $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=0,1,2,3)}$ composite samples infiltrated at 950°C for 15 min

As shown in Fig. 3, the composite sample with $X=2$ has the best mechanical properties (plastic strain and compressive strength) and the lowest plastic strain and compressive strength belongs to the composite sample with $X=0$. As shown in Fig. 3, the amount of plastic strain before failure in the composite sample with $X=2$ is 28%.

Fig. 4 and Fig. 5 show the backscattered SEM micrographs of BMG matrix and $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=0)}$ composite sample (at failure point according to the detected points in Fig. 3) infiltrated at 950°C for 15 min.

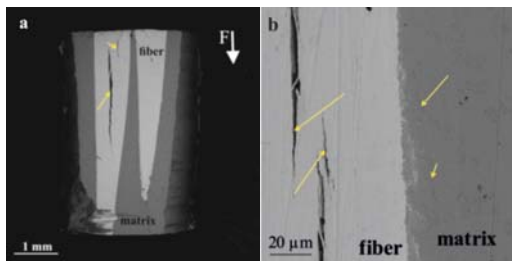


Fig. 4 SEM backscattered micrographs at matrix and fiber in different stages of compressive test in $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=0)}$ infiltrated at 950°C for 15 min at failure point

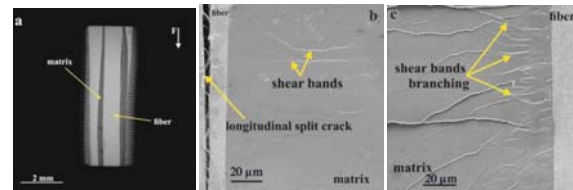


Fig. 5 SEM backscattered micrographs at matrix and fiber in different stages of compressive test in $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=2)}$ infiltrated at 950°C for 15 min at failure point

With comparison of the presented figures, it can be concluded that the fracture happens within the tungsten fiber near the W/BMG interface region with the increase of the external loading at the fracture point. The shear bands are formed in the composite sample with $X=0$ but they do not have enough time to propagate in the BMG matrix due to rapid conversion of shear bands to shear cracks and for this reason the shear bands are not visible in the matrix and W/BMG interface distinctly in Fig. 4. The SEM micrographs of the fracture surface from the $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=0,2)}$ composite samples are shown in Fig. 6.

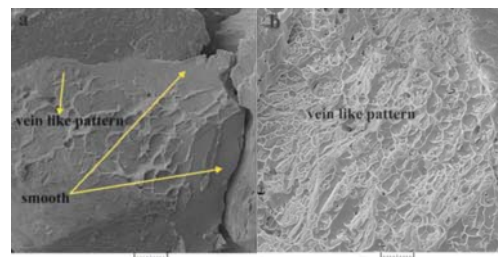


Fig. 6 SEM micrographs of fracture surface from the $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=0,2)}$ composite samples infiltrated at 950 °C for 15 min a) $X=0$ b) $X=2$

As can be recognized in Fig. 6, there are two regions; first one is a vein like pattern, being typical fracture feature for metallic glass and second one is smooth. According to Fig. (6-b), the density of the veins has increased with the addition of Nb in the matrix and increase of the shear bands propagation.

4- Conclusions

The addition of two atomic percent Nb in $W/(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5)_{100-x}Nb_{(x=2)}$ composite sample cause the lack of the W_2Zr crystalline phase formation in the composite interface and this reason can delay the shear bands conversion to cracks. The propagation of shear bands in this composite also cause the increase of shear bands numbers and local melting within them. Therefore, the composite fracture surface converts to vein-like pattern mode during the compressive test.

Investigation of the Failure Behavior of $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ Composite Tungsten Wire Reinforced During Compressive Test

M. Mahmoodan¹ R. Gholamipour²
Sh. Mirdamadi³ S. Nategh⁴

1- Introduction

Monolithic BMGs generally fail in a catastrophic manner during deformation at room temperature due to the formation of highly localized shear bands. To overcome this problem and in order to achieve an extended ductility, a fabrication of BMG composites has been practiced. During a melt infiltration process, in Zr-based BMG matrix reinforcement by tungsten wire composites, tungsten diffuses into the matrix and zirconium diffuses into the tungsten fiber leading to formation of a diffusion bond in the interface of the composite. When a liquid alloy spreads on a tungsten fiber, further interdiffusion may cause higher dissolution of the tungsten fiber resulting in the formation of some crystalline phases presenting as a layer (known as reaction layer) or particles (called as convection of particles) in the microstructure of the matrix. It is reported that some refractory elements such as Nb and Ta can reduce the interface interaction of W/Zr-based BMG matrix composite. The BMG materials deform heterogeneous at low temperature and high strain rate. During the compressive test the vein like pattern forms that is being typical fracture feature for metallic glass. This vein-like pattern often extends along a uniform direction which was explained by the local melting within the primary shear bands. In this study the failure behavior of W/ $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ composite during compressive test has been investigated.

2- Experimental

Ingots of $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ were prepared by arc melting high purity elements in Ti-gettered and Ar atmosphere on a water-cooled copper crucible. The prepared molten alloy was cast into a water-cooled copper mold (i.e. using suction casting method) to make BMG rods with a 4mm diameter. A tungsten wire of 1mm diameter was strengthened and cut into 50mm lengths and cleaned in an ultrasonic bath of acetone and ethanol. The tungsten wires were placed at the bottom of sealed 4mm ID stainless steel tubes (304). The volume fraction of W wires was 70%. The assembly of the tubes was washed by repeated evacuation (up to 10^{-5} mbar) and by purging high purity Ar gas several times followed by heating at temperature of 950°C in an electrical furnace and holding for 15 min under a 3.5 bar Ar pressure then they were quenched in water. Composite specimens were cut by a

low speed saw for preparing quasi-static compression test samples. Mechanical properties were measured with a SANTAM (STM250) testing machine. The gauge dimension of specimens was 4mm in diameter and 8mm in height for compressive test and the strain rate was 10^{-4} s^{-1} . The microstructural observations were carried out by scanning electron microscopy (SEM) VEGA TESCAN model.

3- Results and Discussion

The backscattered micrographs of W/ $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ composites infiltrated at 950°C for 15 min are shown in Fig. 1.

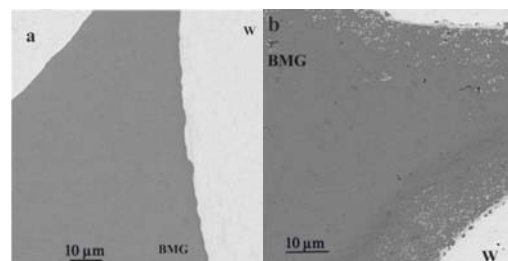


Fig. 1 SEM backscattered micrographs of W/ $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ composites that infiltrated at 950°C for 15 min a) X=2 b) X=0

According to Fig. 1 the formation of crystalline phase is seen in Nb free composite sample in Fig. (1-a). The SEM backscattered micrographs of The Nb free composite is shown in Fig. 2. According to Fig. 2 the crystalline phase is formed near the matrix. The energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis from this phase is shown in Table 1. The W_2Zr intermetallic crystalline phase forms in the composite interface or matrix because of high affinity between Zr and W.

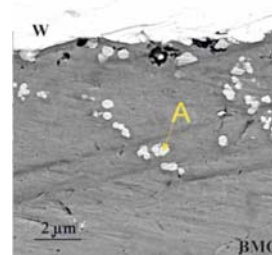


Fig. 2 SEM backscattered micrographs of W/ $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{100-x}\text{Nb}_x$ composites that infiltrated at 950°C for 15 min.

Table 1 Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis from the W_2Zr

¹ Ph.D. student Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor, Department of Advanced Materials and Renewable Energy, Iranian. Research Organization for Science and Technology (IROST) Tehran, Iran.
Email: rgholamipour@gmail.com

³ Professor, Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

⁴ Professor, Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

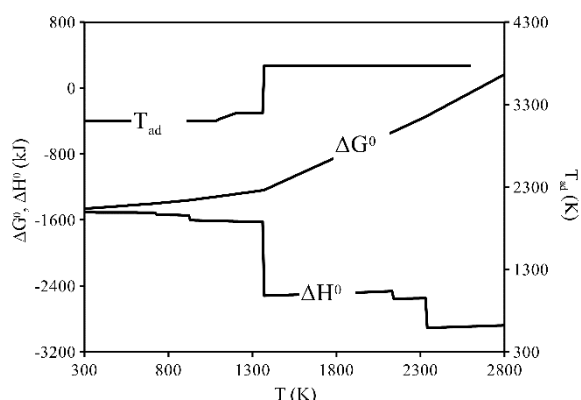


Fig. 1 ΔG° , ΔH° and T_{ad} curves of the formation reaction of TiB_2 - TiC - MgO composite powder in the TiO_2 - B_2O_3 - Mg - C mixture (reaction (1))

Experimental results:

TiO_2 - B_2O_3 - Mg system: Experimental observations showed that an SHS reaction occurs during the microwave heating of TiO_2 - B_2O_3 - Mg mixture. XRD results showed that the product contains some amounts of unwanted phases (such as $Mg_3B_2O_6$). In order to eliminate the unwanted phases, Mg amount in the system was increased. It was found that a pure TiB_2 - MgO composite powder can be obtained using TiO_2 : B_2O_3 :7 Mg mixture.

TiO_2 - Mg - C system: The results of this system revealed that the TiC - MgO composite powder (free from unwanted phases) can easily be synthesized from a TiO_2 :2 Mg : C mixture and via an SHS reaction activated by microwave heating.

TiO_2 - B_2O_3 - Mg - C system: Regarding the optimum amounts of Mg for the TiO_2 - B_2O_3 - Mg and TiO_2 - Mg - C mixtures, TiB_2 - TiC - MgO composite can be synthesized using a 2 TiO_2 : B_2O_3 :9 Mg : C mixture. In agreement with the thermodynamic predictions, microwave heating of the 2 TiO_2 : B_2O_3 :9 Mg : C mixture brought about the occurrence of an SHS reaction in the system. As Fig. 2A shows, the product of the SHS reaction was merely consisted of TiB_2 , TiC and MgO phases.

The product was treated by a diluted HCl solution, which could dissolve the MgO phase and produce a pure TiB_2 - TiC composite. The XRD result is shown in Fig. 2B and confirms the successful removal of MgO from the product.

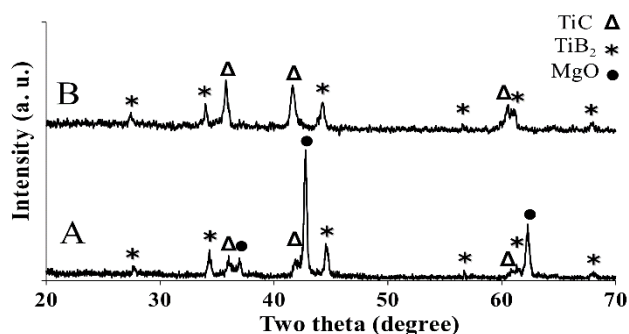


Fig. 2 XRD patterns of 2 TiO_2 : B_2O_3 :9 Mg : C mixture A) after microwave heating and B) after acid leaching

SEM investigations of the synthesized TiB_2 - TiC - MgO powder showed the formation of large and dense agglomerates which was the sign of system high-temperatures. MgO (which forms a melt at high-temperatures) acted as an adhesive and connected the TiB_2 - TiC particles.

It was found that the acid leaching of the MgO phase decreases the particles size of the product and yields a product with 100-150 nm average particle size. Fig. 3 represents the SEM image of the obtained TiB_2 - TiC powder.

4- Conclusions

- Thermodynamic predictions and experimental results confirmed the occurrence of combustion reactions in the TiO_2 - B_2O_3 - Mg - C system as well as its sub-systems.

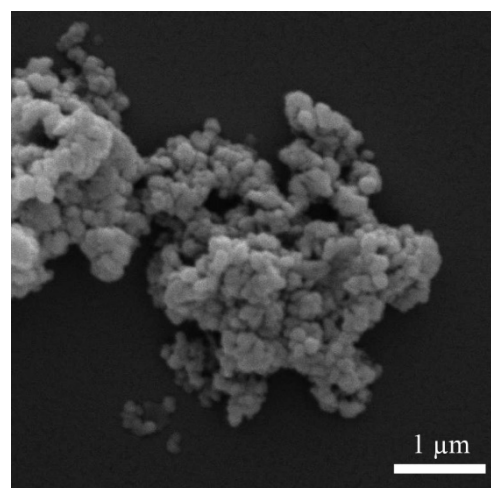


Fig. 3 SEM image of the synthesized TiB_2 - TiC powder

- TiB_2 - TiC - MgO composite was obtained by microwave heating of a 2 TiO_2 : B_2O_3 :9 Mg : C mixture.
- Acid leaching was found effective for the purification of the synthesized powder.
- The average particle size of the synthesized TiB_2 - TiC powder was 100-150 nm.

Fabrication of TiB₂-TiC Composite through Microwave Assisted Self-propagating High-Temperature Synthesis Method

A. Ghanbari¹ M. Dastjerdi² A. Faeghinia³ M. Sakaki⁴

M. Sh. Bafghi⁵

1- Introduction

TiB₂-TiC composite has excellent properties such as high melting point, excellent abrasion resistance, high hardness, good thermal stability and high corrosion resistance. Hence, this composite has been used in various applications such as abrasion resistant parts, cutting tools, forming molds, lightweight parts, jet engines and heat exchangers.

TiB₂-TiC composite is usually produced by powder metallurgy (PM) method. This method requires high-temperatures and long heating times and therefore is costly. Recently, use of microwave assisted self-propagating high-temperature synthesis (MASHS) has been proposed for the production of TiB₂-TiC composite. Some of the benefits of this method are: high production rates, simplicity, low energy consumption and product purity.

It has been shown that the TiB₂-TiC composite can be synthesized from a Ti-B₄C mixture and in a microwave oven. Increasing the mixing time of the reagents eliminated the formation of the unwanted products. It also prevented the synthesis of the intermediate compounds in the final powder and shortened the synthesis time. The main drawback of this route was the high-price of the reagents.

In this research, the fabrication of TiB₂-TiC composite via MASHS method and by use of low-cost raw materials (i.e. oxides compounds) has been studied. Synthesis was performed in a domestic microwave oven. Moreover, thermodynamic calculations were employed in order to predict the type of possible reactions in the system.

2- Experimental

In this study, an inexpensive route was proposed for the fabrication of TiB₂-TiC composite powder. Raw materials (i.e. TiO₂, B₂O₃, Mg and C) were mixed by hand and pressed into cylindrical samples (10 mm diameter and 4 mm height). Microwave heating was performed using a domestic microwave oven (SAMSUNG: GE2370G, 850 watts output power). During the microwave heating, the ignition and sparking of the samples were considered as the signs for the occurrence of a combustion reaction. Phase compositions of the heated samples were determined using an XRD device. Moreover, an SEM

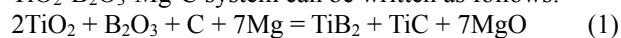
(equipped with EDX detector) machine was employed for the observation of the microstructure and morphology of the samples.

In order to obtain a pure TiB₂-TiC powder, the byproduct of the reactions (i.e. MgO phase) was leached out using 20 vol. % HCl solution. Temperature and time of the acid leaching process were 50° C and 2 hours, respectively.

In all parts of this research, ΔG° , ΔH° and T_{ad} (i.e. adiabatic temperature) values of the probable reactions were calculated and used, in order to get an insight into the system and predict the type of the reactions.

3- Results and Discussion

Thermodynamic calculations: The overall reaction in the TiO₂-B₂O₃-Mg-C system can be written as follows:



In fact, reaction (1) is the combination of the reduction reactions (reactions (2) and (3)), the reaction between the reduced elements (reaction (4)) and the reaction in the Ti-C system (reaction (5)).



Thermodynamic results showed that reactions (2) to (5) have negative ΔG° values. This indicates the tendency for the reactions progress. In addition, these reactions are very exothermic (i.e. $\Delta H^\circ < 0$). Therefore, it is expected that the temperature of the system will be increased during the reactions. Our calculations showed that the adiabatic temperature (T_{ad}) of all reactions are above 1800 K. Thus, according to the Marzhanov's criterion, the type of reactions (2) to (5) will be SHS.

Further investigations revealed that the chemical reactions in the TiO₂-B₂O₃-Mg-C mixture most probably initiate with reaction (3). Subsequently, the heat released from reaction (3) activates reactions (2), (4) and (5) which forms the TiB₂-TiC-MgO composite (reaction (1)). ΔG° , ΔH° and T_{ad} curves of the reaction (1) are presented in Fig. 1.

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran.

² Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran.

³ Ceramic Division, Materials and Energy Research Center (MERC), Tehran, Iran.

⁴ Corresponding Author: Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran.
Email: masoudsakaki79@gmail.com

⁵ School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

colloidal titania-ceria composites exhibited more photocatalytic activity than pure titania in the early times of radiation. Fig. 7 compares photocatalytic efficiency of the colloidal samples.

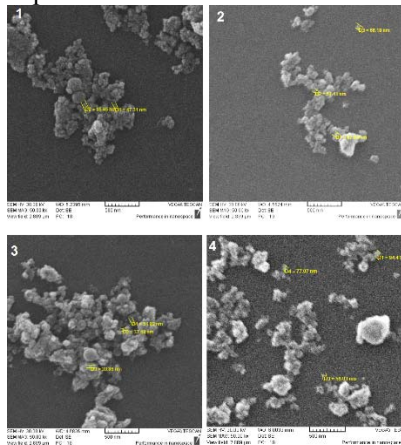


Fig. 3 SEM images of titania-ceria composites with molar ratio of Ce/Ti: 1) 0.05 (colloidal), 2) 0.1 (colloidal), 3) 0.05 (polymeric), 4) 0.1 (polymeric)

XRD. Fig. 4 shows the XRD patterns of colloidal samples.

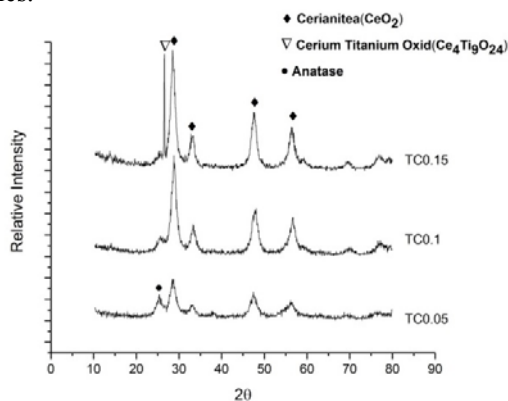


Fig. 4 XRD patterns of the colloidal samples calcined at 450°C

Fig. 5 compares the XRD patterns of the polymeric samples.

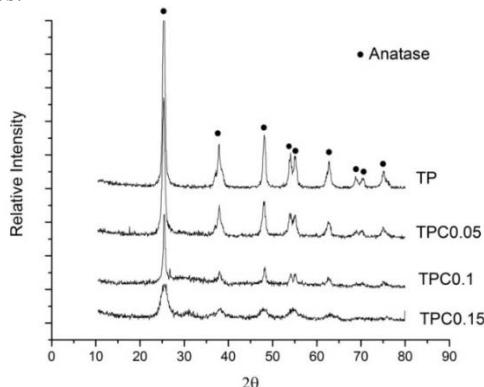


Fig. 5 XRD patterns of the polymeric samples calcined at 450°C

4- Conclusions

In this study, titania sol was separately synthesized by colloidal and polymeric methods. Titanium tetra-isopropoxide, isopropanol, cerium nitrate, deionized water; nitric acid and chloride acid were used as raw materials for the preparation of titania sols. Cerium-doped titania sols

were prepared by different ratios of 0.05, 0.1 and 0.15 in colloidal and polymeric methods. According to the results, the titania-ceria composites produced by the polymeric method showed better photocatalytic activity than the pure titania. Photocatalytic efficiency increased from 67.39% for pure polymeric titania to 81.39% for cerium-doped polymeric titania with a molar ratio of Ce/Ti equal to 0.05. The photocatalytic efficiency of samples with Ce/Ti molar ratio of 0.1 and 0.15 was calculated to be 80.25 and 79.34, respectively. Also, the colloidal titania-ceria composites exhibited more photocatalytic activity than pure titania in the early times of radiation.

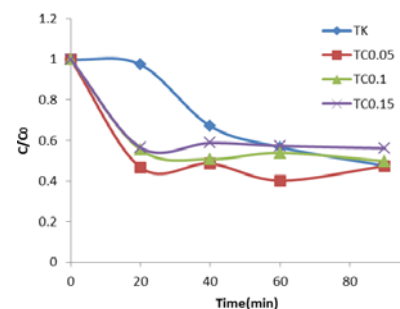


Fig. 6 Photocatalytic activity of the colloidal samples

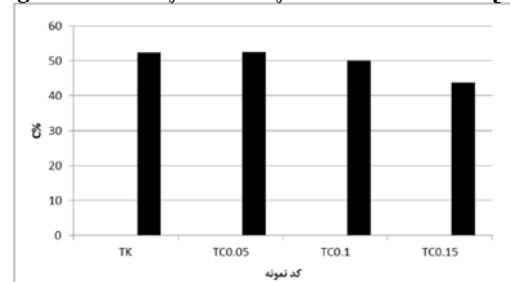


Fig. 7 Photocatalytic efficiency of the colloidal samples

Fig. 8 and Fig. 9 compare photocatalytic activity and efficiency of polymeric samples.

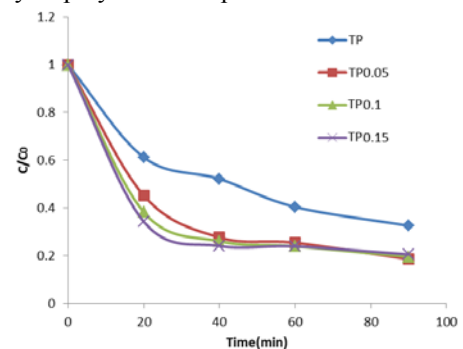


Fig. 8 Photocatalytic activity of the polymeric samples

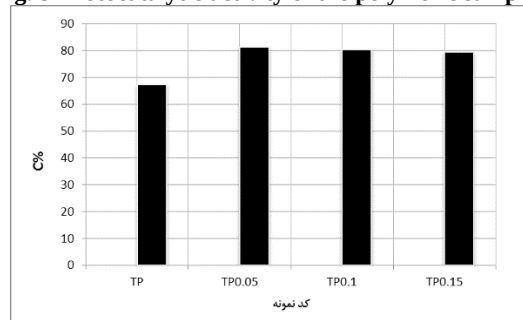


Fig. 9 Photocatalytic efficiency of the polymeric samples

Investigation of Effect of Ceria on Phase Behavior and Photocatalytic Properties of Colloidal and Polymeric Nano-Titania

H. Sarpoolaki¹ V. Tajer-Kajinebaf² H. Heydari Boroujeni³

1- Introduction

Nano-titania, as a photocatalyst, has problems such as agglomeration of nanoparticles, phase transformation, reduction of surface area at high temperatures, recombination of electron-hole, lack of activity in the visible light range, problem of nanocatalyst recycling of aqueous suspension and so on. Studies have recently been carried out on the addition of rare earth elements such as Ln, Nd, Eu and Ce to titania, which reported activity in the visible light range. Rare earth elements mixed with titania show a red shift due to doping leading to the formation of inter band states. Moreover, addition of rare earth element is found to reduce recombination of the electrons and holes effectively by trapping them as well as by facilitating their faster movement along the surface of titania. Among the various rare earths, Ce has been reported to consistently show activity in visible region when mixed with titania. Among the lanthanide oxides, the catalytic properties of ceria have received much attention due to two features of (1) the redox couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ with the ability of ceria to shift between CeO_2 and Ce_2O_3 under oxidizing and reducing conditions; and (2) the easy formation of labile oxygen vacancies with the relatively high mobility of bulk oxygen species. The band-gap energy of titania and doped titania with ceria with concentrations of doping (1-10%) has been studied. As expected, the replacement of Ce decontamination in the TiO_2 structure will change the edge of the initial absorption to a higher wavelength, called the "red shift", and reduce the band-gap energy to a concentration of 9% of the dopant. Cerium is a particular lanthanide element and it has two stable oxidation states: Ce^{4+} and Ce^{3+} . As a result of an apparent difference in the ionic radius between Ce and Ti ions, CeO_2 and TiO_2 phases can coexist in the mixed oxides.

2- Experimental

Isopropoxide titanium, isopropanol, nitric acid 65%, chloridric acid 37%, cerium nitrate and deionized water were used as raw materials in this research. The preparation processes of the colloidal and polymeric titania-ceria composites are shown in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. The molar ratio of Ce/Ti in the synthesis of titania-ceria sol was 0.05, 0.1 and 0.15.

3- Results and Discussion

SEM. Fig. 3 shows SEM images of the colloidal and polymeric samples. As shown, the particle size is below 100 nm for Ce-doped titania samples with different mole ratio. The small size of the crystallites leads to improved surface properties, increased surface area and photocatalytic properties.

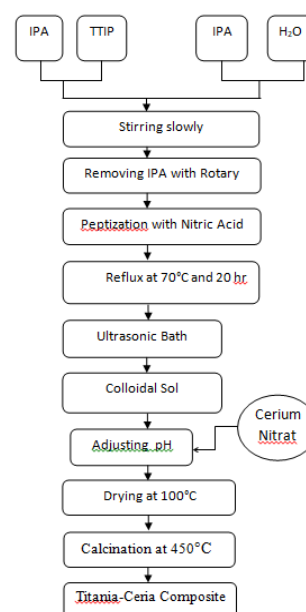


Fig. 1 Preparation process of colloidal titania-ceria composite

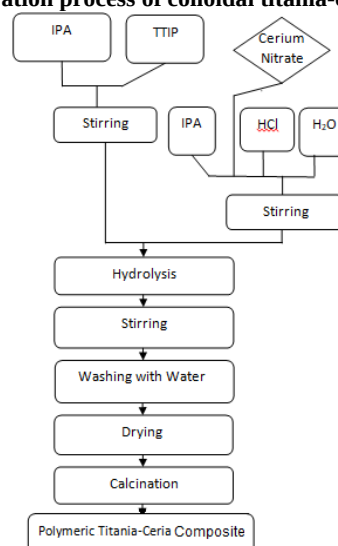


Fig. 2 Preparation process of polymeric titania-ceria composite

The XRD peaks at $2\theta=25.241$ and 47.981 belong to anatase TiO_2 . The intensity of anatase TiO_2 peak decreased when ceria content increased.

Photocatalytic Properties. Fig. 6 shows photocatalytic activity of the colloidal samples with different Ce/Ti molar ratios. According to the results, the titania-ceria composites synthesized by the polymeric method showed better photocatalytic activity than the pure titania. Photocatalytic efficiency increased from 67.39% for pure polymeric titania to 81.39% for cerium-doped polymeric titania with a molar ratio of Ce/Ti equal to 0.05. The photocatalytic efficiency of samples with Ce/Ti molar ratio of 0.1 and 0.15 was calculated to be 80.25 and 79.34, respectively. Also, the

¹ Corresponding Author: Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran. Email: hsarpoolaky@iust.ac.ir

² Department of Materials Engineering, Takestan Branch, Islamic Azad

University, Takestan, Iran.

³ School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

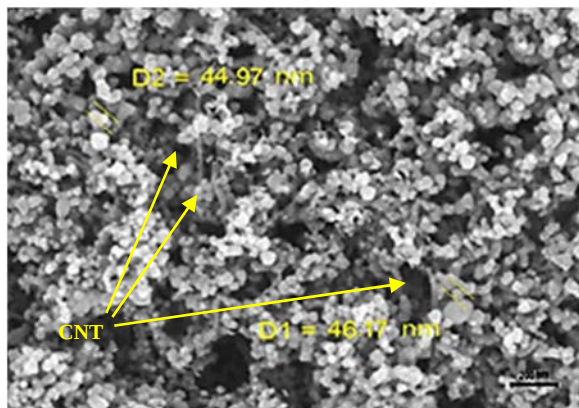


Fig. 2 FE-SEM image of TiO_2 :4%wt.MWCNT thin film morphology

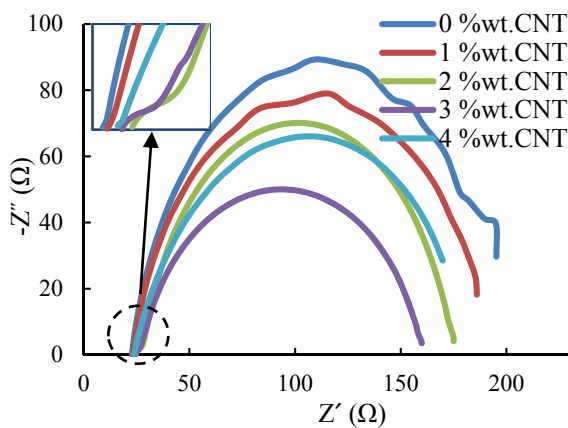


Fig. 3 Nyquist curves of DSSCs fabricated of TiO_2 :MWCNT anodes

Current density-voltage curves of DSSCs fabricated of TiO_2 -MWCNT anodes (Fig. 4) represent that by increasing the amounts of MWCNTs, open circuit voltage (V_{oc}) values arise at first and then decrease. The reason is that low incorporation of MWCNTs in TiO_2 layer can reduce charge carriers recombination and resistance. Meanwhile, it has been reported that surface treatment usually increases V_{oc} values regardless of the nature and properties of the coated material on the electrode. The short circuit between FTO and electrolyte through MWCNTs can also be a reason for V_{oc} decrease in excessive amounts of MWCNTs. A same observation is seen in the case of short circuit current density (J_{sc}). The reasons for J_{sc} improvement in low amounts of MWCNTs is increment of electron collection and transfer in porous layer due to electrical conductance enhancement. However, excessive amounts of MWCNTs reduce J_{sc} due to decreasing the adsorption sites for the dye, caused by the crack formation on the surface of the electrode, and also increasing the back electron transfer to the electrolyte through MWCNTs. Increment in the values of fill factor (FF) is caused by resistance decline in the interface of electrolyte/dye/nanoparticle, because of TiO_2 electrode electrical conductance improvement.

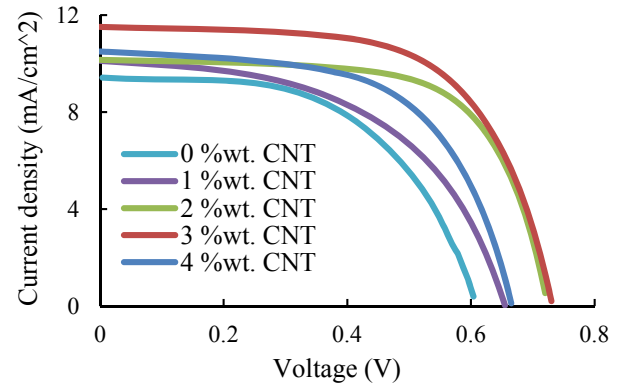


Fig. 4 Current density-voltage curves of DSSCs fabricated of TiO_2 :MWCNT anodes

4- Conclusions

TiO_2 -MWCNT nanocomposite thin films containing various percentages of MWCNTs were coated on FTO substrates by sol-gel dip coating technique. Then, DSSCs were assembled by using anodes made of the nanocomposite films, iodide/triiodide redox couple electrolyte and platinum coated FTO cathodes. Cell having TiO_2 -3wt.% MWCNT anode showed maximum solar to electric energy conversion efficiency of 5.31%, which is 69% higher than the conventional TiO_2 solar cell. The enhancement of conversion efficiency was attributed to the increased electrical conductivity of the anode, decreased charge carriers recombination in it and low charge transport resistance at the TiO_2 /dye/electrolyte interface.

Improvement of the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cell by Using TiO₂:CNT Nanocomposite Photoanode

S. Daneshvar e Asl,¹ S.K. Sadrnezhad²

1- Introduction

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have gained great attention due to their low production cost, favorable efficiency, and simple fabrication process, in comparison with conventional silicon solar cells. Generally, titanium dioxide (TiO₂) has been used as the working electrode in DSSCs owing to higher resulting efficiency than other semiconductors. In order to increase TiO₂-based solar cells efficiency, photogenerated charge carriers recombination should be prevented. Carbon nanotubes (CNTs) have been studied widely because of their high electrical conductivity, chemical stability, high surface area, and tube-like structure. CNTs' high electron affinity can be useful for the electrons collecting that improves carrier mobility in DSSCs.

In this paper, TiO₂:CNT nanocomposites containing different percentages of CNTs, have been synthesized via the sol-gel method and utilized as the anodes in DSSCs, in order to investigate the possibility of developing the performance of them.

2- Experimental

At first, chemical oxidation treatment was done on the multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs), for the functional groups generation on their surface. TiO₂ sol was prepared by the partial hydrolysis and condensation of titanium butoxide with water. In the next step, TiO₂ thin films including various percentages of MWCNTs (0-4 wt.% of the sol) were coated on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates via the sol-gel dip coating technique. The coated substrates were immersed in N719 dye solution for the dye sensitization. Finally, the sandwich DSSCs were assembled by using these anodes, iodide/triiodide redox couple electrolyte and platinum coated FTO cathodes.

3- Results and Discussion

TiO₂:MWCNT thin films XRD patterns correspond to the anatase phase in all coatings. Appeared peaks correspond to (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) and (224) planes, respectively. It should be noted that characteristic peak of CNT in $2\theta=26^\circ$ cannot be observed in spectra, because of overlapping with anatase (101) peak. Another reason can be mass difference

between MWCNTs and TiO₂ in nanocomposite thin films. By TiO₂ crystallite size measurement by Williamson-Hall equation, it was found that the size of anatase crystallite decreases with increasing the amounts of MWCNTs in the sol due to MWCNT hinders the crystallite growth of TiO₂. The grain boundaries act as trap sites in the electrons motion pathways. Consequently, TiO₂ crystallite size decline results in recombination increment which is not favorable.

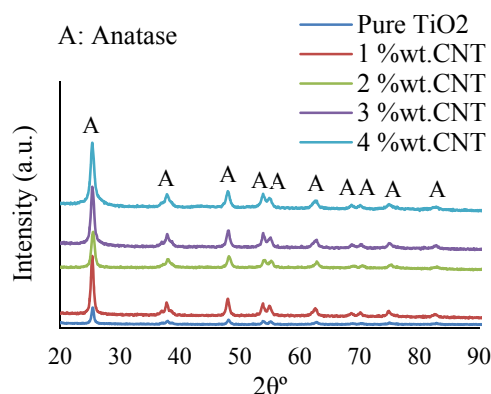


Fig. 1 XRD patterns of TiO₂: MWCNT thin films

Fig. 2 shows FE-SEM image of TiO₂:MWCNT thin film morphology. In this image, clusters of TiO₂ nanoparticles with approximately spherical shape and 45 nm size, and CNTs are observed. MWCNTs are dispersed monotonously in TiO₂ matrix and there is a desirable contact with the nanoparticles. Coating porous structure is caused by solvent exit during annealing.

Nyquist curves of DSSCs fabricated of TiO₂:MWCNT anodes (Fig. 3) show that charge transfer resistance in the interface of electrolyte/dye/TiO₂ is decreased in comparison to the cell fabricated of pure TiO₂ anode; because CNT one-dimensional structure helps photogenerated electrons transfer and leads to charge carriers recombination decline. Coating conductance increment can be another reason for this event. DSSC fabricated of TiO₂:3%wt.MWCNT thin film have the least charge transfer resistance and as a result, the most electron transport rate. It is seen that an increase in MWCNT amounts leads to interface resistance increment. Excessive presence of MWCNTs results in a competition in the light harvesting between it and dye-sensitizer.

¹ Ph.D. student Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

² *Corresponding Author: Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

Email: sadrnezh@sharif.edu

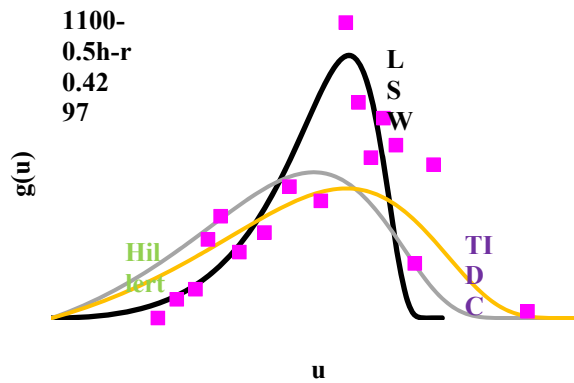


Fig. 3 Particle size distribution of annealed specimen under rapid heating (30 min, 1100 °C)

4- Conclusions

- Due to the effect of rapid induction heating process on diffusion coefficient of solute elements i.e. zirconium and aluminum, this treatment increases the dissolution kinetics of high zirconium and also γ - γ' eutectic structures.
- Rapid induction heating accelerates the growth rate of γ' precipitates in the dendritic regions of the alloy at the beginning of the process but after a while its effect diminishes. This process has no significant effect on growth mechanism. Particle size distribution of the precipitates obeys the PSD based on LSW theory, especially in precipitates with smaller radius, although high γ' volume fraction cause coalescence of the particles and this to some extent reduce the agreement between the PSD of the particles and LSW theory.

Rapid Heating Effects on Microstructure of a Ni₃Al Base Alloy Containing Cr, Mo, Zr and B

H.B. Motejadded¹ M. Soltanieh²

1- Introduction

Ni₃Al base intermetallic alloys such as IC221M have received considerable attention in recent years due to good combination of physical and mechanical properties at high temperatures. IC221M has been used for industrial applications such as transfer rolls in steel heat treatment furnaces. These rolls work at temperatures around 900°C and were replaced with H series cast austenitic steels which leads to a better resistance of the rolls in distortion and blistering pick-up. Temperature has significant effects on the microstructure, oxidation behavior and mechanical properties of this alloy. Despite the good effects of the zirconium rich phase, as a non equilibrium structure in IC221M, it is detrimental for performance in casting behavior of this alloy. Solution treatment before application can improve its oxidation behavior by reducing the volume fraction of this phase. One of the suitable methods for decreasing the elimination time of zirconium rich phase is applying rapid induction heating. This type of heat treatment increases the diffusion coefficient by inducing stress on the specimen and therefore, can affect all diffusion controlled processes.

2- Experimental

The chemical composition of the alloy used in this study is Ni-7.9Al-7.7Cr-1.4Mo-1.7Zr-0.008B (wt. %). The alloy was produced with VAR technique. Effect of rapid induction heating on the microstructure of the alloy was investigated. The annealing temperature was 1100°C, the frequency of heating cycles was fixed at 8500 Hz and the heating rate was about 21°C.sec⁻¹. The specimens were heated for 15 and 30 minutes at 1100°C. After annealing, all specimens were etched and examined with SEM. Mean radius of the γ' precipitates was determined using SEM micrographs. The volume fraction of γ' precipitates and high zirconium phase was determined. The microstructural changes which occurred during rapid induction heating were compared with the microstructure of specimens annealed for up to 43 hours at 1100°C with 0.167°C.sec⁻¹ heating rate.

3- Results and Discussion

Microstructural changes in the dendritic and inter-dendritic region during normal and rapid heating process are clarified using scanning electron microscopy and image analyzing technique and are presented in Fig. 1. Based on image analyzing technique, the as-cast microstructure consists of about 63-66 volume percent of γ' phase. Results showed that rapid heating can accelerate

the elimination speed of high zirconium phase as shown in Fig. 2 and also the growth kinetics of γ' precipitates shown in Fig. 3, but has no significant effect on the growth mechanism.

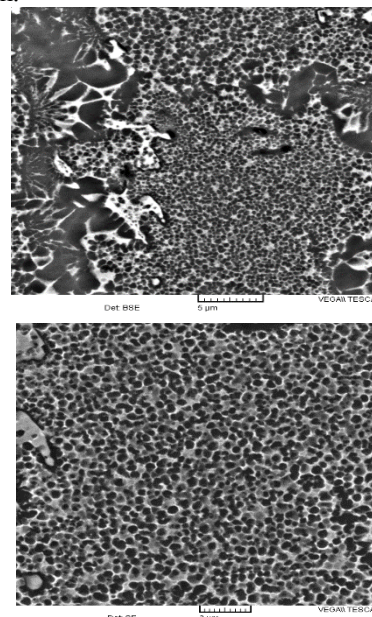


Fig. 1 SEM micrograph showing microstructural changes in the dendritic and inter-dendritic regions under rapid heating

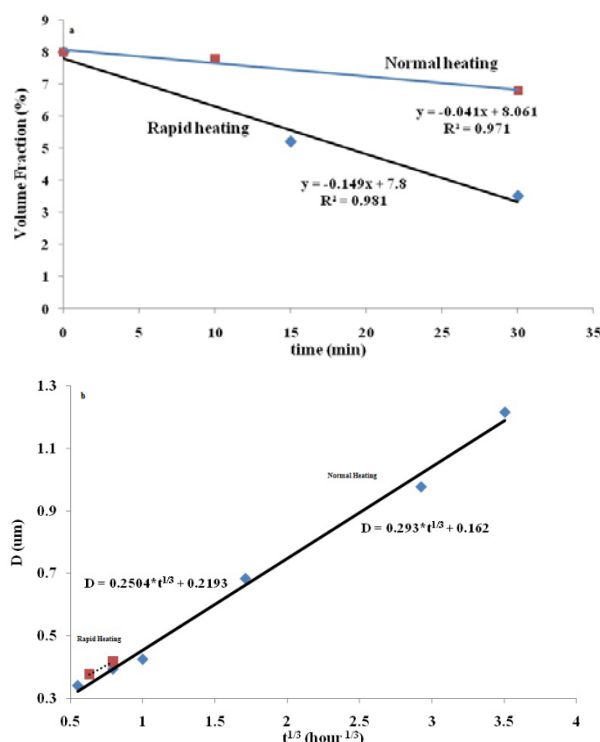


Fig. 2 Change in high zirconium volume fraction (a) and γ' growth kinetics (b) during normal and rapid heating

¹ Corresponding Author: Assistant Professor, Iran University of Science and Technology, School of New Technologies, Tehran, Iran.

Email: banna@iust.ac.ir

² Professor, Iran University of Science and Technology, School of New Technologies, Tehran, Iran.

microstructure. Also, a few bulging are detected implying the fact that discontinuous dynamic recrystallization (DDR_X) is a possible but limited mechanism for grain refinement. It is seen that the lowest rotational speed (600 rpm) is not able to induce enough deformation through the structure. Therefore, CDR_X is partially occurred and volume fraction of the LABs remains high (26%) in comparison to the base metal (19%). Increasing the rotational speed to 1000 rpm, improves recrystallization process. Therefore, the grain size and volume fraction of LABs is reduced to 2.5 μm and 13%, respectively. On the other hand, once more strain is induced by applying higher rotational speed (1600 rpm), the grain size and volume fraction of LABs increases to 5.1 μm and 31%, respectively.

TEM was used to observe the morphology, size and distribution of precipitates, in the base metal and FSW samples (Fig. 3). The precipitates at the SZ is broken up and homogenously distributes or dissolves during FSW at 1000 rpm (Fig. 3(b) in respect to Fig. 3(a)). By increasing the induced strain, very few number of spherical shaped η' precipitates ($< 20 \text{ nm}$) is observed at 1600 rpm (Fig. 3(c)).

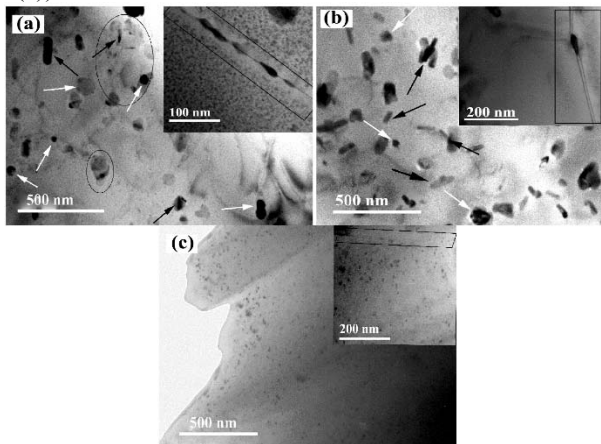


Fig. 3 Bright field TEM micrographs of (a) 7075-T6 aluminum alloy base metal: two different kinds of large precipitates that are inhomogenously dispersed within matrix, naturally aged SZ of (b) 1000 rpm: strain induced by FSW has distributed the precipitates in the matrix. A region of precipitation agglomeration is surrounded by an oval, and (c) 1600 rpm: large precipitates are dissolved. Fine spherical particles of η' are reproduced. Black arrows: lath-like precipitates of η , white arrows: spherical precipitates of η' . (Insets: higher magnification images around the grain boundaries)

It can be seen that the specimen welded at 1000 rpm exhibited the highest UTS (381 MPa) and highest fracture elongation (6.3%) (Fig. 4).

In Fig. 4 can be seen that the formability of AA7075-T6 fall down dramatically after FSW. Minimum grain size and minimum amount of subgrain structures are obtained simultaneously at the traverse speed of 50 mm/min and the rotational speed of 1000 rpm. CDR_X is almost completed in the welding region of the specimen. The reduction of formability observed at 1600 rpm is due to the increase in the mean grain size, which has led to the loss of strength and ductility. At 600 rpm, the grains undergo the partial recrystallization and preserve initial texture of the starting material.

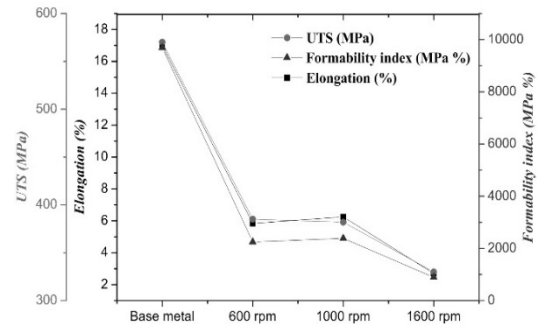


Fig. 4 mechanical properties of base metal as well as friction stir welded samples under different FSW conditions. FSW has led to an obvious reduction in formability index

At 1600 rpm, the particle dissolution makes the grain growth possible. Increasing the induced strain can increase the rate of dissolution. It is seen that there is an optimum rotational speed of 1000 rpm at welding speed of 50 mm/min below which, the microstructure doesn't fully change by induced strain of the FSW. At the optimum point, dynamic recrystallization thoroughly evolved the grain structures to the finest equiaxed shape. The complete recrystallization can improve the formability index of the joints. However, reduced formability of FSW samples is attributed to the precipitate partial dissolution in the SZ (Fig. 3(b) and 3(c)).

4- Conclusions

In the present research, for the first time a 1 mm of 7075-T6 aluminum alloy is welded by FSW. The welding rotational speed of 600 to 1600 rpm was used. It is observed that low thickness of the sheets, due to very high quenching rate of the weld region, leads to the low tensile strength of the joints. The heat input seems to have a negligible effect on the microstructure. Hence, the induced mechanical strain is the dominant factor for the microstructural evolution of the friction stir welded AA7075-T6 thin sheets. It seems that high strain value can partially dissolve back the precipitates to the matrix. CDR_X is the dominant mechanism for grain structure refinement of AA7075-T6 thin sheets during FSW which have different effects on the mechanical properties. There is an optimum rotational speed of 1000 rpm at welding speed of 50 mm/min below which, the microstructure doesn't fully change by induced strain of the FSW. At the optimum point, dynamic recrystallization thoroughly evolve the grain structures to the finest equiaxed shape. The complete recrystallization can improve the formability index of the joints. However, reduced formability of FSW samples is attributed to the precipitate partial dissolution in the SZ.

The Effects of Tool Rotational Speed on Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welded 7075-T6 Aluminum Thin Sheet

A. Mehri¹ A. Abdollah Zadeh²

S. Entesari³ H. Asadi⁴ J. Tao Wang⁵

1- Introduction

High strength aluminum alloys, especially 7xxx series, are extensively used in aerospace industry. Due to their poor weldability, it is difficult to utilize conventional welding techniques to join these alloys. Therefore, much attention has been paid to solid state welding, especially friction stir welding (FSW). Many studies have been conducted to optimize the tool and FSW parameters of AA7075-T6 with different thicknesses, ranging from 2.3 to 9 mm. AA7xxx series contain reinforcing precipitates that are quench sensitive. At lower thickness, the effect of the heat input on the microstructural evolutions might be lowered due to the higher cooling rate. There was quite rare comprehensive studies in open literatures on the microstructural evolution of AA7075-T6 thin sheets during FSW. Hence, the aim of the present work was to investigate the effects of welding tool rotational speeds on microstructural evolution and mechanical properties of friction stir welded AA7075-T6 1 mm thin sheet. Tensile properties of the FSW samples were examined using the sub-sized specimens according to ASTM E8M.

2. Experimental

In this study, the commercial AA7075-T6 sheet with 1.1 mm in thickness and the chemical composition of Al, 5.86 Zn, 2.37 Mg, 1.91 Cu, 0.02 Si, 0.03 Fe, and 0.004 Mn (all in wt.%) was used. Three different welding conditions including rotational speeds of 600, 1000, and 1600 rpm at a constant welding speed of 50 mm/min were used. Butt joints were prepared with welding direction perpendicular to the rolling direction (RD) of the sheets. The welding tool was tilted 3° about vertical axis. After FSW, the plates were held about two months at ambient atmosphere to be naturally aged. The FSW tool was made of heat-treated H13 tool steel consisted of a shoulder with 12 mm in diameter and a cylindrical probe with 3 mm in diameter and 1 mm in length. Temperature changes were measured at the welded joint during the process by means of K-type thermocouples which were set 7 mm from the welding center line on the surface of the sheet. The grain structure and orientations were examined using a Hitachi SU 1510 SEM equipped with an electron backscattered diffraction (EBSD) system at the step size of 0.15 μm . The high angle grain boundaries were identified with misorientations greater than 15°. Three millimeters in diameter TEM specimen discs were cut out of the nugget regions, then thinned to 100 μm with sand papers, and finally polished using ion-milling method to obtain a thin

foil. The state of precipitates was studied by a Tecnai G200 TEM operating at 200 kV.

3. Results and Discussion

The results shows that there is no meaningful difference between the peak temperatures of different FSW specimens (Fig. 1).

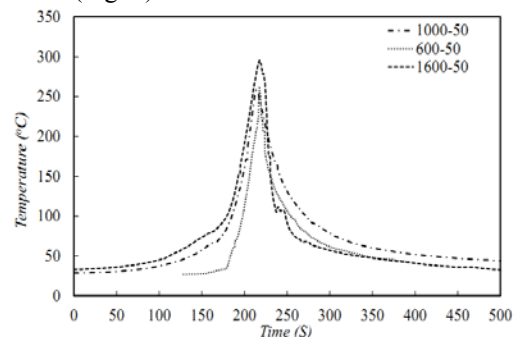


Fig. 1 Temperature-time diagram (thermal cycle) of the welding samples at velocity of 50 mm/min and rotating speed of 600, 1000 and 1600 rpm

Therefore, the heat input is not presumably an effective factor on the microstructure of the stirred zone (SZ). The grains of the specimens with 600, 1000 and 1600 rpm are converted to fine equiaxed grains with an average grain size of 3.8, 2.5 and 5.1 μm , respectively (Fig. 2(b), 2(c) and 2(d), respectively).

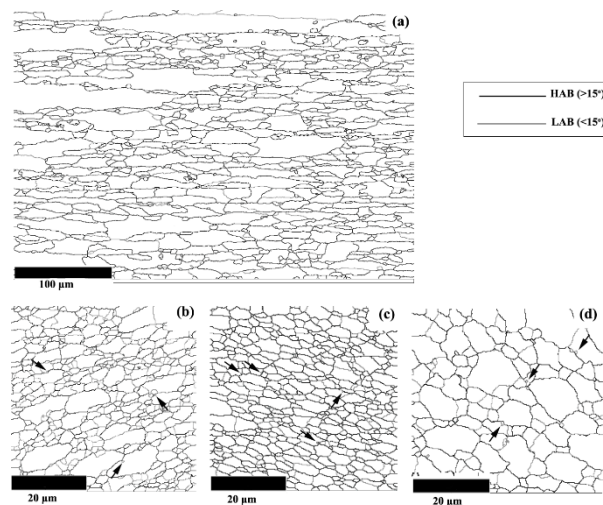


Fig. 2 EBSD grain characteristics of (a) base metal, and naturally aged SZs of (b) 600 rpm, (c) 1000 rpm, and (d) 1600 rpm rotational speed specimens over 15,000 hours. A few bulgings are indicated on the SZ images by black arrows

The conversion of the initial pancaked grains (Fig. 2(a)) into the fine equiaxed grains with a homogeneous distribution points to the dynamic recrystallization (DRX). The numerous low-angle grain boundaries indicated that the continuous dynamic recrystallization (CDRX) is a dominant mechanism of evolution of the

¹ Ph.D. student, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University.

² Corresponding Author: Professor, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University.
Email: zadeh@modares.ac.ir

³ M.Sc. Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University.

⁴ Professor, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University.

⁵ School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology.

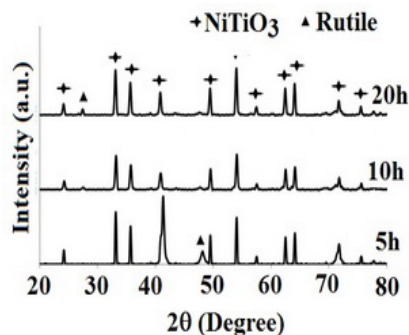


Fig. 4 XRD patterns of milled powders and then heat treated at 1200°C

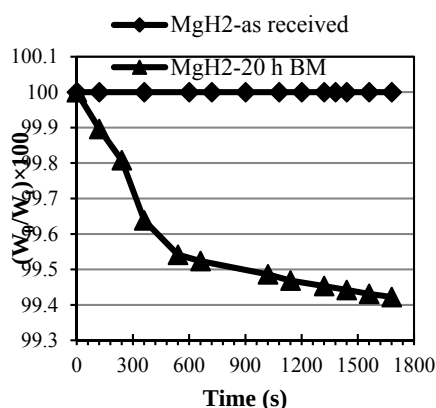


Fig. 5 TG curves of MgH₂ and 20h milled MgH₂ powder at 350°C

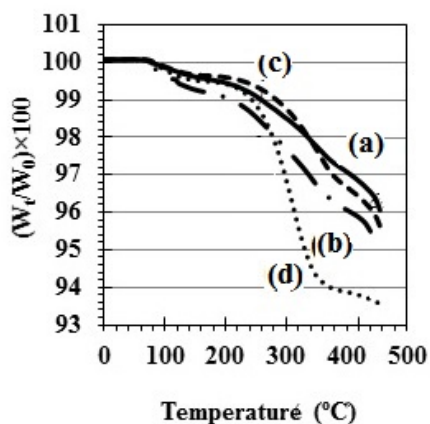


Fig. 6 TG curves of samples milled with catalysts produced at a) 300 b) 600 c) 900 d) 1200°C

Meanwhile MgH₂ desorbs 0.6 wt.% hydrogen after 20h of ball milling. Results showed that adding catalyst had a major effect on the hydrogen desorption of MgH₂. Catalyst produced at 1200°C had the best performance among produced powders. Adding catalysts to MgH₂ and ball milling for 20h led to hydrogen desorption from at least 5.4 to maximum 6.45 wt.% from room temperature to 455°C (Fig. 6). The important point was the improved performance of catalyst produced at 1200°C which contained NiTiO₃ phase. The reason for this improvement in hydrogen desorption properties was related to the catalytic effect of NiTiO₃ phase.

4- Conclusions

Increasing ball milling times had no effect on the phase constituent of the powder mixture before and after heat

treatment at 300°C. Heat treatment at 600°C led to partial reduction of NiO. This phase was completely reduced and anatase phase partially transformed to rutile after heat treatment at 900°C. NiTiO₃ phase was formed during heat treatment at 1200°C. Ball milling without adding catalyst did not significantly affect the hydrogen desorption of MgH₂. Adding produced catalysts to MgH₂ and 20h ball milling led to hydrogen desorption from at least 5.4 to maximum 6.45 wt.%. The reason for maximum increase was related to the presence of NiTiO₃ phase due to the heat treatment at 1200°C.

Effect of Milling and Heat treatment on the Microstructure of 38%wtTiO₂-36%wtNiO-26%wtC Powder Mixtures and the Influence of Produced Nanostructured Compounds on the Hydrogen Desorption from MgH₂

F. Mehr¹ S. Raygan² M. Pourabdoli Sardrood³

1- Introduction

Storage of hydrogen in magnesium hydride is one of hydrogen storage mechanisms in materials. This hydride has high storage capacity (MgH₂, up to 7.6wt %). The major challenges in hydrogen storage in this material are high desorption temperature (more than 400°C) and very slow reaction kinetics. In recent years a large number of studies have been done to decrease the desorption temperature of hydrogen and increase the adsorption/desorption rate of hydrogen from magnesium hydride by decreasing the particle size of hydride and addition of catalysts. The main goal of this research is to study the effects of ball milling and heat treatment on the phase constituent of TiO₂-NiO-C powder mixture and subsequently investigating the effect of produced nanostructured catalyst on the hydrogen desorption temperature and capacity from MgH₂.

2-Experimental

High purity laboratory grade materials were used in this study. Ball milling of powder mixtures was done in a planetary ball mill under argon atmosphere. The pills produced from milled powders were heat treated at various temperatures under flowing argon atmosphere inside a tube furnace. In the next step, 10 wt.% of four 20h milled and heat treated samples was added to MgH₂ and then milled under argon atmosphere. X-ray diffraction method and field emission scanning electron microscopy were used to evaluate the phase constituent and particle size of milled powders. Then, the powder mixture was heated to 450°C under flowing argon atmosphere to determine the temperature and the amount of hydrogen desorption in a TGA machine.

3- Results and Discussions

The XRD patterns of milled powder mixtures showed that even after 20h of milling, only graphite was transformed to amorphous state. Increasing milling time from 5 to 20 hours led to a decrease in the average size of particles and agglomerates from 60 to 30 and from 220 to 120 nanometers, respectively.

Heat treatment at 300°C led to transform the carbon structure from amorphous to crystalline state in 5 and 10

hour milled samples but new phases did not form in this condition (Fig. 1). Partial reduction of NiO occurred due to the heating of milled powder at 600°C (Fig. 2). NiO was reduced completely and anatase transformed to rutile after heat treatment at 900°C (Fig. 3). Heat treatment at 1200°C led to appearance of NiTiO₃ phase (Fig. 4).

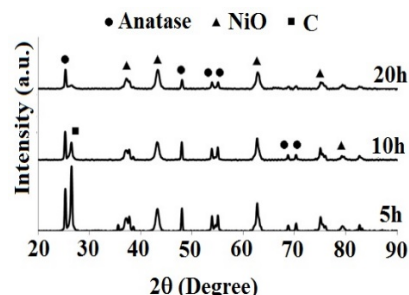


Fig. 1 XRD patterns of milled powders and then heat treated at 300°C

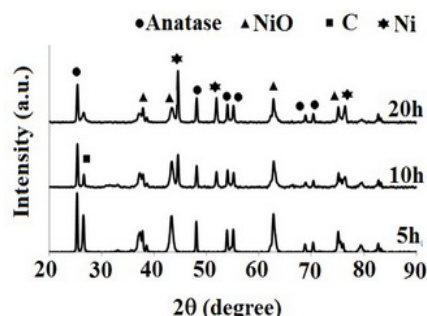


Fig. 2 XRD patterns of milled powders and then heat treated at 600°C

In the next step 10 wt.% of 20h milled samples heat treated at various temperatures were added to MgH₂ as catalyst and then ball milled for 20h. The results of TGA analysis showed that magnesium hydride did not desorb any hydrogen at 350°C.

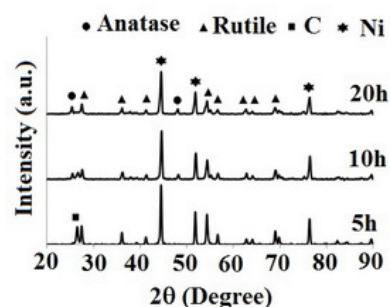


Fig. 3 XRD patterns of milled powders and then heat treated at 900°C

¹ Msc student, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

² Corresponding Author: Associate Prof., School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

Email:shraygan@ut.ac.ir

³ Assistant Professor: Dept. of Metallurgy and Materials Engineering, Hamadan University of Technology

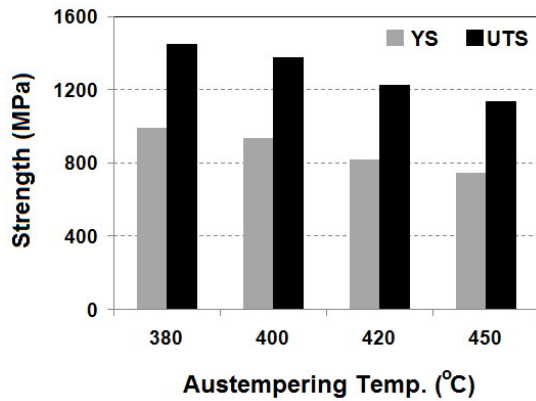


Fig. 3 The change of YS and UTS with austempering temperature

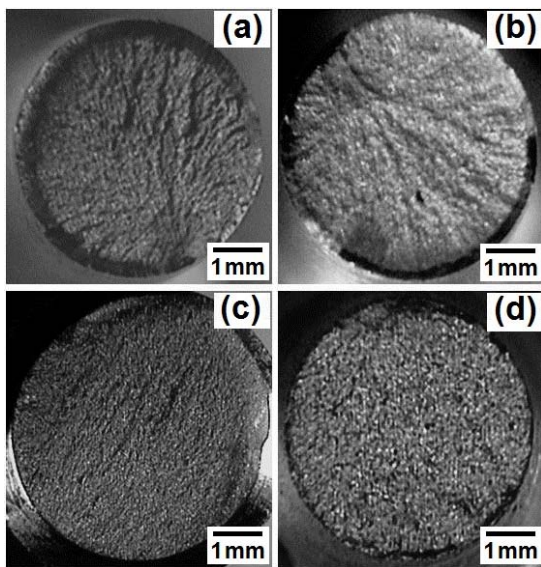


Fig. 4 Stereo-microscopy images of fracture surface after tensile test for the samples austempered at (a) 380, (b) 400, (c) 420, (d) 450 °C

$\ln \sigma$ vs. $\ln \epsilon$ curves for the samples austempered at different temperatures are shown in Fig. 5. The curves are non-linear but can be considered as two linear curves, thus, the work hardening obeys the two-stage mechanism. The slope of the lines is equal to the work hardening exponent (n). The higher ' n ' indicates the higher work hardening rate. According to Fig. 6, ' n ' in the first stage is greater than the second stage. As the austempering temperature increases, the ' n ' value decreases.

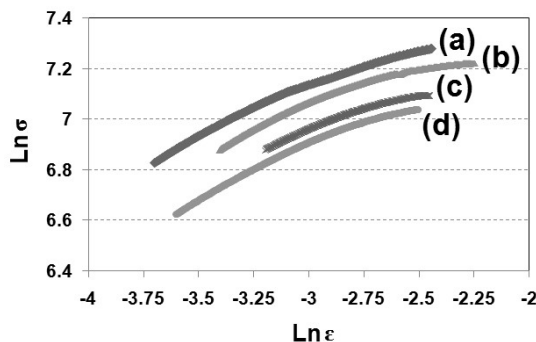


Fig. 5 $\ln \sigma$ - $\ln \epsilon$ curve for samples austempered at (a) 380, (b) 400, (c) 420, (d) 450 °C

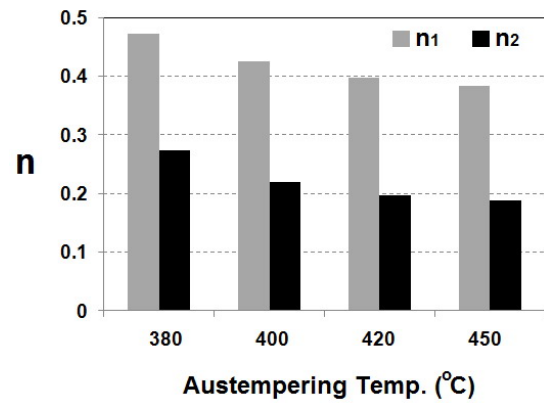


Fig. 6 Values of work hardening exponent in the first stage (n_1) and second stage (n_2) for the samples austempered at different temperatures

4- Conclusions

This research revealed that with increasing the austempering temperature from 380 to 450 °C:

- 1- Values of hardness, YS, UTS, UTS-YS, YS/UTS and elongation decrease.
- 2- The tendency for brittle fracture increases.
- 3- Work hardening exponent decreases.

These results are related to changing of bainite morphology from lower bainite to upper bainite.

Effect of Bainite Morphology on the Mechanical Properties of a Ferrite-Bainite-Martensite Triple-Phase Steel

A. Talebi¹ M. Ghobeiti-Hasab²

1- Introduction

Dual and triple phase steels have unique properties such as continuous yielding behavior, low ratio of YS/UTS, high work hardening rate and high homogenous elongation percentage; thus, they are used widely for automotive applications. The aim of this study is to develop a triple-phase microstructure of ferrite-bainite-martensite with desirable mechanical properties.

2- Experimental

The 4140 steel used in the present research is in the form of a rod with diameter of 10 mm and microstructure of ferrite-pearlite. The chemical composition of this steel is given in Table 1. The samples were austenitized at 850 °C for 1 h. Then, kept at 720 °C (the ferrite-austenite region) for 3 min, and transferred to a salt bath at different temperatures of 380, 400, 420 and 450 °C for 4 min to obtain various morphologies of bainite, finally quenched in water to form martensite. Microstructure, hardness, tensile properties (yield strength, ultimate tensile strength, elongation, work hardening exponent) and fracture surface of the austempered samples after tensile test were investigated.

3- Results and Discussion

Fig. 1 and Fig. 2 show the SEM images of the samples austempered at different temperatures. As can be seen, with increasing the austempering temperature from 380 to 450 °C, the bainite morphology has been changed from lower bainite to upper bainite.

Table 1 Chemical composition of the investigated steel (in wt.%)

Fe	C	Cr	Mo	Mn	Si
Bal.	0.416	1.13	0.221	0.741	0.342
P	S	Ni	AL	Co	Cu
0.015	0.0214	0.0273	0.0311	0.0041	0.0119
Nb	Ti	V	W	Pb	Sn
0.00067	0.0018	0.0034	0.0016	0.0024	0.00075

Investigations revealed that increasing austempering temperature resulted in a decrease in the values of hardness, yield strength, ultimate tensile strength, strength difference (UTS-YS), strength ratio (YS/UTS) and elongation. For instance, the changes of YS and UTS with austempering temperature are shown in Fig. 3.

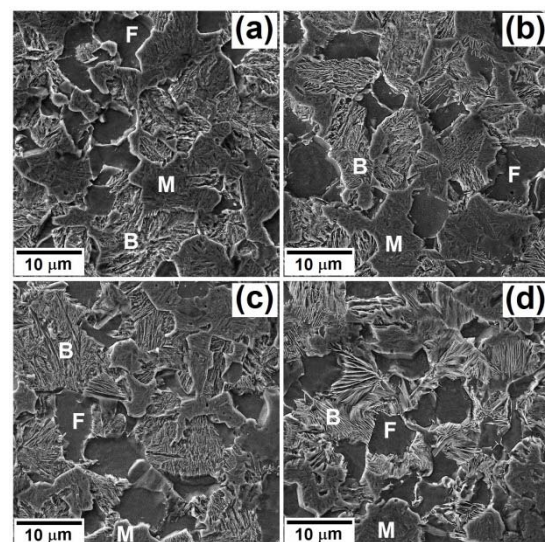


Fig. 1 SEM images of the samples austempered at (a) 380, (b) 400, (c) 420, (d) 450 °C

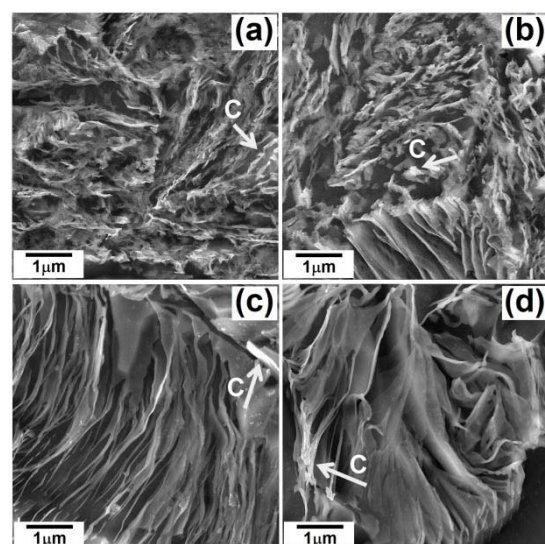


Fig. 2 Morphology of bainite in the samples austempered at (a) 380, (b) 400, (c) 420, (d) 450 °C

Fig. 4 shows the stereo-microscopy images of fracture surfaces of tensile tested samples. As can be seen, with increasing the austempering temperature, the rough-dark surfaces are changed to the smooth-bright surfaces, which is indicative of increase in brittle fracture behavior.

¹ Instructor, Department of Metallurgy Engineering, Sama Technical and Vocational Training College, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran.

^{2*} Corresponding Author, Assistant Professor, Department of

Metallurgy and Materials Engineering, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran.
Email: ghobeiti@iaud.ac.ir

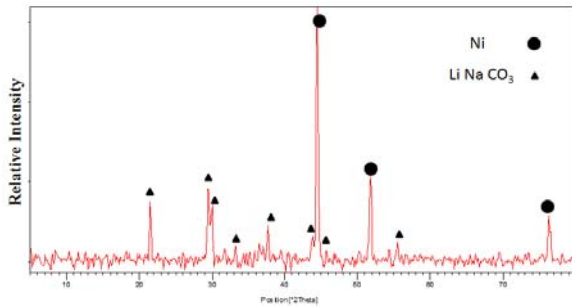


Fig. 3 XRD pattern obtained from surface production after 125 h immersion in 700°C

Using weight loss data and according to Fig. 4, activation energy can be determined as 423kj/mol. Considering the previous researches this amount shows that the corrosion process is controlled by aluminum diffusion.

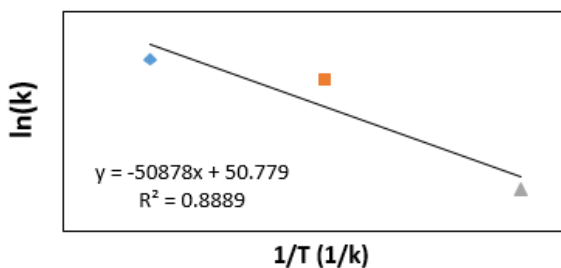


Fig. 4 $\ln(k)$ vs. $1/T$ obtained from weight loss data in 3 different temperature

Considering there is a few reactions which can be accrued during the process, XRD patterns rejected the possibility of formation of compounds such as Al_2O_3 or $NiAl_2O_4$ in considerable amounts. Therefore, despite calculating the activation energy assuming the process is controlled by reaction, no reaction affected the process; although there might be small amount of products resulted by reactions but they cannot have any major contribution to the progress of the process.

4- Conclusions

Immersion test at 600, 650 and 700°C indicates the high corrosion rate (especially at 700°C) and weight gain versus immersion time. So the as cast IC221M alloy cannot be used as a separator plate in MCFC wet-seal area.

After immersion, surface products formed regularly on all faces of the samples with a uniform layer microstructure consisting of a black & a white layer repeated throughout the thickness.

According to samples corrosion rate and weight gain, immersion temperature has a major effect on surface products formation while immersion time has a uniform and stable influence on the process.

The activation energy was calculated as 423kj/mol for the process which indicates that the process is controlled by aluminum diffusion.

Thermodynamics and Kinetics of Immersion Behavior of IC221M Alloy as a Separator in Molten Carbonate Fuel Cell

H. Abdous¹ M. Soltaniyeh²
H. Banna Motejadded Emrooz³

1- Introduction

The direct contact between separator plates and the molten salt, resulting in the corrosion of these plates in wet-seal areas is the most important life limiting factor of molten carbonate fuel cells. Ni based superalloys have been introduced as the material with desired resistance in this application but they are not suitable from the economical point.

IC221M is a nickel-aluminide intermetallic (Ni_3Al) base alloy, with characteristics similar to superalloys. Because of the high content of γ' , the mechanical properties of this intermetallic will decrease at temperatures higher than 800 °C.

According to IC221M applications, there is a surface oxidation on the alloy, therefore most researches have tried to optimize the performance in oxidizing conditions and reduce the oxidation rate of the alloy. However, the compositions obtained from the oxidation above the surface, are the most resistant compounds in molten carbonate. Therefore, controlled surface oxidation of IC221M can be proposed to establish a protection in molten carbonate environment. In this research, the effect of molten carbonate on the behavior of IC221M has been investigated.

2- Experimental

The behavior of IC221M alloy was investigated in molten carbonate with eutectic composition ($43\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $57\text{Na}_2\text{CO}_3$) according to working conditions in molten carbonate fuel cell. The working temperature considering the conditions in MCFCs, was selected as 600, 650 and 700°C to investigate.

To determine the scale and the rate of corrosion, immersion time varied from 0.5 to 125 hours, isothermally. Samples were cooled and weighted after the end of the immersion. Microstructure analysis was performed using SEM and also XRD was used for phase identification of samples and molten salt after immersion test.

3- Results and Discussion

After 125 hours immersion at 700°C, there was surface products, regularly formed on all faces of the samples with uniform shape and also the base metal was consumed uniformly on all faces too.

According to Fig. 1 sectional back-scattered images from one of the samples shows that the microstructure of the surface products mainly formed by two phases (black &

white layers) which repeated periodically throughout the thickness of products; from alloy interface to outer top.

-Immersion time & temperature. The weight of the samples changes versus immersion time and is demonstrated in Fig. 2 (weight changes have been considered for samples together with surface productions). According to this plot, direct influence of temperature on corrosion rate can be observed. Weight gain trend at 700°C indicates the increase in corrosion rate as the immersion time passes.

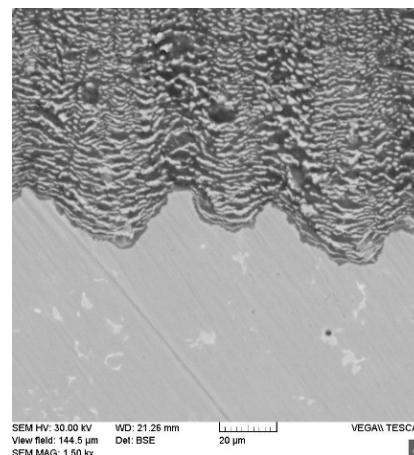


Fig. 1 Sectional SEM image from alloy/surface products interface after 100 h immersion at 650°C.

The microstructure of the surface products consists of black & white layers with same chemical composition for each uni-color layers. Based on this, it can be concluded that IC221M behavior is independent from immersion temperature and as molten salt temperature increases, corrosion rate and products formation will be increase with same type of behavior.

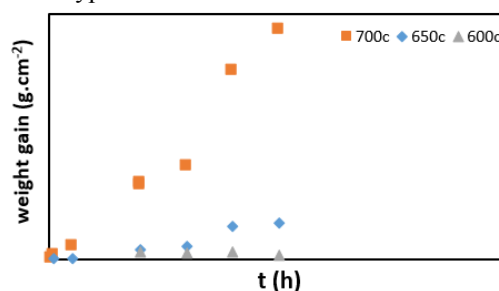


Fig. 2 Weight gain vs. temperature for samples after isotherm immersion test

-process controlling criteria. Absence of any new compound resulting from immersion, indicates that the alloy corrosion process is equivalent with formation of surface products. According to Fig. 3, no composition or compound has been formed (in considerable amount) after immersion on surface production which can be related to a chemical reaction.

¹ M.Sc student, School of Material Science & Eng. , M.Sc. , IUST

² Professor, School of Material Science & Eng. , Faculty, IUST

³ Corresponding Author, Assistant Professor School of New Technologies , Faculty, IUST.
Email: banna@iust.ac.ir

temperature, which is an indicative of higher crystallinity and larger particle size.

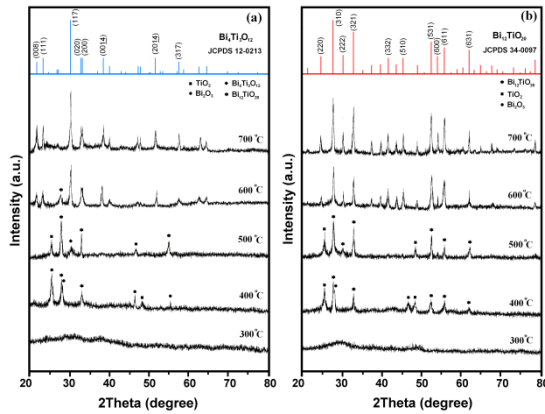


Fig. 2 The XRD patterns of a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, b) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ samples annealed at various temperatures for 1 h

Fig. 3 indicates FESEM images of nanostructured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ films annealed at 600 °C for 1 h. It can be found that the surface of films is uniform and smooth without any crack. Bi, Ti, and O elements were detected in both samples correlated to the formation of stoichiometric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ compositions.

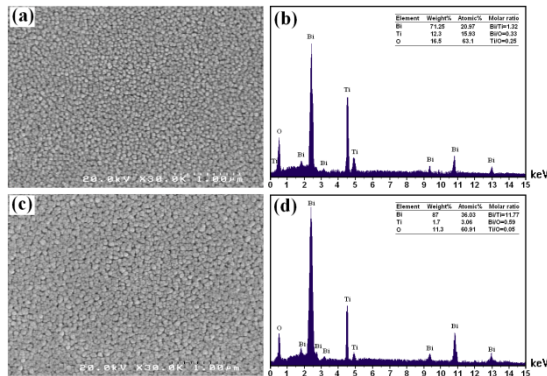


Fig. 3 FESEM images of the a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, and c) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ samples annealed at 600 °C for 1 h. EDS analysis of the b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, and d) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ samples

Fig. 4 and Fig. 5 show the temperature dependence of dielectric properties for $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ films measured at various frequencies. It is found that with increasing annealing temperature, dielectric constant and dielectric loss increases in both samples. Also, with

increasing frequency, dielectric constant reduces and dielectric loss of the samples increases due to molecular polarization. As can be seen in these curves, frequency and annealing temperature have different effects on the dielectric properties. Therefore, these parameters should be considered prior to selecting the effective piezoelectric material.

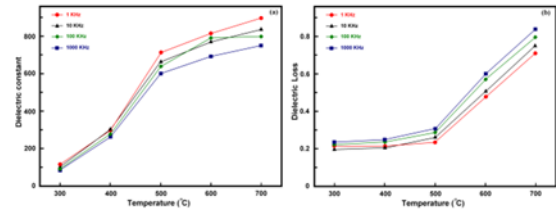


Fig. 4 Values of dielectric constant and dielectric loss at various frequencies plotted as a function of annealing temperature for $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sample

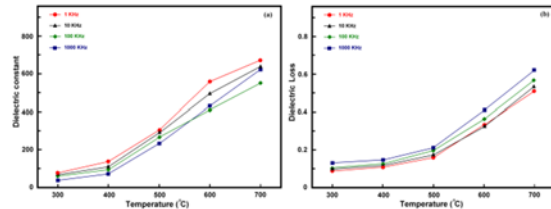


Fig. 5 Values of dielectric constant and dielectric loss at various frequencies plotted as a function of annealing temperature for $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ sample

4- Conclusions

Nanostructured bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) films were successfully fabricated via sol-gel method on the glass substrate. The structure and dielectric properties of the prepared thin films as a function of annealing temperature and applied frequency were also investigated. It was found from XRD patterns that the single phase were formed when $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ samples was annealed at 600 °C for 1 h. Therefore, optimal condition could be suggested at this temperature. FESEM images demonstrated that the surface of the films has a smooth and dense morphology. Dielectric studies show that the dielectric constant and loss factor increased with increased annealing temperature. Also, the values of dielectric constant of samples decreased and dielectric loss increased with increasing frequency.

Dielectric Properties of Nanostructured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Films Prepared by Sol-Gel Method

A. Sadeghzadeh-Attar¹

1- Introduction

In recent years, ferroelectric materials due to their good dielectric properties have received considerable attention for many applications in nonvolatile electronic and electro-optical devices. Layered compounds were studied for the first time by Bengt Aurivillius, who discovered a new phase with layered structure in the Bi_2O_3 - TiO_2 system. He described the structure as formed by bismuth oxide based layered interleaved with pseudo-perovskite type layers. In the general formula of the Aurivillius family, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B})_m\text{O}_{3m+1}^{2-}$, A is a large 12 co-ordinate cation, B is a small 6 co-ordinate cation, and m is an integer named integration factor between 1 to 8. Several phases in the Bi-Ti-O system can be formed, such as $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$, $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$, and so on. Among them, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ are the best known compounds, attracted great interest due to their possible applications in optical devices and ferroelectric memories transducers, capacitors, and acoustic piezo-sensors. Many techniques have been employed for preparing a layered structure of bismuth titanate phases including chemical vapor deposition (CVD), pulse laser deposition, magnetron sputtering, atomic layer deposition, sol-gel synthesis, and others. Between them, sol-gel method gives the possibility for fabrication of complex and homogeneous compounds, easy control of the process, synthesis at low temperature, and low cost. The purpose of the present work is to synthesize and characterize nanostructured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ films by sol-gel method and to study their dielectric properties depending on annealing temperature and applied frequency.

2- Experimental

Bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) films were prepared by sol-gel method using bismuth nitrate pentahydrate $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ and titanium isopropoxide $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ as starting materials. Glacial acetic acid was used simultaneously as solvent and catalyst. Ethanol was used as solvent. In order to prepare stable mixtures, the Ti ions were connected in stable

complexes with acetylacetone $[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]$ with a ratio of 1:3. The typical procedure was as follows: initially, a transparent solution was formed by dissolving bismuth nitrate in glacial acetic acid and deionized water according to the relevant stoichiometric ratio and stirring for several minutes at room temperature. Subsequently, the mixture of titanium isopropoxide, ethanol and acetylacetone was slowly added into the above solution under constant stirring. The obtained sols were dip coated onto the glass

slide substrates by using a dip coater at the rate of 2 mm/s. After dip coating the substrates, the films were kept at 100 °C for 2 h. Heat treatment of dried films was carried out in a furnace at the temperature range from 300-700 °C for 1 h to promote the crystallization of the samples. The crystal structure of annealed films was examined by X-ray diffraction (XRD) using a Philips X'Pert X-ray diffractometer. FT-IR spectra for samples with different annealing temperatures were carried out using a FTIR spectrometer (model; Bruker TENSOR 27). Field emission scanning electron microscope (Hitachi S4160) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to study the surface morphology and chemical composition of the films. Dielectric constant and loss of samples were measured using a LCR meter (model INSTRON LCR-821). Prior to studying the dielectric properties, a thin layer of silver was deposited by direct current sputtering on top and bottom of the glass slide as electrode. The dielectric constant ϵ for the investigated samples was measured at ambient temperature in the 1, 10, 100, and 1000 KHz frequency.

3- Results and Discussion

Fig. 1 shows IR spectra of the as-prepared and annealed $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ samples, respectively. The broad band around 3000-3500 cm^{-1} was due to O-H stretching vibrations of the hydroxyls. This band decreased in intensity with increasing heating and disappeared after calcination at 400°C. The bands in the region of 1500-1600 cm^{-1} were attributed to the formation of acetylacetonate ligands. It can be observed that the absorption bands in the range of below 900 cm^{-1} can be attributed to the Bi-O and Ti-O vibrations.

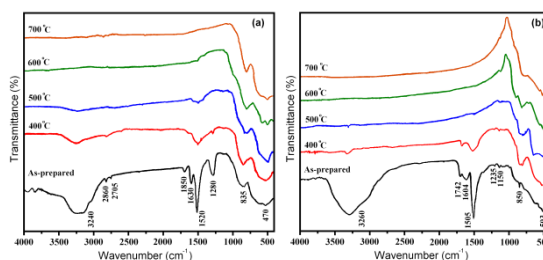


Fig. 1. IR spectra of the as-prepared and annealed samples; a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and b) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Fig. 2 illustrates XRD patterns of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ samples annealed at various temperatures for 1 h. The XRD pattern in Fig. 2a shows that the peaks of TiO_2 and Bi_2O_3 completely disappeared at 600 °C. The intensity and position of peaks corresponding to $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single phase with orthorhombic crystal structure without second phase corresponding to JCPDS card number: 0213-12. The XRD pattern shown in Fig. 2b confirms the formation of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ with the cubic crystalline phase at 600 °C in accordance with standard card JCPDS: 0097-34. The intensity of peaks decreased with increasing annealing

¹ Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Kashan, P.O. Box. 87317-53153, Ghotb Ravandi Blvd., Kashan, Iran.

amount of retained austenite from the microstructures is the main reason of increasing the ductility of these samples.

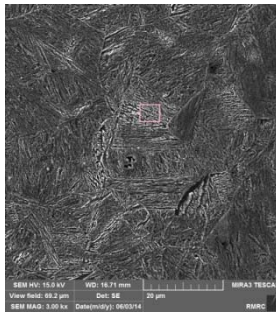


Fig. 1 SEM micrograph of austempered samples at 150°C for 288 h

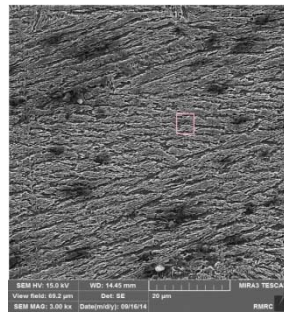


Fig. 2 SEM micrograph of austempered samples at 200°C for 196 h

Table 2 Mechanical properties of austempered samples at 200°C for different time periods

	Time (h)					
	0	24	48	96	144	192
Hardness (Hv)	570	530	505	483	462	450
Strength (Mpa)	-	-	564	868	1153	1171
Elongation (%)	-	-	0	0	0	0

Same as above, the mechanical properties of austempered samples at 300 °C for different periods of time are presented in Table 4. According to this table, the strength and ductility of austempered samples at 300 °C (1808 MPa, 3 %) is lower than prepared samples at 250 °C (2000 MPa, 7 %). In this regard, the cross-sectional micrograph of austempered sample at 300 °C for 48 h is shown in Fig. 4. According to this figure, the structure of austempered samples at 300 °C only consists of bainitic-ferrite phase, and there is no evidence of micrometer-block retained-austenite in the microstructure. The shape of bainitic-ferrite phase in these specimens is different from other austempering conditions and the transformation products do not have a layered structure. Moreover, the size of the formed bainitic-ferrite after austempering at 300 °C is greater than other austempering conditions, which can be related to the lower nucleation rate and higher growth rate of ferrite at higher temperatures. By attention to these results, the reduced strength and ductility observed in the product samples in this condition can be related to changes in the shape and size of the formed phases.

Table 3 Mechanical properties of austempered samples at 250°C for different time periods

	Time (h)					
	0	1	24	48	72	96
Hardness (Hv)	570	520	490	445	425	420
Strength (Mpa)	-	576	1588	2006	-	2024
Elongation (%)	-	-	0	4.2	-	7.25

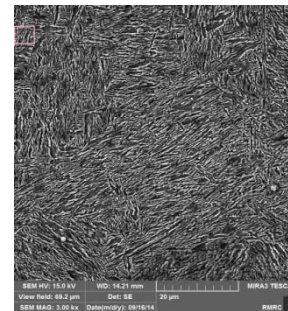


Fig. 3 SEM micrograph of austempered samples at 250°C for 96 h

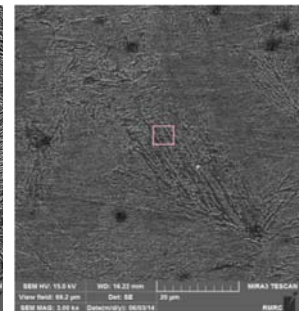


Fig. 4 SEM micrograph of austempered samples at 300°C for 48 h

Table 4 Mechanical properties of austempered samples at 300°C for different time periods

	Time (h)			
	0	1	24	48
Hardness (Hv)	570	472	423	420
Strength (Mpa)	-	-	1756	1739
Elongation (%)	-	-	6.35	5

4- Conclusions

The microstructure of this steel after austempering process consists of ultrafine bainitic-ferrite plates and retained austenite with two morphologies of micrometer-block and fine film. At austempering temperature up to 250 °C, the micrometer-blocky morphology of austenite was vanished completely and the strength and ductility was increased to about 2000MPa and 7 %, respectively. By increasing the austempering temperature, the strength and ductility were reduced (to about 1808MPa and 3%) simultaneously.

The Effect of Low Temperature Austempering Process on Microstructure, Mechanical and Wear Properties of AISI 52100 Steel

M. Nourbakhsh¹ M. Tavoosi² S.R. Hosseini³

1- Introduction

AISI 52100 is a high carbon, low alloy steel that can achieve suitable ultimate strength, hardness and abrasion resistance. Low fracture toughness and destructive residual tensile stress are the main problems of this steel. A number of attempts such as formation of bainitic microstructure have been made to overcome this drawback. However, this steel is not quite amenable to austempering process, and it may typically take several days to reach the desired degree of transformation. Although the conventional bainitic structure may not be an attractive proposition for ball-bearing applications, formation of ultrafine-bainitic (super-bainitic) structure in this steel may prove superior in terms of mechanical properties including hardness, tensile strength and toughness as compared to those obtained in the usual hardened and tempered condition.

Although, a lot of studies have been conducted about the formation and characterization of bainitic structure in AISI 52100 steel [10,11], the exact effects of low temperature austempering treatment on the structure and mechanical properties of this steel has not been properly investigated. Therefore, this report attempts to determine the effect of low temperature austempering process on the structure and mechanical properties of AISI52100 steel.

2- Experimental

Cylindrical samples of 22 mm diameter and 5 mm thickness were cut from an ingot of AISI 52100 steel. The samples were austenitized at 1050 °C for 60 min and then rapidly transferred to a salt bath furnace in the temperature range of 150-300 °C. The structure of prepared samples was investigated using a field-emission scanning electron microscope. An X-ray diffractometer with Cu K α radiation was also used to follow the structural changes of the specimens. Room temperature mechanical properties of produced specimens were also studied according to ASTM E8M-04 standard. The wear behavior of the prepared samples was examined using pin on disc test.

3- Results and Discussion

The mechanical properties of austempered samples at 150 °C for different periods of time up to 288 h are presented in Table 1. According to this table, all austempered specimens at this austempering temperature have broken

in the elastic region and the ductility of produced samples is close to zero. The SEM micrographs of austempered samples at this temperature for 288 h are presented in Fig. 1. According to this figure, the microstructure of austempered sample at 150 °C for 288 h, is composed of bainitic ferrite (α_{BF}) and the retained austenite with two morphologies: as micrometer-blocks (γ_{MB} , >1000 nm) between the sheaves of bainitic ferrite plates and as nano films (γ_{NF} , <100 nm) between the subunits of bainite. This result confirms that the carbon-rich retained austenite is stable at 150 °C and its transformation to bainitic ferrite structure is a time-consuming process. In fact, the carbon-rich retained austenite can be turned into high-carbon untempered martensite, during the deformation process. The percentage of retained austenite in these samples is so high that the formation of brittle untempered martensite during deformation is the main reason of low ductility of austempered samples at this temperature.

Table 1 Mechanical properties of austempered samples at 150°C for different time periods

	Time (h)					
	0	24	48	96	192	288
Hardness (Hv)	570	540	532	505	495	480
Strength (Mpa)	-	-	-	717	1358	1384
Elongation (%)	-	-	-	0	0	0

The mechanical properties of austempered samples at 200 °C for different times are presented in Table 2. According to this table, the fracture mechanism in these specimens is also brittle, and the amount of ductility is about zero. In this regards, the SEM micrograph of austempered specimen at 200 °C for 192 h are shown in Fig. 2. As seen, the microstructure of this sample is similar to the micrograph of austempered samples at 150 °C and consists of bainitic ferrite (α_{BF}) and retained austenite. Same as above, the bainitic transformation has not been completed at this austempering condition (until 192 h) and the low ductility of produced samples can be related to the presence of retained austenite in the microstructure.

The mechanical properties of austempered samples at 250 °C for different times are presented in Table 3. As seen, by increasing the annealing time at this austempering temperature, the mode of fracture has changed from brittle to ductile and the ductility of the produced specimens increased to about 7 %. The SEM cross-sectional micrograph of austempered sample at 250 °C for 96 h is shown in Fig. 3. According to this figure, the bainitic transformation is complete at this austempering condition and the microstructure of this sample only consists of bainitic-ferrite (α_{BF}) and nano films (γ_{NF}) of retained austenite. In fact, there is no evidence of micrometer-block austenite phase in these microstructures. It is important to note that, decreasing the

¹ M.Sc student, Department of material Engineering, Malek- Ashtar University of Technology, Shahin-Shahr, Isfahan, Iran.

² Corresponding Author, Assistant Professor, Department of material Engineering, Malek- Ashtar University of Technology, Shahin-Shahr, Isfahan, Iran.
Email: m.tavoosi@ma.mut.ac.ir

³ Assistant Professor, Department of material Engineering, Malek- Ashtar University of Technology, Shahin-Shahr, Isfahan, Iran.

It can be discussed that by increasing the applied power to the cell, anions move toward anode more quickly. With the same token, anions intercalate between the layers of graphite rod in group of ions. As a result, the inflation of graphite increases until the power of 3 W. After that, intercalation of anions lead to anode erosion. So, the increase of eroded weight is originated from swift and cluster intercalation of anions. On the other hand, at low power, ions intercalate between the layers of graphite individually. Therefore, the eroded weight is not considerable. Also, similar structure of graphite rods was reported in Taheri's research.

Transmission Electron Microscopy (TEM) is a common way to investigate the structure of the mono-layer and multi-layer graphene flakes. In this research, the effect of electric power on the structure of graphene flakes was evaluated by TEM (Fig. 4).

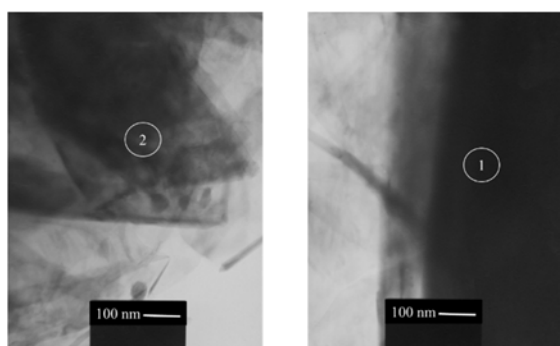


Fig. 4 Graphene synthesized in 1) 26.6 W, 2) 0.11 W

Fig. 4, section 1, the TEM image of graphene flake is almost dark. It shows that in high applied powers, the number and thickness of graphene flakes are considerable and the majority of the product are multi-layer graphene, owing to graphite demolition in 26.6 W. On the other hand, a translucent TEM image of graphene is obvious in section 2. It reveals that in 0.11 W, most of the products are mono-layer graphene flakes and the dominant mechanism is exfoliation.

4- Conclusions

According to the evidence mentioned above, the conclusion can be drawn that in the electric power range of this research, 0.11 to 12.6 W, with increase of power the eroded weight increases. However, in low powers, exfoliated weight considerable, because the superficial exfoliation of mono-layer graphene flakes is the dominant mechanism.

There is an indirect relationship between eroded weight and exfoliated weight. The more anode devastation in high powers, the less exfoliation takes place.

Electrochemical Functionalization of Graphene in an Extensive Range of Electrical Power

A. Hasani¹ M. Maghrebi² M. Baniadam³

1- Introduction

Graphite is essentially made up of hundreds of thousands of layers of graphene. The separation of these graphene flakes is called exfoliation. Because of being inexpensive and efficient, electrochemical exfoliation is more attractive to study.

Despite the important role of electrical power in electrochemical exfoliation, it hasn't been investigated extensively. In this research, the effect of electrical power in an extensive range on the amount of exfoliated graphene and oxygen functional groups was studied. Transmission electron microscopy, weighing, UV-vis spectroscopy and electrical conductivity were used for characterization of the products.

2- Experimental

In these experiments, graphite rods were used as both anode and cathode. The electrolyte contained deionized water and sulfuric acid. Exfoliation of graphite anode began after DC voltage of 1.9, 5, 9, 12, 13.6 V were applied (Fig. 1).

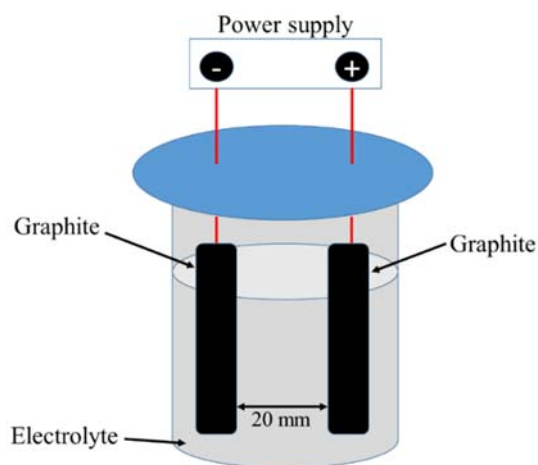


Fig. 1 Schematic of the electrochemical cell used in this research

In order to compare the quantity of synthesized graphene in each electrical power, two parameters were defined as eroded-weight and exfoliated-weight. In that, the former is the weight of all separated particles from graphite rod and the latter is the weight of just few-layer graphene flakes.

3- Results and Discussion

One of the significant factors in electrochemical exfoliation is the electrical power of the cell. Moreover, the electric current and applied voltage are not constant during the exfoliation. Thus, a combination of these two parameters defined as electrical power, is studied with the aim that the fluctuation of either of them be considered.

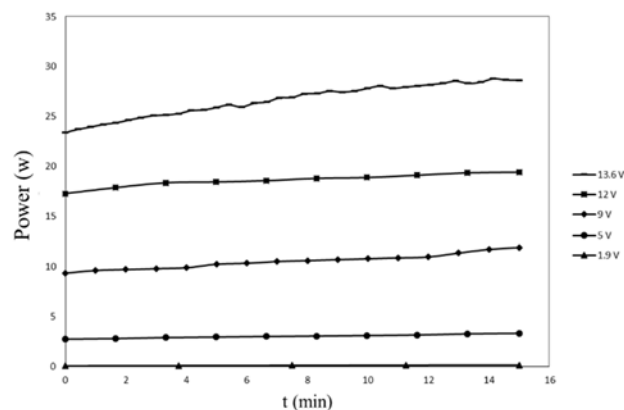


Fig. 2 Fluctuation of power during the electrochemical exfoliation

According to Fig. 2, with increasing the applied voltage, the electric power increases. Because in higher voltages, the electric current is also high, as a result, power increases. However, in applied voltages of 9, 12, 13.6 V, the energy entering the cell, destroys the structure of the graphite rod.

The other important factor in this research is the total amount of eroded particles. Fig. 3 shows the change of eroded weight with the applied power to the cell.

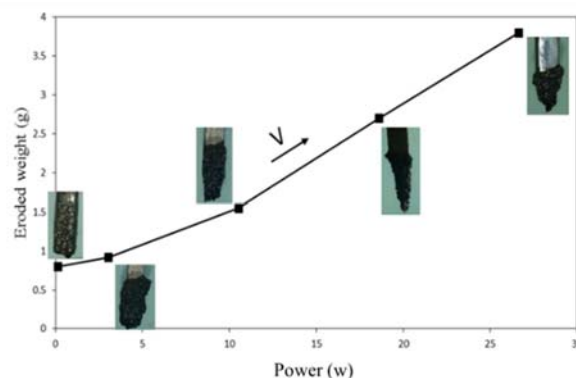


Fig. 3 Eroded weight versus electric power

As for Fig. 3, with increase of applied power, eroded weight increases. Moreover, the structure of graphite rods reveals that the maximum swelling takes place in power of 3 W.

¹ M.Sc, Department of Chemical Engineering.

² Associate Professor, Department of Chemical Engineering.

³ Corresponding Author, Associate Professor, Department of Chemical Engineering.
Email: baniadam@um.ac.ir.

CONTENTS

Electrochemical Functionalization of Graphene in an Extensive Range of Electrical Power	A. Hasani – M. Maghreb M. Baniadam	1
The Effect of Low Temperature Austempering on Microstructure, Mechanical and Wear Properties of AISI 52100 Steel	M. Nourbakhsh - M. Tavoosi S. R. Hosseini	13
Dielectric Properties of Nanostructured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Films Prepared by Sol-Gel Method	A. Sadeghzadeh-Attar	29
Thermodynamics and Kinetics of Immersion Behavior of IC221M Alloy as a Separator in Molten Carbonate Fuel Cell	H. Abdoos - M. Soltanieh H. Banna Motejadded Emrooz	43
Effect of Bainite Morphology on the Mechanical Properties of a Ferrite- Bainite- Martensite Triple-Phase Steel	A. Talebi - M. Ghobeiti-Hasab	55
Effect of Milling and Heat Treatment on the Microstructure of 38wt% TiO_2-36wt% NiO-26wt% C and the Influence of Produced Nanostructured Powder Mixtures on the Hydrogen Desorption from MgH_2	F. Mehri - Sh. Raygan M. pourabdoli Sardroud	67
The Effects of Tool Rotational Speed on the Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welded 7075-T6 Aluminum Thin Sheet	A. Mehri - A. Abdollah-zadeh S. Entesari - H. Assadi - J. T. Wang	79
Rapid Heating Effects on Microstructure and Thermal Stability of a Ni_3Al Base Alloy, IC221M	M. Soltanieh- H. B. Motejadded	91
Improvement of the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cell by Using $\text{TiO}_2\text{:CNT}$ Nanocomposite Photoanode	S. Daneshvar e Asl - S. K. Sadrnezhad	101
Effect of Ceria on Phase Behavior and Photocatalytic Properties of Colloidal and Polymeric Nano-Titania	H. Sarpoolaky- V. Tajer-Kajinebaf H. Heydari Boroujeni	111

Fabrication of TiB₂-TiC Composite through Microwave-Assisted Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Method	A. Ghanbari - M. Dastjerdi A. Faeghinia - M. Sakaki Sh. Bafghi	121
Investigation of Failure Behavior of W/(Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅)_{100-x}Nb_x Composites during Compression Test	M. Mahmoodan - R. Gholamipour Sh. Mirdamadi - S. Nategh	131
Simulation of Wear Behavior of AISI 4130 Steel Against Al₂O₃ Ball	M. J. Rajabloo – M. Rafiei H. Mostaan	141
Pyrometallurgical Recovery of Metallic Zinc from Galvanizing Dust by Using Ammonium Chloride Flux	H. R. Karimi Zarchi	155



**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 University of Technology
M. Haddad Sabzevar	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	Professor	Shiraz University
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	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: A. kamyabigol

Administrative Director: T. Hooshmand

Typist: A. Noie

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

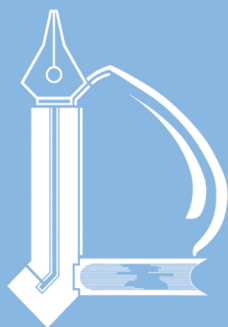
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,

P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN

Tel: +98 51 38763301; Fax: +98 51 38806024; Email: ejour@um.ac.ir

Web site: <http://jmme.um.ac.ir>

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

(Journal of School of Engineering)

Serial No. 19

Electrochemical Functionalization of Graphene in an Extensive ...	1
A. Hasani- M. Maghreb - M. Baniadam	
The Effect of Low Temperature Austempering on Microstructure...	13
M. Nourbakhsh - M. Tavoosi - S. R. Hosseini	
Dielectric Properties of Nanostructured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and...	29
A. Sadeghzadeh-Attar	
Thermodynamics and Kinetics of Immersion Behavior ...	43
H. Abdoos - M. Soltanieh - H. Banna Motejadded Emrooz	
Effect of Bainite Morphology on the Mechanical Properties ...	55
A. Talebi - M. Ghobeiti-Hasab	
Effect of Milling and Heat Treatment on the Microstructure...	67
F. Mehri - Sh. Raygan - M. pourabdoli Sardroud	
The Effects of Tool Rotational Speed on the Microstructure ...	79
A. Mehri - A. Abdollah-zadeh - S. Entesari - H. Assadi - J. T. Wang	
Rapid Heating Effects on Microstructure and Thermal ...	91
H. B. Motejadded - M. Soltanieh	
Improvement of the Photovoltaic Performance of ...	101
S. Daneshvar e Asl - S. K. Sadrnezhad	
Effect of Ceria on Phase Behavior and Photocatalytic ...	111
H. Sarpoolaky- V. Tajer-Kajinebaf - H. Heydari Boroujeni	
Fabrication of TiB₂-TiC Composite through Microwave...	121
A. Ghanbari - M. Dastjerdi - A. Faeghinia - M. Sakaki Sh. Bafghi	
Investigation of Failure Behavior of W/ ($\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$)₁₀₀-xNb ...	131
M. Mahmoodan - R. Gholamipour-Sh. Mirdamadi - S. Nategh	
Simulation of Wear Behavior of AISI 4130 Steel ...	141
M. J. Rajabloo - M. Rafiei - H. Mostaan	
Pyrometallurgical Recovery of Metallic Zinc from ...	155
H. R. Karimi Zarchi	

Vol. 30, No. 1
Autumn & Winter 2019