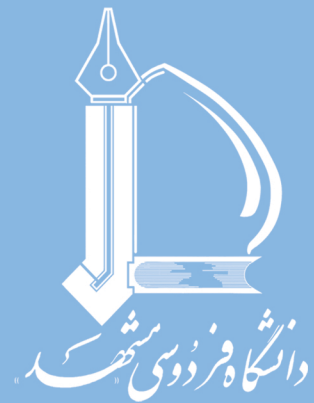




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

دو فصلنامه علمی

شماره پیاپی: ۲۰

سال ۳۰، شماره ۲

بهار و تابستان، ۱۳۹۸

- ۱ استخراج انتخابی مس از نیکل با D²EHPA در حضور افزودنی های اسید...
مهدی ایران نژاد - حسین کامران حقیقی زینب نصیرپور
- ۹ بررسی رسوب گذاری دینامیکی حین تغییر شکل پلاستیک شدید...
سمیه خانی - محمد تقی صالحی - حمیدرضا صمیم بنی هاشم - محمد رضا ابوطالبی
- ۲۱ خواص اتصال غیرمشابه مس به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ توسط جوشکاری...
امید توکلی دهقی - مهدی رفیعی
- ۳۱ بررسی خواص اکسیداسیونی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی...
احسان خردمند - حسین سرپولکی - سعید رستگاری
- ۴۴ بازیابی روی از غبار کوره ی قوس الکتریکی به کمک کربن و ...
سید محسن موسوی نژاد - احد ضابط
- ۵۷ ایجاد لایه کامپوزیتی Fe/TiC بر سطح فولاد کربنی با استفاده از فرایند ...
اسماعیل ملایی نژاد - محمود فاضل نجف آبادی - ابراهیم کرمان
- ۶۷ بررسی تأثیر نانولوله های کربنی بر سینتیک بلورینگی پلی اتیلن با ...
ساره مؤذن - سمانه صاحبیان
- ۷۹ بررسی میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در نانو کامپوزیت...
سهیل جمالی - سمانه صاحبیان سقی - محسن حداد سبزواری
- ۹۱ مشخصه یابی پوشش های شیشه-سرامیک آباتیت بر سطح زیرلایه...
سارا شوروزی - علیرضا کیانی رشید - سحر ملازاده بیدختی عباس یوسفی
- ۱۰۳ تعیین مقدار فلاکس اکسیدی بهینه در جوشکاری...
نصرت اله ابدالی - علیرضا ابراهیمی
- ۱۱۳ تأثیر تعداد و عرض بافل ها بر زمان اختلاط در میکسر دینامیکی ...
سروش پرویزی - اسکندر کشاورز علمداری - سید سروش الدین رضوی
- ۱۱۹ جوشکاری همزن اصطکاکی فولاد زنگ نزن فریتی ۴۳۰
سجاد امامی - توحید سعید - رسول آذری خسروشاهی
- ۱۲۷ بررسی سنتز و خواص آنتی اکسیدانی کلسیم هگزaborاید
سید مسعود حسینی میقان - رحیم نقی زاده
- ۱۳۹ اثر فشار فشردن بر چگالش ذرات در تف-جوشی فراجامد ...
(یادداشت پژوهشی)
سمیه قاسمی - مازیار آزادبه - احد محمدزاده



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

علمی-پژوهشی

ISSN: 2008-7462

دانشگاه فردوسی مشهد

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 سبزواری	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>

فهرست مطالب

۱	مهدی ایران‌نژاد - حسین کامران‌حقیقی زینب نصیرپور	استخراج انتخابی مس از نیکل با D2EHPA در حضور افزودنی های اسید تارتاریک و استات سدیم
۹	سمیه خانی - محمد تقی صالحی - حمیدرضا صمیم بنی هاشم محمد رضا ابوطالبی	بررسی رسوب گذاری دینامیکی حین تغییر شکل پلاستیک شدید آلیاژ ریختگی AZ91 و تأثیر آن بر ریزساختار و خواص مکانیکی
۲۱	امید توکلی دهقی - مهدی رفیعی	خواص اتصال غیرمشابه مس به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ توسط جوشکاری قوسی با الکتروود تنگستن و گاز محافظ
۳۱	احسان خردمند - حسین سرپولکی - سعید رستگاری	بررسی خواص اکسیداسیونی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YSZ به همراه Al_2O_3/YAG
۴۴	سید محسن موسوی نژاد - احد ضابط	بازیابی روی از غبار کوردهی قوس الکتریکی به کمک کربن و فروسیلیسیم
۵۷	اسماعیل ملایی نژاد - محمود فاضل نجف آبادی - ابراهیم کریمیان	ایجاد لایه کامپوزیتی Fe/TiC بر سطح فولاد کربنی با استفاده از فرایند جوشکاری قوسی با الکتروود پوشش دار
۶۷	ساره مؤذن - سمانه صاحبیان	بررسی تأثیر نانولوله های کربنی بر سیتتیک بلورینگی پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)
۷۹	سهیل جمالی - سمانه صاحبیان سقی - محسن حداد سبزواری	بررسی میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در نانو کامپوزیت اپوکسی/نانولوله ی کربنی تقویت شده با ریبان های آلیاژ آمورف فاینمت
۹۱	سارا شوروی - علیرضا کیانی رشید - سحر ملازاده بیدختی عباس یوسفی	مشخصه یابی پوشش های شیشه-سرامیک آپاتیت بر سطح زیرلایه فلزی آلیاژ Ti-6Al-4V به روش سل-ژل جهت کاربردهای پزشکی
۱۰۳	نصرت اله ابدالی - علیرضا ابراهیمی	تعیین مقدار فلاکس اکسیدی بهینه در جوشکاری A-TIG فولاد HSLA-100
۱۱۳	سروش پرویزی - اسکندر کشاورز علمداری - سید سروش الدین رضوی	تأثیر تعداد و عرض بافل ها بر زمان اختلاط در میکسر دینامیکی استخراج حلالی مس: شبیه سازی CFD و تصویربرداری مستقیم
۱۱۹	سجاد امامی - توحید سعید - رسول آذری خسروشاهی	جوشکاری همزن اصطکاکی فولاد زنگ نزن فریتی ۴۳۰
۱۲۷	سید مسعود حسینی میقان - رحیم نقی زاده - حمیدرضا رضایی نگین مرادی یزدی - میلاد طالبیان	بررسی سنتز و خواص آنتی اکسیدانی کلسیم هگزaborاید
۱۳۹	سمیه قاسمی - مازیار آزادبه - احد محمدزاده	اثر فشار فشردن بر چگالش ذرات در تف جوشی فراجامد پودر پیش آلیاژی Cu-28Zn (یادداشت پژوهشی)

استخراج انتخابی مس از نیکل با D2EHPA در حضور افزودنی‌های اسید تارتاریک و استات سدیم*

مهدی ایران‌نژاد^(۱) حسین کامران‌حقیقی^(۲) زینب نصیرپور^(۳)

چکیده

در این تحقیق استخراج انتخابی مس از نیکل در حضور افزودنی‌هایی مانند اسید تارتاریک و استات سدیم با D2EHPA مطالعه شد. برای بررسی رفتار کربوکسیلات‌ها بر جدایش مس از نیکل پارامترهای pH، غلظت کربوکسیلات‌ها و زمان بررسی شد. طبق نتایج بدست آمده، با افزودن ۰/۰۴ گرم بر لیتر استات سدیم و ۰/۰۳ گرم بر لیتر اسید تارتاریک در زمان ۱۰ دقیقه و در pH= ۵/۱۲، ۹۰٪ مس و ۲۰٪ نیکل استخراج می‌شود. فاکتور جدایش در این حالت به بیشترین مقدار یعنی ۲۵/۷۵ رسید. بنابراین، اختلاط اسید تارتاریک و استات سدیم، موجب استخراج انتخابی مس گردید.

واژه‌های کلیدی استخراج حلالی، کربوکسیلات، جدایش، مس، نیکل.

Selective Extraction of Copper from Nickel by D2EHPA in the Presence of Tartaric Acid and Sodium Acetate Additives

M. Irannajad H. Kamran Haghighi Zeinab Nasirpour

Abstract

In this study, solvent extraction of copper from nickel in the presence of tartaric acid and sodium acetate with D2EHPA was studied. To investigate the behavior of carboxylates, parameters such as pH, carboxylate concentration and time were varied. According to the results, with the addition of 0.04 and 0.03 g/L of tartaric acid, and sodium acetate, pH of 5.12, and time of 10 min, 90% and 20% copper and nickel were extracted, respectively. At this condition, the separation factor reached a maximum value of 25.75. Therefore, the mixture of tartaric acid and sodium acetate resulted in the selective extraction of copper.

Key words Solvent extraction; Carboxylates, Separation; Nickel; Copper.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۳/۲۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۸/۳/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) مسئول مکاتبات: دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

Email: iranajad@aut.ac.ir

(۲) فارغ التحصیل دکتری، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

(۳) کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

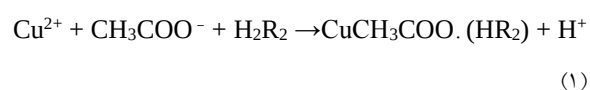
مقدمه

فرآیند استخراج حلالی یکی از مهم‌ترین فرآیندهای جدایش در هیدرومتالورژی است. استخراج حلالی در سال ۱۹۴۲ در پروژه منهن برای بازیابی اورانیوم، با استفاده از اتر آغاز شد، اما اتر پس از مدتی با تری بوتیل فسفات جایگزین شد. پس از آن در سال ۱۹۵۰، برای استخراج اورانیوم از محلول اسید سولفوریک از استخراج کننده‌هایی مانند آلکیل آمین و D2EHPA استفاده شد. بنابراین استخراج کننده‌های بر پایه ترکیبات حاوی فسفروس در اولین فرآیندهای صنعتی استخراج حلالی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [1].

در مقایسه با مس، درصد نیکی که در جهان با استفاده از استخراج حلالی بازیابی می‌شود، نسبتاً کم است. در خصوص کنسانتره‌های سولفید نیکل معمولاً روش پیرومتالورژیکی استفاده می‌شده، ولی در سال‌های اخیر فعالیت‌های زیادی برای توسعه روش‌های هیدرومتالورژیکی برای هر دو کنسانتره سولفیدی و لاتریتی توسعه داده شده است [2]. برخلاف استخراج حلالی مس که برای آنها یک نوع استخراج کننده استفاده می‌شود، برای نیکل انواع استخراج کننده‌ها بکار می‌رود [3].

حلال‌های بسیاری برای استخراج فلزات در فرآیندهای هیدرومتالورژیکی ارائه شده است. در میان آنها استخراج کننده‌های بر پایه ارگانوفسفروس، استخراج کننده‌های اکسیم و استخراج کننده‌های سیانکس برای استخراج نیکل و مس از محلول اسیدی و قلیایی استفاده شده است [4]. استخراج کننده‌های ارگانوفسفروس (D2EHPA، سیانکس ۲۷۲ یا سایر اکی والان‌های آن، PC-88A) به طور گسترده برای استخراج نیکل استفاده شده‌اند [5]. تحقیقات مختلفی برای استخراج و جدایش همزمان مس و نیکل انجام شده است و معمولاً اکسیم‌ها برای استخراج این فلزات استفاده می‌شوند؛ اگر چه بتا-دی‌کتون نیز در برخی از مطالعات استفاده می‌شود [6]. برای جدایش مس، نیکل و کبالت بیشتر اوقات از استخراج کننده‌های بر پایه ارگانوفسفروس و اکسیم‌ها استفاده می‌شود [7]. برخی مطالعات مربوط به استخراج مس و نیکل در جدول (۱) ارائه شده است.

D2EHPA یکی از استخراج کننده‌های ارزان قیمت و پر کاربرد در صنعت استخراج حلالی است. این استخراج کننده مس و نیکل را در شرایطی تقریباً نزدیک به هم و همزمان جذب می‌کند؛ لذا برای استفاده از روش استخراج حلالی با استفاده از حلال آلی D2EHPA، برای محلولی که حاوی یون‌های مس و نیکل است، یا باید یکی از دو یون توسط روش‌های دیگر شیمیایی از محلول جدا شود و یا توسط بهبود دهنده‌ها بتوان فاصله بین منحنی‌های استخراج را افزایش داد. در این پژوهش هدف از استفاده از کربوکسیلات‌ها بکارگیری روش دوم بوده است. اثر یون استات و نقش رقیق کننده روی استخراج مس و نیکل با استخراج کننده‌های مختلف مطالعه شده است. استخراج مس با استفاده از D2EHPA در حضور استات، در سال ۲۰۰۷ مورد مطالعه قرار گرفته است. در این پژوهش ضریب توزیع مس به دلیل مکانیزم‌های مختلف استخراج و ساختار کمپلکس در فاز آلی، به طور معنا داری به غلظت یون‌های استات و pH بستگی داشت. ضریب توزیع با افزایش غلظت استات و pH، افزایش و سپس کاهش یافت. همچنین ضریب توزیع با افزایش دما و غلظت D2EHPA، افزایش و با افزایش غلظت اولیه مس کاهش یافت. بنابراین در pH اولیه ۴/۴۴ و غلظت یون استات 0.18 mL^{-1} بیشترین ضریب توزیع مشاهده شد. نتایج نشان داد که یون استات کارایی استخراج را به طور زیادی بهبود می‌بخشد. مکانیزم استخراجی پیشنهادی در این تحقیقی بصورت معادله (۱) پیشنهاد شد [۱۱]:



طبق نتایج، اضافه کردن لیگاندهایی مانند استات به فاز آبی، به علت ظرفیت بافری آنها، کارایی استخراج را بهبود می‌بخشد [12]. اثر سدیم استات روی سینتیک استخراج کبالت و روی با D2EHPA (رقیق شده در n-dodecane) مورد بررسی قرار گرفته است. در حضور یون استات سرعت و درصد بازیابی استخراج مس بالاتر بوده است [13]. همچنین، نقش یون استات در تشکیل کمپلکس، بوسیله مطالعه مادون

مس از نیکل بررسی نشده است؛ لذا این تحقیق از این جنبه دارای نوآوری است. در این تحقیق ابتدا شرایط بهینه استفاده از استات سدیم برای حداکثر استخراج مس توسط D2EHPA بررسی شد. سپس، استخراج رقابتی مس و نیکل در حضور دو کربوکسیلات مختلف یعنی اسید تارتاریک و استات سدیم با D2EHPA مطالعه شد. هدف از افزودن این دو کربوکسیلات، بهبود استخراج انتخابی مس در مقابل نیکل بود. برای بررسی رفتار این مواد افزودنی، پارامترهای مؤثر نظیر pH، غلظت کربوکسیلات‌ها و زمان همزدن مورد بررسی قرار گرفتند. نهایتاً بهترین ترکیب مواد کربوکسیلاته در جدایش انتخابی مس از محلول انتخاب شد.

قرمز و طیف های جذبی کمپلکس های آلی-فلزی بررسی شد. طیف بدست آمده نشان داد که یون استات در تشکیل کمپلکس دخالت نمی‌کند، بلکه فقط بعنوان یک معرف بافري عمل می‌کند [11].

در سال ۲۰۱۲ اثر یون استات در حضور سیانکس ۲۷۲ بر استخراج مس، نیکل و روی بررسی شد. سیانکس ۲۷۲ یک استخراج کننده اسیدی است؛ آزاد شدن یون هیدروژن در فاز آبی در طول استخراج موجب کاهش کارایی استخراج می‌شود. بنابراین برای ایجاد محیط بافري و همچنین برای جلوگیری از کاهش کارایی استخراج، یون استات به فاز آبی افزوده شد.

طبق سوابق تحقیق، یون استات تنها برای بهبود استخراج مس توسط D2EHPA استفاده شده و اثر آن در جدایش

جدول ۱ استخراج مس و نیکل با استفاده از استخراج کننده‌های مختلف

استخراج کننده	رقیق کننده	ملاحظات	منابع
لیکس ۸۴ Na-Cyanex272	کروزن	گونه های استخراج شده : استخراج مس با لیکس بصورت CuA_2 (%E=۸۴٪) استخراج نیکل با سیانکس $\text{MR}_{2.3}\text{HR}$ (%E=۶۰٪)	[۷]
لیکس ۸۴- سیانکس ۲۷۲	کروزن	۹۹/۹۹٪ مس و ۰/۰۵۹٪ نیکل توسط لیکس با غلظت ۲۵٪ استخراج شدند. ۹۸/۰۵٪ مس و ۰/۰۵۱٪ نیکل توسط سیانکس با غلظت ۵٪ استخراج شدند.	[۶]
آکرگا M5640	کروزن	جدایش دو فلز مس و نیکل به وسیله استریپ انتخابی (درصد استریپ نیکل و مس به ترتیب برابر ۹۸/۳٪ و ۲/۱٪) امکان پذیر بود.	[۸]
لیکس ۹۸۴N	کروزن	مس در $\text{pH}=۳/۵$ استخراج شد درحالیکه نیکل در $\text{pH}=۷/۳$ و روی در $\text{pH}=۸/۸$ همگی با درصد استخراج ۱۰۰٪ بازیابی شدند.	[۹]
لیکس ۶۶۴N	کروزن	مس در $\text{pH}=۲$ (۱۰۰٪) و سپس نیکل در $\text{pH}=۹$ (۱۰۰٪) بازیابی شدند.	[۱۰]

مواد و روش‌ها

نمک‌های آبدار سولفات مس و نیکل $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۹۹/۹۹٪) و (۹۹/۹۹٪) برای تهیه محلول‌های حاوی نیکل و مس با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۲/۲۴ گرم از نمک نیکل و ۱/۹۶ گرم از نمک مس در یک لیتر آب (ل) شد. از هیدروکلریک اسید برای کاهش pH و از آمونیاک برای افزایش pH سیستم استفاده شد. از دستگاه pH متر با برند Mettler در آزمایش‌ها استفاده شد. از استخراج کننده آلی D2EHPA (دی-۲-اتیل-هگزایل فسفریک اسید) و همچنین از رقیق کننده کروزن برای تمامی تست‌ها استفاده شده است. در این آزمایش‌ها هدف بررسی اثر کربوکسیلات‌هایی نظیر اسید تارتاریک، استات سدیم، و اختلاط آن‌ها بر استخراج حلالی مس و نیکل است. در تهیه محلول‌های آلی و آبی از اینکوباتور برای همزدن در دما، مدت زمان و دور مشخص استفاده شد. در هر آزمایش ۴۰ میلی‌لیتر از محلول آبی با ۴۰ میلی‌لیتر از فاز آلی در یک ارلن بوسیله یک همزن مکانیکی با سرعت ۸۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس حدود ۱۵ دقیقه برای جدایش دو فاز از هم فرصت داده شد.

آزمون‌های استخراج حلالی با تهیه محلول‌های آبی از فلز و یا فلزات موردنظر با انحلال نمک سولفاتی آنها در آب مقطر انجام شد. این تست‌ها با نسبت O/A واحد و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد صورت گرفت. D2EHPA با درصد حجمی ۲۰، در کروزن (رقیق‌کننده) حل شد تا فاز آلی حاصل شود. پس از اختلاط حجم‌های یکسان از فازهای آبی و آلی، مخلوط مذکور در مدت زمان‌های مختلف همزده شد تا به تعادل برسد. سپس چند دقیقه فرصت برای جدایش آنها داده شد. پس از آن دو فاز توسط قیف دکانتور از هم جدا شده و فاز آبی جهت تعیین میزان محتوی فلز توسط دستگاه طیف سنجی جذب اتمی (Unicam 939) مورد آنالیز قرار گرفت.

درصد استخراج، ضریب توزیع و فاکتور جدایش به ترتیب

به کمک معادلات (۲)، (۳) و (۴) محاسبه شد:

$$E(\%) = (W_0 - W)/W_0 \times 100 \quad (2)$$

$$D = \frac{W_0 - W}{W} \times \frac{V_{ag}}{V_{org}} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{D_{Cu}}{D_{Ni}}$$

که در آن: W_0 : محتوی اولیه فلز فاز آبی و W : محتوی فلز فاز آبی پس از انجام فرآیند استخراج است.

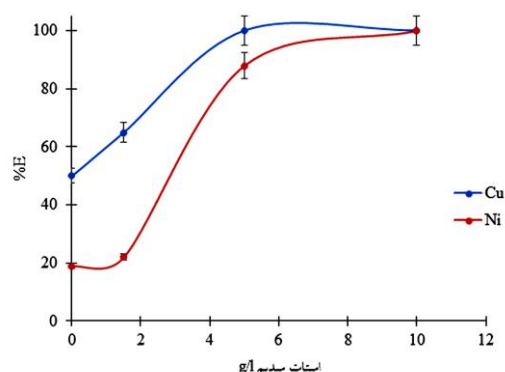
بحث و تحلیل

بررسی تاثیر استات سدیم

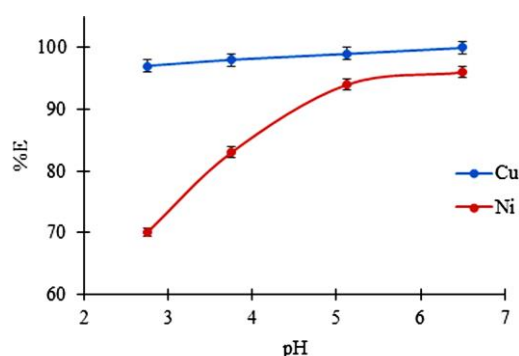
تأثیر مدت زمان همزدن. بررسی اثر زمان بر استخراج مس و نیکل با تماس ۰/۵ گرم بر لیتر مس و نیکل با D2EHPA ۲۰٪ حجمی و استات سدیم ۵ گرم بر لیتر در شرایط $\text{pH} = 5/12$ ، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و در زمان‌های متفاوت انجام شد. نتایج نشان داد که استخراج هر دو فلز سریع بوده و در زمان ۱۰ دقیقه درصد استخراج به بالای ۹۰ درصد رسیده است. بنابراین برای آزمایش‌های بعدی، زمان همزدن ۱۰ دقیقه انتخاب شد. نتایج مربوط به بررسی‌های سینتیکی در این مقاله آورده نشده است.

تأثیر غلظت استخراج کننده. غلظت استخراج کننده D2EHPA در رقیق کننده معمولاً کمتر از ۵ درصد و بیشتر از ۳۰ درصد حجمی در نظر گرفته نمی‌شود و این نسبت بستگی به قدرت جذب یون فلزی حلال آلی دارد [14]. بدیهی است که افزایش غلظت حلال آلی در رقیق‌کننده با افزایش ضریب توزیع همراه خواهد بود. اما باید توجه داشت که قیمت نسبتاً گران حلال‌های آلی محدودیتی را برای استفاده از غلظت‌های بیشتر از ۳۰ درصد حجمی به وجود می‌آورد. از سوی دیگر غلظت بالای استخراج کننده سبب می‌شود تا ویسکوزیته فاز آلی بالا رود و در کنار این مسأله جدایش دو فاز مشکل می‌گردد. طبق شکل (۱) چون درصد استخراج، با غلظت ۲۰ درصد حجمی D2EHPA در

واکنش حل شدن و خواص ذاتی فلز مورد استخراج دارد. نتایج آزمایش‌ها در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با استفاده از استات سدیم ۵ گرم بر لیتر و در زمان ۱۰ دقیقه، pH بهینه که در آن استخراج مس ماکزیمم است، بین ۶/۵-۵ بدست آمد. هدف این تحقیق هم استخراج بهتر مس و هم جدایش آن است. با این که در pHهای پایین جدایش بهتر است ولی نیکل در حدود ۷۰٪ استخراج می‌شود که مقدار بالایی است.



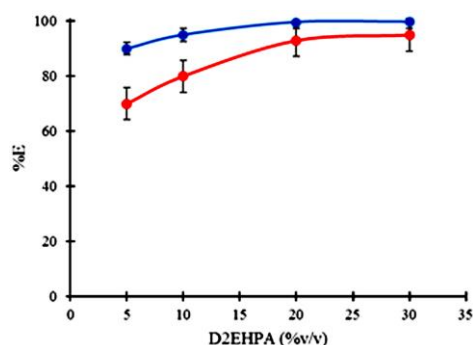
شکل ۲ نمودار درصد استخراج فلزات مس و نیکل بر حسب غلظت استات سدیم با زمان همزدن ۱۰ دقیقه و غلظت ثابت D2EHPA برابر با ۰/۶ مول بر لیتر و غلظت مس و نیکل برابر با ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر.



شکل ۳ نمودار درصد استخراج مس و نیکل بر حسب pH با زمان همزدن ۱۰ دقیقه و غلظت ثابت D2EHPA برابر با ۰/۶ مول بر لیتر و غلظت مس و نیکل برابر با ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت استات سدیم ۵۳-۲ گرم بر لیتر

اسید تارتاریک. شکل (۴) تأثیر غلظت اسید تارتاریک بر درصد استخراج مس و نیکل را نشان می‌دهد. همانطور که

شرایط زمان همزدن ۱۰ دقیقه و غلظت مس و نیکل برابر با ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت استات سدیم ۵ گرم بر لیتر به ۹۳٪ برای نیکل و ۹۹/۶٪ برای مس رسید، این غلظت برای تمامی آزمایش‌ها انتخاب شد.



شکل ۴ تأثیر غلظت استخراج کننده بر درصد استخراج مس و نیکل در حضور استات سدیم

تأثیر غلظت استات سدیم. لیگاند آنیونی (کربوکسیلات) یک ساختار مولکولی آب‌گریز-آب‌دوست داشته و بنابراین خاصیت سطح فعال دارد [15] و کمپلکس لیگاند-فلز نسبت به یون فلزی هیدراته تمایل بیشتری به اتصال در فصل مشترک آلی-آبی دارد [12]. به همین دلیل به سرعت با استخراج کننده واکنش می‌دهد و در نتیجه نرخ واکنش افزایش می‌یابد. همانگونه که در شکل (۲) ملاحظه می‌شود حضور استات سدیم در محلول باعث افزایش بازدهی استخراج هر دو عنصر مس و نیکل به صورت چشمگیری می‌شود. در عدم حضور استات سدیم، درصد استخراج پایین بوده ولی با افزودن ۵ گرم بر لیتر استات سدیم، درصد استخراج افزایش می‌یابد.

تأثیر pH فاز آبی. هدف از مطالعه اثر pH در حضور استات، بدست آوردن مقداری است که در آن بیشترین میزان دو فلز استخراج شوند. بازدهی استخراج، استخراج کننده‌های اسیدی نظیر D2EHPA توسط شرایط اسیدی محیط کنترل می‌شود. از این رو تأثیر pH بر بازدهی استخراج مس و نیکل مطالعه شد. اثر pH بستگی به نوع

جدول ۲ اثر تغییر غلظت D2EHPA با حضور اسید تارتاریک
۵ گرم بر لیتر بر pH جدایش

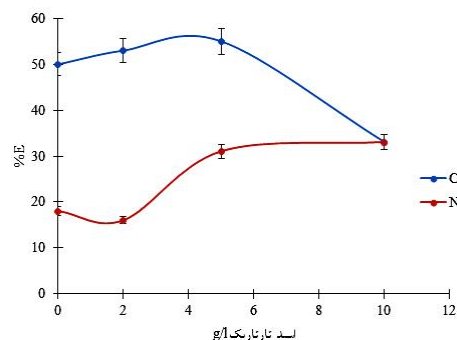
زمان همزدن (دقیقه)	غلظت D2EHPA (درصد حجمی)	pH جدایش	غلظت باقی مانده در فاز آبی	%E
۱۰	٪۱۰	۲/۱۸	نیکل = ۴۳۳ مس = ۴۲۴	نیکل = ۱۵/۴ مس = ۱۵/۲
۱۰	٪۲۰	۱/۹۴	نیکل = ۳۴۶ مس = ۲۲۷	نیکل = ۳۱ مس = ۵۵
۱۰	٪۳۰	۲/۱۳	نیکل = ۴۲۰ مس = ۲۳۳	نیکل = ۱۶ مس = ۵۳/۴

نتایج اختلاط اسید تارتاریک و استات سدیم در جدول (۳) ارائه شده است. این نتایج، انتخابیت استخراج کننده نسبت به مس را نشان می دهد. با افزودن ۰/۰۴ گرم استات سدیم و ۰/۰۳ گرم اسید تارتاریک بهترین جدایش مس از نیکل مشاهده می شود.

جدول ۳ اثر تغییر غلظت اسید تارتاریک و استات سدیم بر جدایش
مس و نیکل (D2EHPA برابر ۳۰ درصد حجمی و pH برابر ۵)

غلظت استات سدیم (گرم × ۰/۰۱)	غلظت اسید تارتاریک (گرم × ۰/۰۱)	% E	β (فاکتور جدایش)
۲/۵	۲/۵	نیکل = ۳۳ مس = ۸۴	۱۰/۷۱
۱	۴	نیکل = ۹ مس = ۵۲	۱۱/۲۵
۴	۱	نیکل = ۵۲ مس = ۹۷	۲۹/۶
۴	۳	نیکل = ۲۰ مس = ۹۰	۳۶
۸	۲	نیکل = ۷۶ مس = ۹۶	۷/۶۷

ملاحظه می شود، در غلظت های بالاتر درصد استخراج مس کاهش و نیکل افزایش یافته و تقریباً به یک حد می رسند. این در حالی است که در غلظت های پایین تر جدایش و استخراج مس بهتر صورت پذیرفته است. این نتیجه نشان می دهد، اسید تارتاریک به تنهایی قدرت استخراج و جدایش مس از نیکل را ندارد.



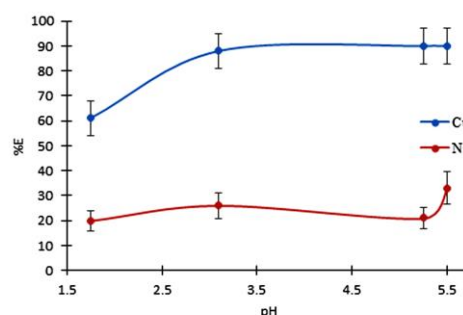
شکل ۴ تأثیر غلظت اسید تارتاریک بر درصد استخراج در طی ۱۰ دقیقه

در جدول (۲) اثر غلظت D2EHPA بر درصد استخراج مس و نیکل در حضور اسید تارتاریک نشان داده شدند. طبق جدول (۲) در غلظت های مختلف D2EHPA و در حضور اسید تارتاریک، جدایش مناسبی بین نیکل و مس دیده نمی شود. نتایج کلی آزمایش ها نشان داد که اسید تارتاریک برای استخراج حلالی و جدایش مس و نیکل مناسب نیست.

اختلاط استات سدیم و اسید تارتاریک. با توجه به اینکه استفاده از ترکیب کربوکسیلات ها ممکن است باعث رفتار جدایش مناسبی برای مس و نیکل گردد، بنابراین در آزمایش های بعدی از ترکیب اسید تارتاریک و استات سدیم استفاده شد. بررسی های انجام شده نشان داد که با افزایش زمان از ۱۰ دقیقه به ۳۰ دقیقه، تغییر چشمگیری در درصد استخراج اتفاق نمی افتد. بنابراین برای آزمایش های مربوطه زمان ۱۰ دقیقه انتخاب شد و برای بهینه کردن شرایط استخراج، غلظت کربوکسیلات ها تغییر داده شد.

قرار گرفت. این مهم با استفاده از D2EHPA ۲۰٪ حجمی، pH اولیه فاز آبی ۵/۱۲، نسبت فاز آلی به آبی یک به یک برای استخراج مس و نیکل با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر امکان پذیر است. برای بهبود استخراج و جدایش این عناصر با استفاده از استخراج کننده D2EHPA، کربوکسیلات‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. در سری اول آزمایش‌ها، اثر استات سدیم با توجه به ایجاد قدرت استخراجی (نه انتخابی) بالا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استات سدیم استخراج هر دو فلز را بخوبی افزایش می‌دهد. در این حالت با استفاده از استات سدیم ۵ گرم بر لیتر و در زمان ۱۰ دقیقه و pH بهینه استخراج بین ۵ تا ۶ بیش از ۹۰٪ از هر دو عنصر استخراج می‌شوند. در سری دوم آزمایش‌ها نشان داده شد اسید تارتاریک هیچ توانایی در بهبود استخراج یا جدایش این عناصر ندارد. همچنین، در نتایج سری سوم آزمایش‌ها، یعنی نتایج تاثیر ترکیب دو ماده اسید تارتاریک و استات سدیم بر استخراج حلالی نشان داد که جدایش عناصر مس و نیکل با استفاده از ۰/۴ گرم استات سدیم و ۰/۳ گرم اسید تارتاریک و در زمان ۱۰ دقیقه و pH بهینه ۵/۱۲ - ۴/۵ امکان پذیر است.

تاثیر pH به منظور بررسی اثر pH در استخراج نیکل و مس توسط D2EHPA در حضور استات سدیم و اسید تارتاریک، pH محلول از ۱/۸۶ به ۵/۵۵ افزایش داده شد. همانطور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود با استفاده از ۰/۴ گرم استات سدیم و ۰/۳ گرم اسید تارتاریک و در زمان ۱۰ دقیقه، با توجه به خطای نشان داده شده در نمودارها، pH بهینه استخراج مس و نیکل بین ۵/۱۲ - ۴/۵ می‌باشد.



شکل ۵ اثر تغییر pH بر درصد استخراج (۰/۴ گرم استات سدیم و ۰/۳ گرم اسید تارتاریک و در زمان ۱۰ دقیقه)

همانطور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، در pH حدود ۵ حدود ۹۰٪ مس استخراج شده در حالی که تنها ۲۰ درصد نیکل در این pH استخراج شده است.

نتیجه گیری

در این تحقیق اثر D2EHPA به عنوان استخراج کننده به همراه کربوکسیلات‌ها در بازیابی مس و نیکل مورد بررسی

مراجع

1. Flett D.S., "Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants", *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 690, pp. 2426-2438, (2005).
2. Flett D., Spink D., "Solvent extraction of non-ferrous metals: A review 1972—1974", *Hydrometallurgy*, Vol. 1, pp. 207-240, (1976).
3. Mackenzie M., "Report: The Solvent Extraction of Some Major Metals an Overview", No. 1, (2001).
4. Gharabaghi M., Irannajad M., Azadmehr A.R., "Separation of nickel and zinc ions in a synthetic acidic solution by solvent extraction using D2EHPA and Cyanex 272", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 49, pp. 233-242, (2013).

5. Reddy B., Sarma P.B., "Transfer of nickel from sodium sulphate solutions to the spent electrolyte through solvent extraction and stripping", *Hydrometallurgy*, Vol. 60, pp. 123-128, (2001).
6. Agrawal A., Manoj M., Kumari S., Bagchi D., Kumar V., Pandey B., "Extractive separation of copper and nickel from copper bleed stream by solvent extraction route", *Minerals Engineering*, Vol. 21, pp. 1126-1130, (2008).
7. Sahu S., Agrawal A., Pandey B., Kumar V., "Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction", *Minerals engineering*, Vol. 17, pp. 949-951, (2004).
8. Sridhar V., Verma J., Shenoy N.S., "Separation of nickel from copper in ammoniacal/ammonium carbonate solution using ACORGA M5640 by selective stripping", *Minerals Engineering*, Vol. 23, pp. 454-456, (2010).
9. Sridhar V., Verma J., "Recovery of copper, nickel and zinc from sulfate solutions by solvent extraction using LIX 984N", *Journal of Chemestriy*, Vol. 8, pp. S434-S438, (2011).
10. Kumar R., Shah D.J., Tiwari K.K., "Separation of Copper and Nickel by Solvent Extraction Using LIX 664N", *Journal of Environmental Protection*, Vol. 4, pp. 315, (2013).
11. Ren Z., Meng L., Dai Y., "Extraction Equilibria of Copper(II) with D2EHPA in Kerosene from Aqueous Solutions in Acetate Buffer Media", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 52, pp. 438-441, (2007).
12. Van de Voorde I., Pinoy L., Courtijn E., Verpoort F., "Influence of acetate ions and the role of the diluents on the extraction of copper (II), nickel (II), cobalt (II), magnesium (II) and iron (II, III) with different types of extractants", *Hydrometallurgy*, Vol. 78, pp. 92-106, (2005).
13. Simonin J.P., Hendrawan H., Dardoize F., Clodic G., "Study of salt effects on the kinetics of extraction of cobalt(II) and zinc(II) at trace level by D2EHPA in n-dodecane", *Hydrometallurgy*, Vol. 6, pp. 23-38, (2003).
14. Kamran Haghighi H., Moradkhani D., Salarirad M.M., "Separation of Zinc from Manganese, Magnesium, Calcium and Cadmium using Batch Countercurrent Extraction Simulation followed by Scrubbing and Stripping", *Hydrometallurgy*, Vol. 154, pp. 9-16, (2015).
15. Pearson R.H., Pascher I., "The molecular structure of lecithin dihydrate", *Nature*, Vol. 281, pp. 499, (1979).

بررسی رسوب گذاری دینامیکی حین تغییر شکل پلاستیک شدید آلیاژ ریختگی AZ91 و تأثیر آن بر ریز ساختار و خواص مکانیکی*

سمیه خانی^(۱) محمد تقی صالحی^(۲) حمیدرضا صمیم بنی هاشم^(۳) محمد رضا ابوطالبی^(۴)

چکیده

فرآیند تغییر شکل پلاستیک شدید آلیاژ AZ91 به روش فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان طی دو مرحله، شامل پاس اول تغییر شکل در ۳۵۰ درجه سانتیگراد و اعمال پاس های بعدی در دمای ۲۹۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. این فرآیند به طور مؤثری سبب ریزدانه شدن ساختار آلیاژ شد. نتایج بدست آمده نشان داد، در حین تغییر شکل، رسوب گذاری دینامیکی به طور همزمان با تبلور مجدد دینامیکی اتفاق می افتد و حضور رسوبات در ساختار می تواند سبب تقویت تبلور مجدد دینامیکی شود. با توجه به بررسی های ریز ساختاری، رسوب گذاری دینامیکی هنگام عبور از ناحیه برشی تحت تأثیر اعمال کرنش برشی و حضور دانسیته بالای نابجایی ها اتفاق می افتد. نتایج آزمون کشش در دمای محیط، بهبود همزمان استحکام تسلیم و داکتیلیته آلیاژ پس از فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان را نشان داد.

واژه های کلیدی تغییر شکل پلاستیک شدید، فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان، آلیاژ AZ91، تبلور مجدد دینامیکی، رسوب گذاری دینامیکی.

Study of Dynamic Precipitation during Severe Plastic Deformation of Cast AZ91 Alloy and Its Influence on Microstructure and Mechanical Properties

S. Khani M. T. Salehi H. R. Samim M. R. Aboutalebi

Abstract

In this study severe plastic deformation was applied to a typical as-cast AZ91 alloy through equal channel angular pressing. The equal channel angular pressing of AZ91 alloy was carried out as a two-step process in which the first equal channel angular pressing pass was conducted at 350°C and the next passes were followed at 290°. The equal channel angular pressing processing could strongly refine the grains. The results showed that dynamic precipitation and dynamic recrystallization occurred simultaneously leading to an enhancement of the recrystallization process. Microstructural investigations indicated that the formation of precipitates starts at shear zone as a result of the large shear strains and high density of dislocations. The analysis of tensile test results showed that the equal channel angular pressing can significantly improve both yield strength and ductility of AZ91 alloy.

Keywords Severe Plastic Deformation, Equal Channel Angular Pressing, AZ91 Alloy, Dynamic Recrystallization, Dynamic Precipitation

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۴/۲۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۶/۱۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته دکتری، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

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

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

(۴) نویسنده مسئول، استاد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

مقدمه

منیزیم و آلیاژهای آن به علت دانسیته پایین و استحکام ویژه بالا قابلیت استفاده در بخش وسیعی از کاربردهای صنعتی را دارند و بسیار مورد توجه هستند [1]. با وجود پتانسیل بالای این فلز، به دلیل ساختار کریستالی hcp فلز منیزیم و فقدان سیستم‌های لغزشی مستقل کافی در دمای محیط، قابلیت شکل‌پذیری این آلیاژها پایین است. در واقع از آنجا که تنش برشی بحرانی تفکیک شده (Critical Resolved Shear Stress) (CRSS) در صفحات قاعده (Basal Planes) نسبت به صفحات غیرقاعده (Non-Basal Planes) در دمای محیط کمتر است، تغییر شکل پلاستیکی در آلیاژهای منیزیم تقریباً به طور کامل توسط لغزش صفحات قاعده انجام می‌گیرد. اما صفحات قاعده تنها قادر به تأمین دو سیستم لغزشی مستقل بوده و این تعداد مطابق با معیار فون-میزز که حداقل ۵ سیستم لغزشی مستقل برای شروع لغزش مورد نیاز است، کافی نمی‌باشد [2].

از آنجا که یکی از راه‌های بهبود خواص مکانیکی مواد ریزدانه کردن آن‌ها است، فرآیند تغییر شکل پلاستیک شدید (Severe Plastic Deformation) (SPD) با قابلیت ایجاد ساختارهای ریزدانه در مواد مختلف می‌تواند سبب بهبود خواص مکانیکی شود [3]. فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان (Equal Channel Angular Pressing) (ECAP) از متداولترین روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید به حساب آمده و در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این روش با اعمال کرنش‌های بالا سبب تغییر شکل شدید در نمونه شده بدون اینکه هیچ تغییری در سطح مقطع نمونه ایجاد شود [4].

فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان بر روی آلیاژهای منیزیم در دمای محیط معمولاً منجر به شکست قطعه شده و یا با ایجاد ترک‌های عمیق همراه است، بنابراین فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان آلیاژهای منیزیم عموماً در دمای بالا انجام می‌گیرد [5]. شکل‌پذیری بهتر آلیاژ منیزیم در دمای بالا به دلیل فعال شدن سیستم‌های لغزشی در صفحات غیرقاعده علاوه بر سیستم‌های لغزشی در صفحه قاعده گزارش شده است. به همین دلیل معمولاً آلیاژهای منیزیم به آلیاژهای سخت‌کارپذیر معروف هستند [6].

تحقیقات زیادی به منظور رفع مشکلات شکل‌پذیری این آلیاژها از طریق تغییر در پارامترهای آزمایشگاهی و هندسی در فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان انجام گرفته است. یکی از این پارامترها افزایش زاویه قالب است. فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان آلیاژ اکستروود شده AZ31 در یک قالب با زاویه ۹۰ درجه در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد منجر به تشکیل ترک شده است در حالی که در همین دما افزایش زاویه قالب تا ۱۱۰ درجه موجب شد تا فرآیند بدون هیچ ترکی انجام گیرد [7]. این اثر در مطالعات دیگر نیز مشاهده شده است و علت آن را ناشی از کاهش ناحیه تمرکز برش و گسترش ناحیه تغییر شکل در قسمت برشی گزارش کرده‌اند [6]. کاهش سرعت فرآیند نیز عامل مؤثر دیگر در بهبود شکل‌پذیری آلیاژهای منیزیم به شمار می‌رود و می‌تواند انجام فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان در دمای پایین‌تر را تسهیل نماید [8]. راهکار دیگر برای بهبود کارپذیری آلیاژهای منیزیم استفاده از فشار پشتی در قالب است [9,10]. ژو و همکارانش [9] دستیابی به ساختاری یکنواخت‌تر و با دانه‌هایی ریزتر در آلیاژ AZ31 را از طریق اعمال فشار پشتی گزارش کردند. انجام یک عملیات ترمومکانیکی پیش از فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان نیز از دیگر تدابیر صورت گرفته در راستای افزایش شکل‌پذیری منیزیم و آلیاژهای آن است. در واقع یک عملیات اکستروژن و یا نورد قبل از فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان با فراهم کردن یک ساختار ریزدانه اولیه سبب بهبود در شکل‌پذیری و خواص مکانیکی می‌شود [11-13].

مطالعات انجام شده بر روی تغییر شکل شدید آلیاژهای منیزیم نشان می‌دهد که ریزدانه‌شدن در این آلیاژها از طریق تبلور مجدد دینامیکی و فعال شدن سیستم‌های لغزشی در صفحات قاعده و غیر قاعده اتفاق می‌افتد. فیگنریدو و لنگدان [14] مدلی برای ریزدانه‌شدن منیزیم و آلیاژهای آن طی فرآیند تغییر شکل پلاستیک شدید ارائه دادند. بر اساس مدل پیشنهادی، یک اندازه دانه بحرانی d_c وجود دارد که نقش اصلی در یکنواختی ریزساختار نهایی و مکانیزم حاکم بر ریزدانه‌نگی را ایفا می‌کند. در واقع زمانی که اندازه دانه اولیه از اندازه دانه بحرانی بزرگتر باشد، ساختار پس از پاس اول،

ترمو مکانیکی پیش از فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان به کار گرفته خواهد شد. در این رویکرد، فرآیند فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان در دو مرحله دمایی برای جلوگیری از ترک خوردن نمونه و حداقل نگه داشتن اثر دما بر رشد دانه انجام می شود. مطالعات ریزساختاری، مکانیزم رسوب گذاری و ریزدانه شدن همچنین خواص مکانیکی تحت تأثیر فرآیند، از اهداف مطالعه جاری است.

روش آزمایش

در پژوهش حاضر از آلیاژ ریختگی AZ91 با ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۱ استفاده شد. نمونه هایی استوانه ای شکل و با ابعاد $9/9 \times 65$ میلیمتر (قطر $\times$ طول) برای انجام آزمون فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان، ماشینکاری شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای 420°C درجه سانتیگراد در یک کوره با اتمسفر حفاظت شده تحت عملیات همگن سازی قرار گرفته و سپس در آب سرد کوئنچ شدند. قالب فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان از جنس فولاد ابزار ۶D همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، طراحی و ساخته شد. طراحی این قالب به گونه ای است که دارای کانالی به قطر ۱۰ میلیمتر است. زاویه کانال (φ) 90° درجه و زاویه انحنای خارجی (ψ) 20° درجه انتخاب شد، طوری که کرنش معادل اعمال شده به قطعه در هر پاس فرآیند فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان مطابق با معادله (۱)، تقریباً ۱ خواهد بود [21].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ91 مورد استفاده در تحقیق حاضر

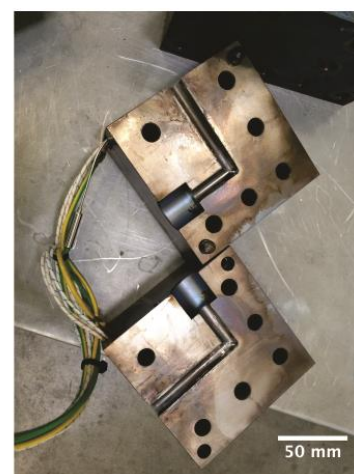
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu
balance	9.2 wt. %	0.8 wt. %	0.2 wt. %	0.1 wt. %	0.03 wt. %

$$\varepsilon_{eq} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \varphi \right) + \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \psi \right) \right) + \psi \cos \left(\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \varphi \right) + \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \psi \right) \right) \right] \quad (1)$$

دوگانه و به شکل گردن بندی تشکیل خواهد شد و در پاس های بعدی یکنواخت می شود. در حالی که نمونه با اندازه دانه اولیه کوچکتر از اندازه بحرانی، تنها پس از یک پاس دارای ساختاری ریزدانه و همگن خواهد بود.

در آلیاژ AZ91 به علت مقدار آلومینیوم بالا، رسوبات $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} - \beta$ در ریزساختار حضور داشته و می توانند بر روی ریزساختار نهایی، خواص مکانیکی و مکانیزم تغییر شکل تأثیر بگذارند. حضور دو نوع رسوب پیوسته و ناپیوسته در ساختار آلیاژ AZ91 بسته به نوع عملیات حرارتی و دمای آن گزارش شده است. رسوبات ناپیوسته و لایه ای شکل که عمدتاً در نزدیکی مرز دانه ها دیده می شوند، در دمایی پایین تر از 450°K تشکیل شده و رسوبات کوچکتر پیوسته در دمایی بالاتر از 600°K ظاهر می شوند [15]. یوان و همکارانش به اتفاق همزمان رسوب گذاری و تبلور مجدد دینامیکی حین فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان آلیاژ AZ91 اشاره کردند. آن ها نشان دادند که انجام عملیات پیرسازی پس از فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان می تواند منجر به تشکیل کسر حجمی بالایی از رسوبات شده و خواص مکانیکی آلیاژ را بهبود بخشد [16,17]. تشکیل رسوبات کروی شکل به علت اعمال کرنش های برشی بزرگ و تمایل رسوبات برای کاهش سطح انرژی نیز در فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان آلیاژ AZ91 در دو دمای 553°K و 623°K مشاهده شده است [18,19]. تأثیر فاز β از طریق مکانیزم استحکام دهی از طریق رسوبات به همراه ریزدانه گی به عنوان عوامل افزایش استحکام AZ91 پس از فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان معرفی شده اند [20].

با توجه به اینکه تحقیقات اندکی در زمینه فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان آلیاژ AZ91 وجود دارد و عمدتاً تمرکز این تحقیقات بر روی بررسی ریزساختار و مورفولوژی رسوبات بوده است، تحقیق حاضر به بررسی فرآیند فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان آلیاژ ریختگی AZ91، با هدف بررسی مکانیزم ریزدانه شدن و تأثیر آن بر خواص مکانیکی آلیاژ می پردازد. از آنجا که در تحقیق حاضر آلیاژ AZ91 ریختگی با اندازه دانه اولیه درشت استفاده می شود، روش جدیدی در انجام فرآیند فشردن در کانال زاویه دار با مقاطع یکسان بدون نیاز به هیچ گونه عملیات



شکل ۱. نمایی از قالب مورد استفاده در فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان و تجهیزات مربوط به آن

رویشی (SEM) مجهز به آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و میکروسکوپ نوری مجهز به نور پلاریزه انجام گرفت. آزمون‌های کشش در دمای محیط توسط دستگاه Zwick/Roell مطابق با استاندارد ASTM بر روی نمونه‌ها در جهت پرس صورت گرفت. اندازه متوسط دانه‌ها توسط روش تقاطع خطی (intercept method) اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

بررسی ریزساختار

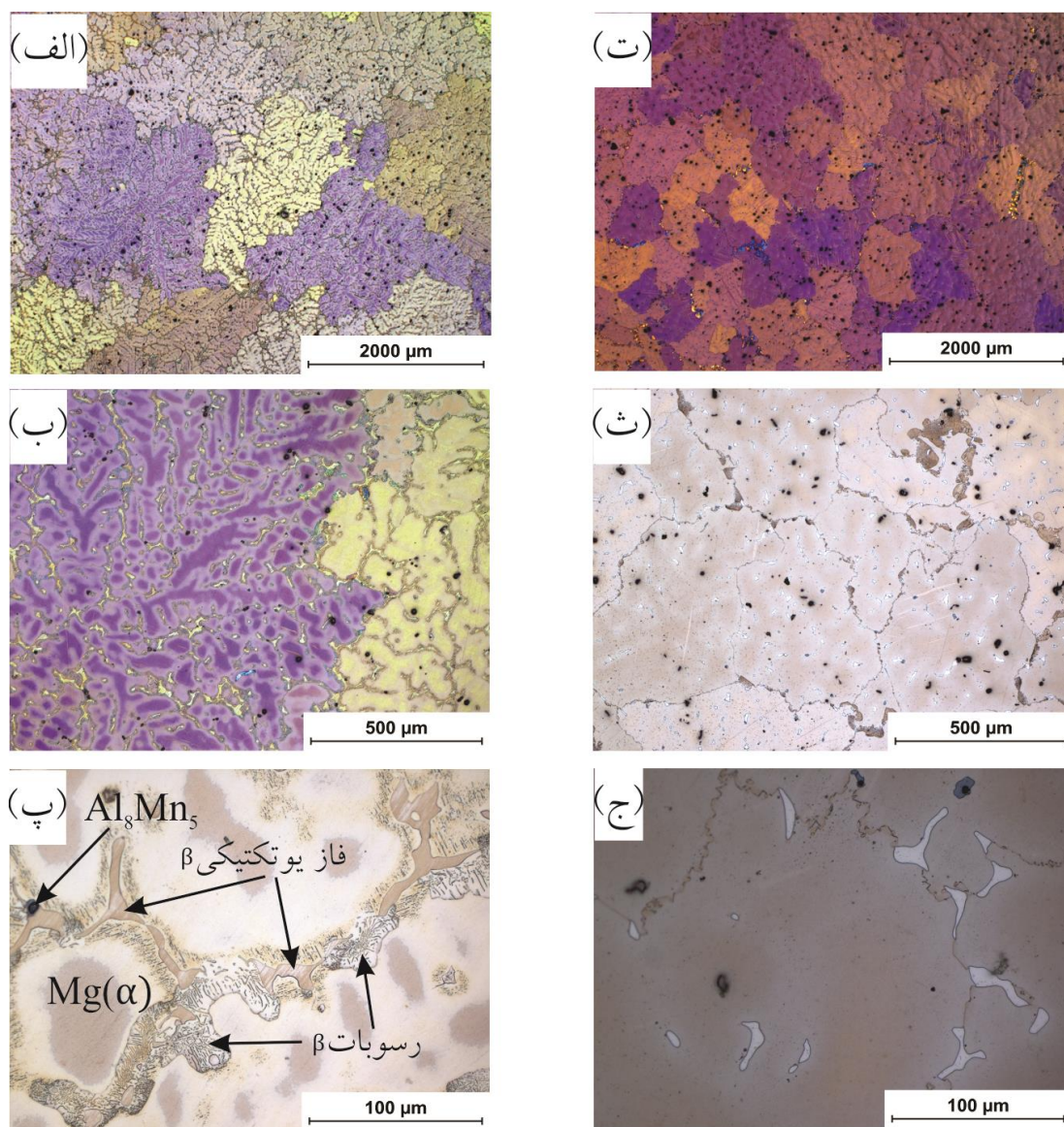
ساختار اولیه. ریزساختار آلیاژ AZ91 در حالت ریختگی در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۲-الف) مشاهده می‌شود، آلیاژ از ساختار دندردیتی شامل فازهای منیزیم (α)، فاز یوتکتیکی ($Mg_{17}Al_{12}$) و رسوبات ریز β - $Mg_{17}Al_{12}$ در اطراف فازهای یوتکتیکی تشکیل شده است. همچنین رسوبات تیره رنگی نیز در ساختار مشاهده می‌گردند. این رسوبات که با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی و آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تهیه شده از آلیاژ، رسوبات Al_8Mn_5 شناسایی شد، به علت حضور منگنز در ترکیب آلیاژ در ساختار ظاهر شده‌اند (شکل ۳). شکل (۲-ت-ج) تصویر ریزساختار آلیاژ پس از عملیات همگن‌سازی را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر رسوبات فاز β تا حد زیادی حل شده هرچند مقداری β

به منظور تأمین دمای مورد نیاز در حین فرآیند، از چهار المنت حرارتی تعبیه شده در بدنه قالب استفاده شد. در طول فرآیند دمای قالب ثابت نگه داشته و توسط یک ترموکوپل جاسازی شده در کنار کانال، نیز کنترل شد. سرعت پرس در طول کلیه آزمون‌ها ثابت و برابر با ۳ میلی‌متر بر دقیقه در نظر گرفته شد. همچنین از دی‌سولفید مولیبدن نیز به‌عنوان روانساز استفاده شد. کلیه آزمون‌های فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان توسط مسیر B_c انجام گرفته بدین صورت که نمونه پس از هر پاس ۹۰ درجه در جهت عقربه‌های ساعت حول محور طولی خود چرخانده شد. از آنجا که فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان آلیاژ در دمایی پایین‌تر از ۳۵۰ درجه سانتیگراد امکان‌پذیر نبود و منجر به شکست قطعه می‌شد، پاس اول فرآیند در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت، اما در ادامه برای جلوگیری از رشد دانه‌ها در دمای بالا، پاس‌های بعدی در دمای ۲۹۰ درجه سانتیگراد ادامه یافت. به همین دلیل فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان بر روی آلیاژ AZ91 در دو مرحله دمایی انجام شد.

به‌منظور بررسی ریزساختاری نمونه‌ها، پس از برش آن‌ها از مقطع عرضی، سنباده‌زنی و پولیش بر روی آن‌ها انجام گرفت و سپس توسط محلول اچانت رنگی استیک-پیکرال حکاکی شدند. ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی

۱۳۰۰ میکرومتر و پس از همگن سازی ۷۵۸ میکرومتر اندازه گیری شد.

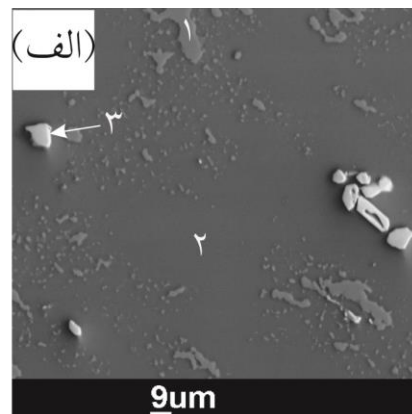
یوتکتیکی هنوز در ریزساختار مشاهده می شود. با توجه به اینکه این عملیات انحلال نمی تواند رسوبات Al_8Mn_5 را حذف کند، این رسوبات همچنان در ساختار مشاهده می شوند. اندازه متوسط دانه در نمونه اولیه در حالت ریختگی



شکل ۲ تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری از ریزساختار (الف)، (ب) و (پ) آلیاژ ریختگی AZ91 و (ت)، (ث) و (ج) آلیاژ AZ91 پس از همگن سازی

(ب)

Point	Elements			
	Mg (%at)	Al (%at)	Mn (%at)	Zn (%at)
۱	۶۴٫۷۱	۳۲٫۵۷	۰٫۰۳	۰٫۵۷
۲	۹۳٫۸۴	۵٫۹۶	۰٫۰۲	۰٫۱۷
۳	۲٫۰۱	۶۳٫۴۵	۳۲٫۹۳	۰٫۰۷



شکل ۳ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ AZ91 و (ب) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس زمینه و رسوبات موجود در ساختار

مرزدانه‌های اولیه و دانه‌های تازه تبلور یافته مشاهده می‌شوند، حاصل پدیده رسوب‌گذاری دینامیکی از محلول جامد α در حین فرآیند تغییر شکل آلیاژ هستند. این موضوع می‌تواند تحت تأثیر عامل محرک کرنش‌های بزرگ برشی اعمال شده به قطعه باشد. با اعمال کرنش‌های برشی در دمای بالا، دانسیته عیوب کریستالی به‌خصوص نابجایی‌ها و دوقلوبی‌ها افزایش یافته و این عیوب علاوه بر مرزدانه‌ها می‌توانند به‌عنوان مناطقی برای جوانه‌زنی هتروژن رسوبات β عمل کنند. وجود عیوبی چون نابجایی و دانسیته بالای آن، سبب تسریع در دیفیوژن اتم‌های آلومینیوم در منیزیم نیز شده و در کاهش زمان رشد و جوانه‌زنی فاز رسوب نیز مؤثر هستند. تشکیل این رسوبات در حالت عادی تحت تأثیر عملیات حرارتی حداقل ۸ ساعت به طول می‌انجامد [15]، اما طی یک پاس فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان به مدت حدود ۲۰ دقیقه تحت تأثیر کرنش‌های برشی تشکیل می‌شوند. از آنجا که بخشی از ذرات یوتکتیکی پس از انجام عملیات انحلال حذف نشده‌اند، شکسته شدن این رسوبات درشت در حین تغییر شکل نیز می‌تواند در تشکیل رسوبات ریزتر مؤثر باشد. رسوبات با اندازه‌ی بزرگ‌تر از یک میکرومتر ($1\mu\text{m}$) توسط فرآیندی مشابه اثر PSN سبب افزایش کسر دانه‌های تبلور یافته می‌شوند. در واقع این ذرات درشت با ایجاد مانع برای عبور نابجایی‌ها سبب تشکیل ناحیه تغییر شکل در

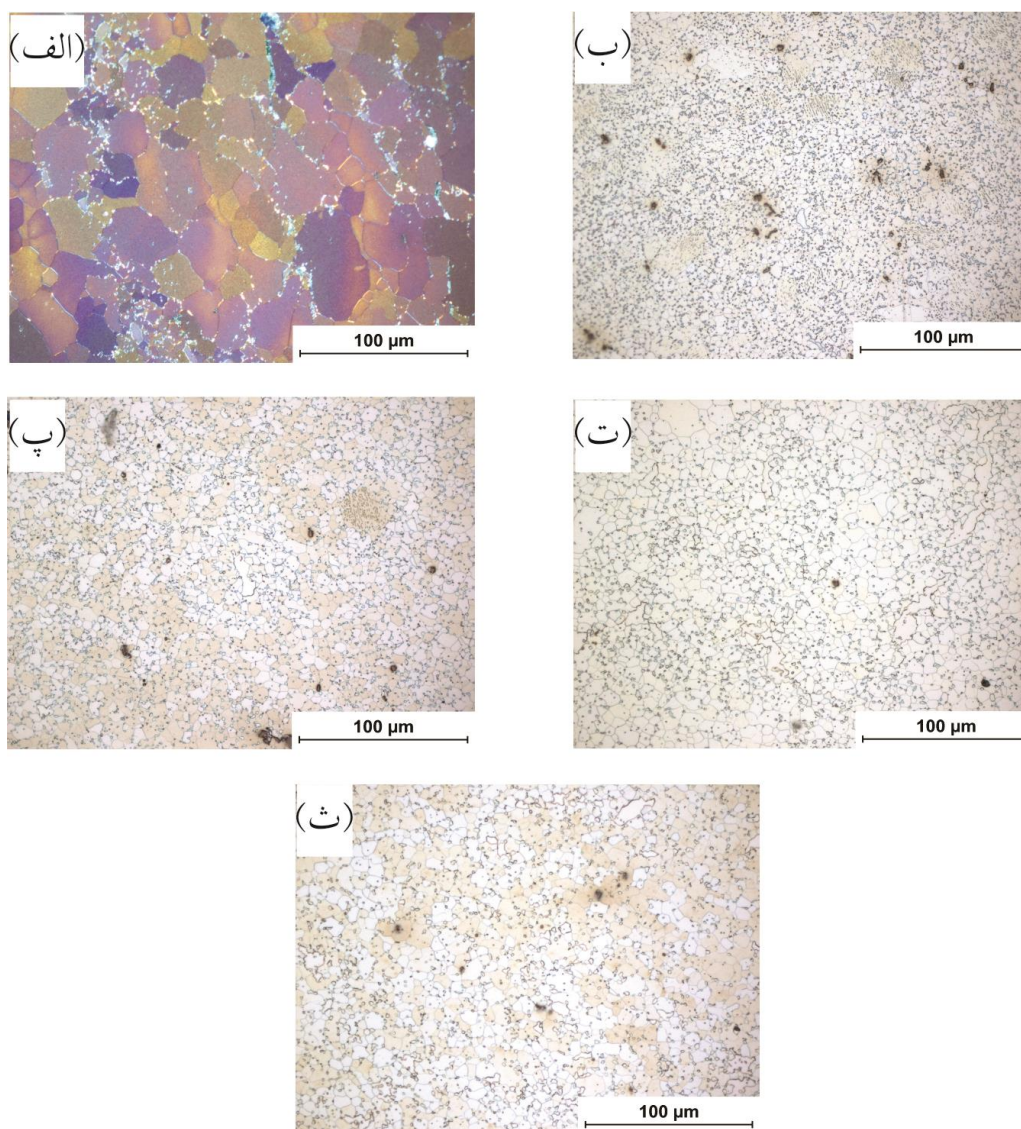
ریزساختار پس از فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان. همانطور که اشاره شد، به منظور جلوگیری از ترک و قطعه قطعه شدن (segmentation) آلیاژ، پاس اول فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان در دمای بالا (350°C) درجه سانتیگراد) انجام گرفت. شکل (۴-الف) تصویر ریزساختار این آلیاژ پس از پاس اول در دمای 350°C درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، ساختاری متشکل از دانه‌های ریز در اطراف دانه‌های درشت اولیه که به عنوان ساختار دوگانه (bimodal) شناخته می‌شود، دیده می‌شود. این دانه‌های ریز به صورت ساختاری گردنبندی شکل در اطراف مرزدانه‌های درشت اولیه حضور دارند. تشکیل این ساختار گردنبندی نشان‌دهنده فرآیند ریزدانه شدن توسط تبلور مجدد دینامیکی است. اگرچه با توجه به انرژی نقص چیده شدن بالای منیزیم و آلیاژهای آن، این انتظار می‌رود که مکانیزم نرم‌شوندگی در حین تغییر شکل این فلز و آلیاژهای آن بازیابی دینامیکی باشد، اما به دلیل محدود بودن سیستم‌های لغزشی این فلز، تبلور مجدد به جای بازیابی اتفاق خواهد افتاد [22]. همانطور که در سایر مطالعات نیز به این پدیده در حین تغییر شکل آلیاژهای منیزیم اشاره شده است [7].

نکته دیگر ظاهر شدن مجدد فاز β در ریزساختار است. این فاز که به صورت رسوبات ریز عمدتاً در اطراف

شکل (۴-ب) نیز مشاهده می‌شود، ریزدانه‌شدن قابل ملاحظه‌ای پس از پاس دوم در نمونه اتفاق می‌افتد. هرچند همچنان ساختار نمونه دوگانه است و دانه‌های درشت اولیه البته با کسر حجمی کمتر قابل مشاهده است. افزایش میزان کرنش اعمالی (تعداد پاس) سبب افزایش چشمگیر کسر حجمی رسوبات در پاس دوم شده است.

اطراف خود شده و جوانه‌زنی دانه جدید در آن ناحیه صورت می‌گیرد. همچنین رسوبات با اندازه‌ی کوچکتر با اثر قفل‌کنندگی مرزدانه‌ها می‌توانند در به تأخیر انداختن رشد دانه‌ها مؤثر باشند [22].

شکل (۴-ب-ث) تحولات ریزساختاری آلیاژ AZ91 را پس از دو تا هشت پاس فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان در دمای ۲۹۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. همانطور که در



شکل ۴ تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری از ریزساختار آلیاژ AZ91 پس از (الف) یک پاس فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد، (ب) دو پاس، (پ) چهار پاس، (ت) شش پاس و (ج) هشت پاس فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان در دمای ۲۹۰ درجه سانتیگراد از طریق مسیر Bc.

هشتم نیز می‌گردد. تغییرات اندازه متوسط دانه‌ها با افزایش کرنش اعمالی در جدول (۲) آورده شده است.

بررسی خواص مکانیکی

شکل (۶-الف) منحنی‌های تنش-کرنش مهندسی بدست آمده از آزمون کشش در دمای محیط بر روی نمونه‌ها پیش از فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان و پس از آن را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی تنش-کرنش، با انجام فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان استحکام و داکتیلیته آلیاژ افزایش قابل توجهی یافته است. افزایش استحکام نهایی کششی از ۱۴۷ مگاپاسکال در شرایط ریختگی به ۲۸۴ مگاپاسکال پس از هشت پاس فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان را می‌توان ناشی از ریزدانه‌گی قابل توجه و همچنین حضور رسوبات و توزیع یکنواخت آن‌ها در ساختار دانست. در واقع مکانیزم استحکام‌دهی آلیاژ AZ91 ترکیبی از استحکام‌دهی مرزدانه و همچنین استحکام‌دهی ناشی از رسوبات است (شکل ۶-ب).

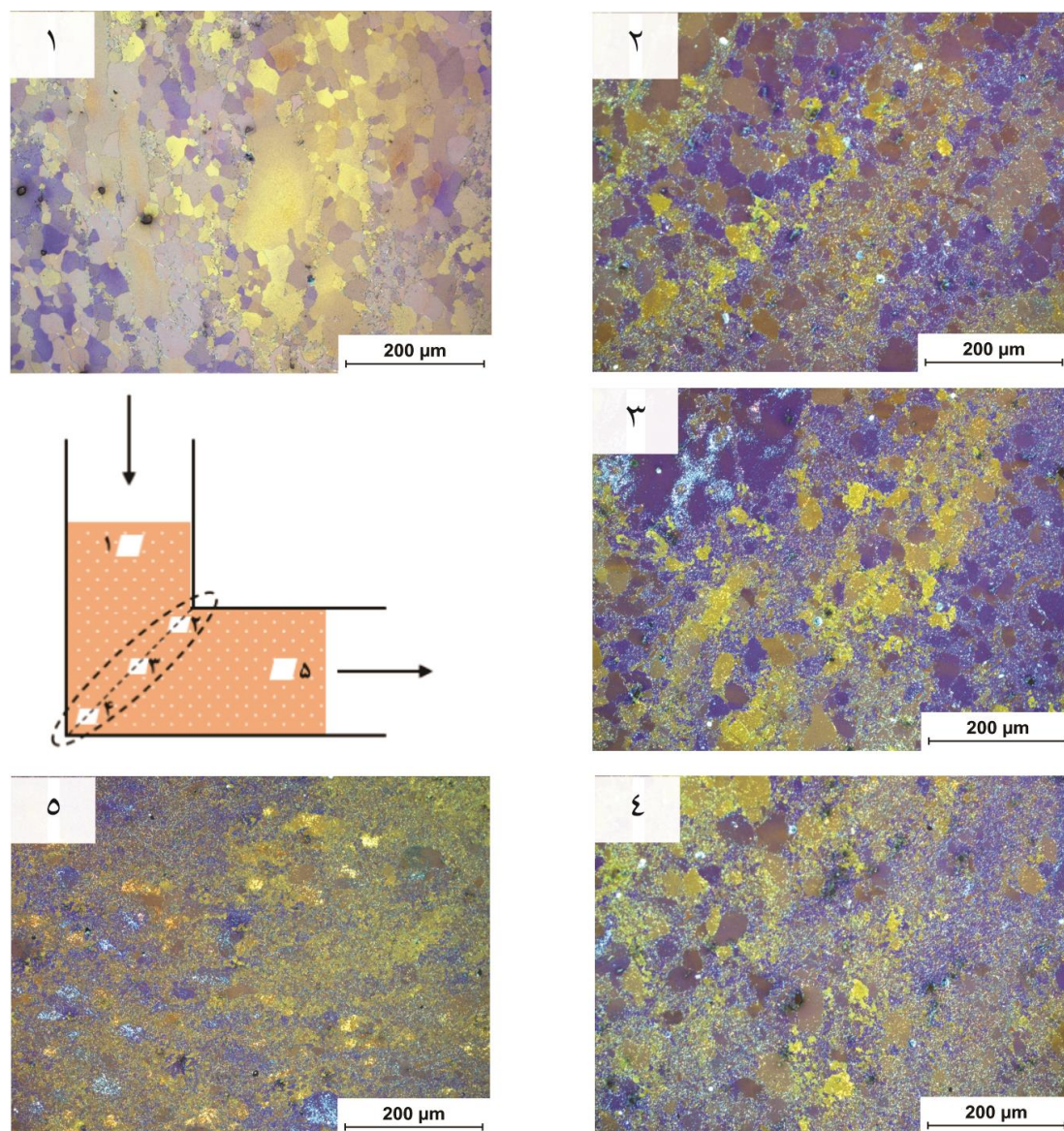
استحکام تسلیم آلیاژ با افزایش تعداد پاس و کاهش متناظر اندازه دانه از ۸۳/۸ مگاپاسکال در حالت ریختگی به ۱۸۸ مگاپاسکال پس از هشت پاس افزایش یافت. مطابق با قانون هال-پچ (معادله (۲)) کاهش اندازه دانه سبب افزایش استحکام تسلیم ماده خواهد شد:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad (2)$$

در حالی که σ_y تنش تسلیم، σ_0 تنش اصطکاکی، K_y ثابت و d اندازه دانه است. همانطور که در شکل (۶-ت) مشاهده می‌شود، آلیاژ AZ91 با کاهش اندازه دانه توسط پاس‌های متوالی فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان از قانون هال-پچ تبعیت می‌کند. با توجه به این رابطه، K_y و σ_0 به ترتیب برابر با $0.240 \text{ MN/m}^{3/2}$ و 61.27 MN/m^2 محاسبه شده است. مقادیر بدست آمده در تطابق خوبی با سایر مطالعات هستند. برای نمونه K_y برای آلیاژ AZ31 پس از پاس‌های مختلف فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان، $0.247 \text{ MN/m}^{3/2}$ بدست آمده است [23].

شکل (۵) تصویر ریزساختار قسمت‌های مختلف نمونه یک پاس پرس شده در حین اعمال پاس دوم فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان از طریق مسیر B_c را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، در حین عبور از ناحیه برشی کانال، تحت تأثیر اعمال کرنش برشی و در نتیجه انرژی کرنشی ذخیره شده بالا، پدیده تبلور مجدد دینامیکی همراه با رسوب‌گذاری دینامیکی در نمونه اتفاق می‌افتد. با توجه به تصویر، در این ناحیه دانه‌های جدید تبلور یافته در جهت برش دارای کشیدگی هستند و باندهای تغییر شکل به وضوح در ساختار نمونه دیده می‌شود. به ویژه در نمونه نزدیک به سطح بالایی و نقطه تقاطع دو کانال، کشیدگی دانه‌ها و باندهای تغییر شکل بیشتر مشاهده می‌شوند. پس از عبور از ناحیه برشی همانطور که در شکل (۵-۵) دیده می‌شود، رسوبات به صورت همگن در کل ساختار توزیع شده و تبلور مجدد دینامیکی با یکنواختی بیشتر در ساختار توسعه یافته است. همچنین اثر باندهای تغییر شکل پس از عبور از ناحیه برشی کمتر شده است.

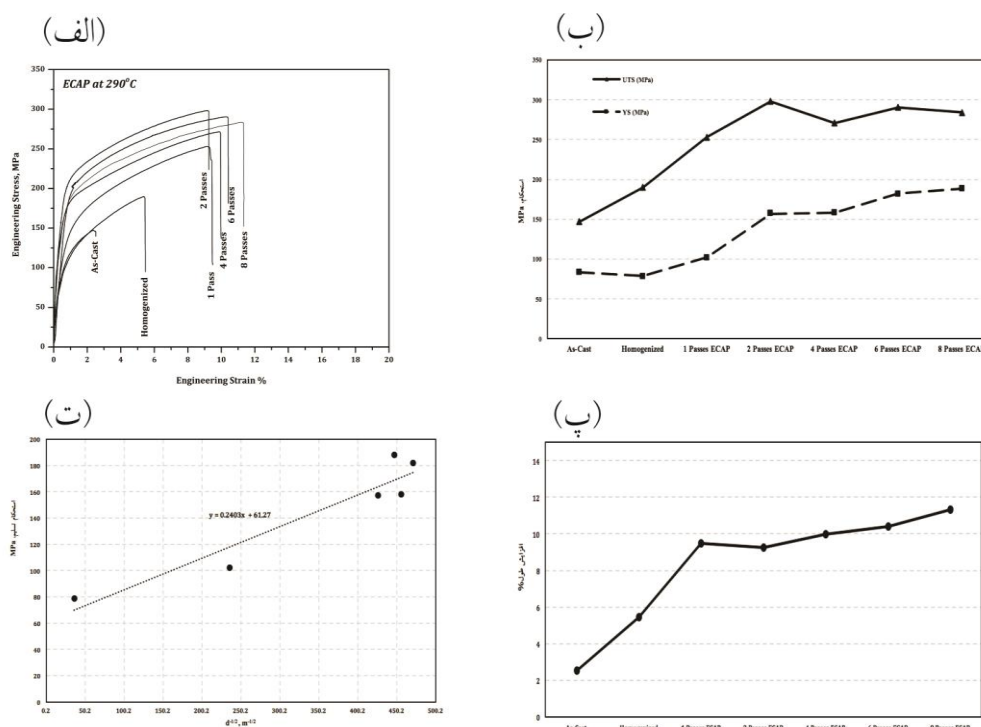
با افزایش میزان کرنش اعمالی تا پاس چهارم، کسر حجمی دانه‌های جدید افزایش می‌یابد و ساختار تبلور مجدد یافته به صورت یکنواخت‌تری توزیع می‌شود. همچنین در پاس چهارم توزیع همگنی از رسوبات β که عمدتاً در مرزدانه‌ها حضور دارند، دیده می‌شود. شکل (۴-پ) ساختار نسبتاً یکنواخت با دانه‌هایی هم‌محور را پس از پاس ششم نشان می‌دهد. هرچند ساختار کاملاً همگن از دانه‌های هم‌محور همراه با توزیع یکنواخت رسوبات را می‌توان پس از پاس هشتم مشاهده کرد. نکته قابل توجه در نمونه هشت پاس پرس شده رشد بسیار کم رسوبات β است. رشد این رسوبات را می‌توان به علت کاهش دانسیته نابجایی‌ها و حذف آن‌ها در اثر بازیابی و تشکیل ساختار کاملاً یکنواخت تبلور مجدد یافته نسبت داد. در واقع با کاهش دانسیته نابجایی‌ها، رشد رسوبات بدون مانع تسهیل می‌شود. رشد رسوبات سبب کاهش اثر قفل‌کنندگی مرز دانه‌های تبلور یافته شده و سبب رشد اندکی در اندازه متوسط دانه‌ها در پاس



شکل ۵ تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری از قسمت‌های مختلف قطعه در حین فشردن در پاس دوم فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان از طریق مسیر B_c : (۱) قبل از عبور از ناحیه برشی، (۲) و (۳) و (۴) ناحیه برشی و (۵) پس از عبور از ناحیه برشی

جدول ۲ تغییر در اندازه متوسط دانه در پاس‌های مختلف در آلیاژ AZ91 تحت فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان از طریق مسیر B_c

اندازه متوسط دانه (μm)					
پاس هشتم	پاس ششم	پاس چهارم	پاس دوم	پاس اول	دمای ECAP
—	—	—	—	$18 \pm 3/5$	$350^\circ C$
$5 \pm 0/2$	$4/5 \pm 0/7$	$4/8 \pm 0/8$	$5/5 \pm 0/9$	—	$290^\circ C$



شکل ۶ نتایج بدست آمده از آزمون کشش در دمای محیط، (الف) منحنی تنش- کرنش مهندسی، (ب) تغییرات استحکام نهایی کششی و تسلیم نمونه، (پ) تغییرات داکتیلیته نمونه و (ت) تغییرات استحکام تسلیم براساس رابطه هال-پچ.

اتفاق می‌افتد که با عبور قطعه از این منطقه توزیع این رسوبات نیز یکنواخت‌تر می‌شود.

۳. با افزایش میزان کرنش اعمالی (تعداد پاس)، مرز دانه‌ها به عنوان مناطق جوانه‌زنی برای رسوبات افزایش یافته و سبب افزایش رسوب‌گذاری دینامیکی و کسر حجمی رسوبات می‌شود.

۴. حضور رسوبات با اندازه بزرگتر از یک میکرومتر سبب تقویت جوانه‌زنی دانه‌ها و تبلور مجدد توسط اثر PSN می‌شود. همچنین رسوبات کوچکتر از یک میکرومتر با اثر قفل‌کنندگی مرز دانه‌ها، پدیده رشد دانه را می‌توانند به تأخیر بیندازند. هرچند در پاس‌های بالا با اندکی رشد رسوبات این اثر کاهش یافته و رشد اندکی در دانه‌ها نیز مشاهده می‌شود.

۵. اتفاق همزمان تبلور مجدد دینامیکی و رسوب‌گذاری دینامیکی دلیل اصلی ریزدانه‌گی و تشکیل ساختار یکنواخت با دانه‌هایی هم‌محور در آلیاژ AZ91 است.

۶. فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان توسط

شکل ۶-پ) افزایش داکتیلیته از ۲/۵٪ به ۱۱/۳٪ پس از هشت پاس پرس را نشان می‌دهد. افزایش داکتیلیته به علت افزایش ریزدانه‌گی پس از پاس‌های متوالی و همچنین ساختار یکنواخت بدست خواهد آمد.

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر آلیاژ ریختگی AZ91 تحت فرآیند دومرحله‌ای فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان تا هشت پاس از طریق مسیر B_c پرس شد. ریزساختار و خواص مکانیکی این آلیاژ بررسی و نتایج زیر بدست آمد:
 ۱. فرآیند فشردن در کانال زاویه‌دار با مقاطع یکسان تأثیر قابل ملاحظه‌ای در کاهش اندازه دانه آلیاژ درشت دانه AZ91 دارد، به طوریکه از ۷۵۸ میکرومتر در حالت همگن‌سازی شده به ۵ میکرومتر پس از هشت پاس می‌رسد.

۲. رسوب‌گذاری دینامیکی فاز β از محلول جامد α تحت تأثیر کرنش‌های بزرگ برشی اعمال شده در ناحیه برشی

ریزدانگی و همچنین رسوب گذاری دینامیکی سبب بهبود همزمان استحکام و داکتیلیته در آلیاژ AZ91 شد.

مراجع

1. Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications, in: Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 219–430, (2006).
2. Pekguleryuz M.O., Kainer K.U., Arslan Kaya A., Witte F., "Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy", (2013).
3. Valiev R.Z., Langdon T.G., "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement", *Progress in Materials Science*, Vol. 51, pp. 881–981, (2006).
4. Langdon T.G., "The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 462, pp. 3-11, (2007).
5. Langdon T.G., "Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement", *Acta Matererilaia*, Vol. 61, pp. 7035–7059, (2013).
6. Figueiredo R.B., Cetlin P.R., Langdon T.G., "The processing of difficult-to-work alloys by ECAP with an emphasis on magnesium alloys", *Acta Matererilaia*, Vol. 55, pp. 4769–4779, (2007).
7. Figueiredo R.B., Langdon T.G., "Principles of grain refinement and superplastic flow in magnesium alloys processed by ECAP", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 501, pp. 105-114, (2009).
8. Kang F., Wang J.T., Peng Y., "Deformation and fracture during equal channel angular pressing of AZ31 magnesium alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 487, pp. 68-73, (2008).
9. Xu C., Xia K., Langdon T.G., "Processing of a magnesium alloy by equal-channel angular pressing using a back-pressure", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 205-211, (2009).
10. Xia K., Wang J.T., Wu X., Chen G., Gurvan M., "Equal channel angular pressing of magnesium alloy AZ31", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 410-411, pp. 324-327, (2005).
11. Poggiali F.S.J., Silva C.L.P., Pereira P.H.R., Figueiredo R.B., Cetlin P.R., "Determination of mechanical anisotropy of magnesium processed by ECAP", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 3, pp. 331-337, (2014).
12. Matsubara K., Miyahara Y., Horita Z., Langdon T.G., "Developing superplasticity in a magnesium alloy through a combination of extrusion and ECAP", *Acta Matererilaia*, Vol. 51, pp. 3073-3084, (2003).
13. Horita Z., Matsubara K., Makii K., Langdon T.G., "A two-step processing route for achieving a superplastic forming capability in dilute magnesium alloys", *Scripta Materialia*, Vol. 47, pp. 255-260, (2002).
14. Figueiredo R.B., Langdon T.G., "Principles of grain refinement in magnesium alloys processed by equal-channel angular pressing", *Journal of Materials Science*, Vol. 44, pp. 4758-4762, (2009).
15. Braszczynska-Malik K.N., "Discontinuous and continuous precipitation in magnesium-aluminium type alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 477, pp. 870-876, (2009).

16. Yuan Y., Ma A., Jiang J., Lu F., Jian W., Song D., Zhu Y.T., "Optimizing the strength and ductility of AZ91 Mg alloy by ECAP and subsequent aging", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 588, pp. 329-334, (2013).
17. Yuan Y.C., Ma A.B., Jiang J.H., Sun Y., Lu F.M., Zhang L.Y., Song D., "Mechanical properties and precipitate behavior of Mg-9Al-1Zn alloy processed by equal-channel angular pressing and aging", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 594, pp. 182-188, (2014).
18. Braszczynska-Malik K.N., "Spherical shape of γ -Mg₁₇Al₁₂ precipitates in AZ91 magnesium alloy processed by equal-channel angular pressing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 487, pp. 263-268, (2009).
19. Gubicza J., Mathis K., Hegedus Z., Ribarik G., Toth A.L., "Inhomogeneous evolution of microstructure in AZ91 Mg-alloy during high temperature equal-channel angular pressing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 492, pp. 166-172, (2010).
20. Zhang X., Cheng Y., "Tensile anisotropy of AZ91 magnesium alloy by equal channel angular processing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 622, pp. 1105-1109, (2015).
21. Mabuchi M., Ameyama K., Iwasaki H., Higashi K., "Low temperature superplasticity of AZ91 magnesium alloy with non-equilibrium grain boundaries", *Acta Materialia*, Vol. 47, pp. 2047-2057, (1999).
22. Humphreys F.J., Hatherly M., "Recrystallization and Related Annealing Phenomena", (2004).
23. Su C.W., Lu L., Lai M.O., "Mechanical behaviour and texture of annealed AZ31 Mg alloy deformed by ECAP", *Materials Science and Technology*, Vol. 23, pp. 290-296, (2007).

خواص اتصال غیرمشابه مس به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ توسط جوشکاری قوسی با الکتروود تنگستن و گاز محافظ*

امید توکلی دهقی^(۱)مهدی رفیعی^(۲)

چکیده

در این تحقیق خواص اتصال غیر مشابه مس خالص به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ توسط جوشکاری قوسی با الکتروود تنگستن و گاز محافظ مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از قطعات جوشکاری شده با فلزات پرکننده اینکونل ۶۲۵ و فولاد زنگ نزن 309L دو نمونه تهیه گردید. ریزساختار و خواص مکانیکی هر دو نمونه توسط آزمون های متالوگرافی، کشش و ریزسختی سنجی مشخصه یابی شد. در جوشکاری با فلز پرکننده ERNiCrMo3 ترک انجمادی در فلز جوش مشاهده گردید در حالی که با فلز پرکننده ER309L، ساختار جوش کاملاً آستنیتی و بدون ترک بود. همچنین در نمونه جوشکاری شده با فلز پرکننده ER309L شکست در منطقه متأثر از حرارت فلز مس اتفاق افتاد. با توجه به نتایج آزمون های صورت گرفته فولاد زنگ نزن 309L به عنوان فیلر مناسب برای این اتصال پیشنهاد شد.

واژه های کلیدی جوشکاری غیرمشابه، اینکونل ۶۲۵، فولاد زنگ نزن 309L، فولاد زنگ نزن ۳۰۴، جوشکاری قوسی با الکتروود تنگستن و گاز محافظ.

Dissimilar Joint Properties of Cu to 304 Stainless Steel by GTAW Process

O. Tavakkoli Dehaghi

M. Rafiei

Abstract

In this research, the microstructure and properties of dissimilar joint of pure Cu to 304 stainless steel by GTAW process, were studied. For this purpose, the welded specimens with Inconel 625 and 309L stainless steel filler metals, were prepared. Then, the microstructure and mechanical properties of these specimens were investigated by optical microscopy, tension and microhardness tests. In welding with ERNiCrMo3 filler metal, solidification crack was seen in the weld metal while in welding with ER309L filler metal, the austenitic microstructure was without any crack. Also, in welding with ER309L filler metal, the fracture occurred in HAZ of Cu base metal. Based on the results of tests, the ER309L filler metal was proposed for the welding of pure Cu to 304 stainless steel.

Keywords Dissimilar Welding, Inconel 625, 309L Stainless Steel, 304 Stainless Steel, GTAW.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۵/۲۲ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۹/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

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

مقدمه

اتصال فلزات غیرمشابه به یکدیگر به منظور دستیابی به خواص مختلف این فلزات در یک ترکیب، امری رایج در صنایع مختلف است [1]. این نوع اتصالات معمولاً در نیروگاه های تولید انرژی، صنایع فولاد، صنایع شیمیایی، صنایع الکترونیک و نیروگاه های هسته ای مورد توجه اند. خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوت فلزات غیرمشابه انجام فرایند جوشکاری بین مواد مختلف را با مشکل همراه می کند. همچنین پارامترهای متفاوتی وجود دارد که جوش پذیری فلزات غیر همجنس را تحت تاثیر قرار می دهد که از آن جمله می توان به شعاع اتمی، ساختار کریستالی و انحلال پذیری فلزات در حالت مذاب و جامد اشاره کرد [2,3]. نفوذ عناصر آلیاژی در حوضچه مذاب معمولاً سبب تشکیل فازهای بین فلزی مختلف می شود. بسیاری از این فازهای بین فلزی، ساختاری ترد و سخت دارند که به طور قابل توجهی خواص مکانیکی و انعطاف پذیری اتصالات را تحت تاثیر قرار می دهد [4-6]. فولادها نقش مهمی در صنایع مختلف ایفا می کنند و تقریباً در تمام صنایع، کاربردهای فراوانی دارند. فولادهای زنگ نزن نیز از جمله آلیاژهایی هستند که به طور گسترده در صنایع، مورد استفاده قرار می گیرند. فولادهای زنگ نزن آستنیتی تقریباً دو سوم از کل تولیدات فولادهای زنگ نزن را به خود اختصاص داده اند. این نوع فولادها نسبت به دیگر نمونه های زنگ نزن به دلیل جوش پذیری مناسبی که دارند بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند [7,8]. مس و آلیاژهای آن نیز از جمله مواد مهندسی هستند که کاربرد بسیار زیادی در صنایع مختلف دارند. ترکیبی از خواص مختلف مانند استحکام، هدایت الکتریکی و گرمایی، مقاومت به خوردگی، قابلیت ماشین کاری و انعطاف پذیری، سبب شده تا این فلز کاربردهای متنوعی در صنایع داشته باشد [9]. فولادهای زنگ نزن در مقایسه با مس و آلیاژهای آن هدایت الکتریکی و گرمایی کمتری دارند. وقتی که این نوع فولادها در دماهای بالا به کار گرفته می شوند هدایت گرمایی کم آن ها باعث می شود تا پخش و هدایت گرما به کندی صورت گیرد [10]. اتصال این فولادها به مس و آلیاژهای آن باعث افزایش هدایت حرارتی آنها می شود. در این حالت از تشکیل فازهای مخرب از قبیل فاز سیگما در

کاربردهای دما بالا جلوگیری می شود [11]. با این وجود، هدایت حرارتی بالای مس سبب ایجاد محدودیت هایی در عملیات جوشکاری آن ها شده است. به عبارت دیگر، هدایت حرارتی بالای مس باعث افت گرمای منطقه جوش شده و رسیدن به دمای ذوب را به تاخیر می اندازد [12]. همچنین در جوشکاری غیر مشابه، یکی از مهمترین مسائل انتخاب یک فلز پرکننده مناسب جهت دستیابی به خواص اتصال مناسب است [13].

چن و همکارانش [1] تاثیر پارامترهای جوش لیزر را بر جوشکاری فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به مس مورد بررسی قرار دادند. مشخص شد که دو فلز مس و آهن با هم به خوبی ترکیب می شوند. فرایند جوشکاری لیزر منجر به درشت شدن اندازه دانه ها در منطقه متأثر از حرارت و همچنین ذوب شدن مس شد. غلامی و همکارانش اتصال مس به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به روش جوشکاری قوسی با الکتروود تنگستن و گاز محافظ با فلزهای پرکننده متفاوت را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه این اتصال کاهش عیوب مختلف در محل اتصال فلز پرکننده مس بود. در این فرایند اتصال، از دو نوع فلز پرکننده Ni-Cu-Fe و فلز پرکننده مس خالص استفاده شد. در آزمایشات صورت گرفته مشاهده گردید که فلز پرکننده مس خالص بهترین گزینه می باشد. همچنین تشکیل ترکیب Fe-Cu در فصل مشترک فولاد زنگ نزن و فلز پرکننده مس سبب ایجاد بیشترین سختی در منطقه ذوب شد [4]. دورگوتلو و همکارانش اتصال فلز مس را به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ توسط روش جوشکاری انفجاری مورد بررسی قرار دادند. این تحقیق نشان داد که فلز مس قابلیت اتصال به فولاد زنگ نزن را دارا می باشد، بدون اینکه هیچ گونه ساختار بین فلزی ایجاد شود [5]. گورام و همکارانش [7] اثر افزودن فلز مس و آلومینیوم را روی خواص مکانیکی و رفتار خوردگی فولاد AISI 430 به روش جوشکاری قوسی با الکتروود تنگستن و گاز محافظ مورد بررسی قرار دادند. فلز مس به صورت فویل و فلز آلومینیوم به صورت پودر به میزان ۱-۳ گرم میان محل اتصال فولاد زنگ نزن ۴۳۰ قرار گرفت. مشاهده شد زمانی که پودر آلومینیوم به میزان ۲ گرم به محل اتصال اضافه می شود میزان استحکام و انعطاف پذیری جوش افزایش پیدا می

۳۰۴ به مس خالص با استفاده از الکترودهای زنگ زن ۳۰۹ کم کربن و همچنین اینکونل ۶۲۵ انجام نشده است، بنابراین در این تحقیق به بررسی ریزساختار و خواص اتصال غیر مشابه مس خالص به فولاد زنگ زن ۳۰۴ با استفاده از فرایند جوشکاری قوسی با الکتروده تنگستن و گاز محافظ پرداخته شده است و اثر این دو نوع فلز پرکننده روی خواص اتصال مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

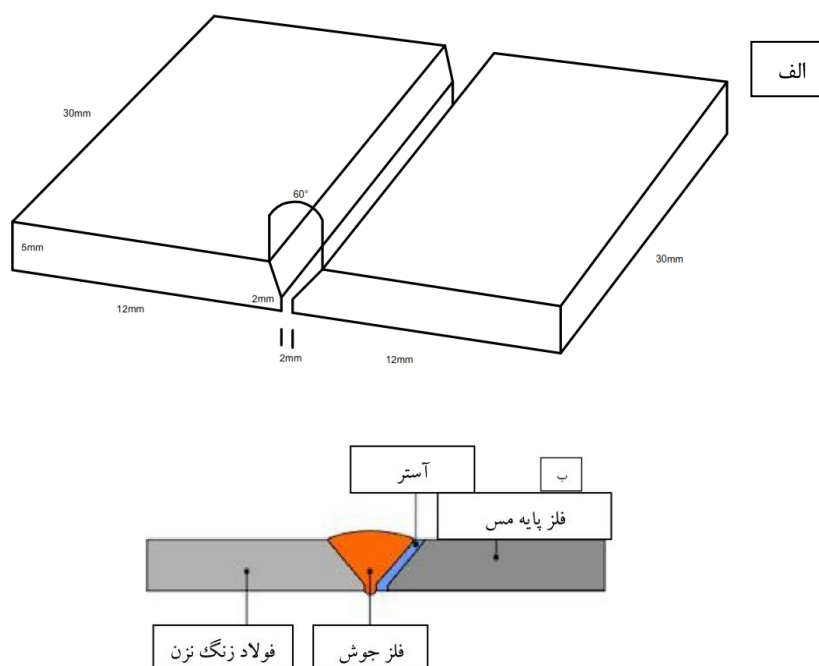
در این پژوهش از فلزات پایه فولاد زنگ زن ۳۰۴ و مس خالص و دو فلز پرکننده مختلف اینکونل ۶۲۵ (ERNiCrMo3) و فولاد زنگ زن ۳۰۹ (ER309L) استفاده شد. جدول (۱) ترکیب شیمیایی فلزات پایه و پرکننده مصرفی را نشان می‌دهد.

نمونه‌های جوشکاری، از هر دو فلز پایه، به شکل ورق با طرح اتصال جناغی یک طرفه با زاویه ۶۰ درجه آماده گردید و عملیات پخ سازی نمونه ها توسط سنگ جت انجام شد. جهت انجام فرایند جوشکاری با استفاده از فلز پرکننده ER309L، از آستر اینکونل ۶۲۵ استفاده شد. طرح اتصال و طرح قرار گیری لایه واسطه بر روی هر دو سطح فلزات فولاد زنگ زن ۳۰۴ و مس مورد استفاده به ترتیب در شکل (۱-الف و ب) نشان داده شده است. به منظور انجام جوشکاری، نمونه های تهیه شده از هر دو آلیاژ پایه به صورت لب به لب و با فاصله ۲ میلی‌متر در کنار هم قرار گرفتند و جوشکاری نمونه ها با پیش گرم کردن فلز پایه مس خالص و با روش جوشکاری قوسی با الکتروده تنگستن و گاز محافظ با قطبیت منفی (DCEN-GTAW) انجام شد.

کند. در خصوص وجود خوردگی حفره ای، سطح نمونه مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که در صورت اضافه کردن ۲ گرم فلز مس و آلومینیوم و سپس انجام عملیات حرارتی، مقاومت به خوردگی حفره ای افزایش پیدا می‌کند. تینگ و همکارانش [8] اثر فلز پر کننده مس را روی ریز ساختار و خواص مکانیکی فلز تیتانیوم و فولاد زنگ زن به روش پرتو الکترونی مورد بررسی قرار دادند. به دلیل حلالیت کم این دو ماده در دمای اتاق، اتصال آنها در حالت جامد خیلی مشکل می‌باشد و اتصال آن ها تولید ترکیبات ترد می‌کند، در حالی که اتصال Fe-Cr-Ti ایجاد یک ساختار بین فلزی کرده و منجر به افت خواص محل اتصال می‌شود. توماسوک و همکارانش [9] خواص اتصال فولاد زنگ زن 316L و آلیاژ Ti6-Al4-6V را با روش جوشکاری لیزر با لایه واسطه وانادیوم خالص مورد بررسی قرار دادند. مشاهده شد اتصال مستقیم فلز تیتانیوم به فولاد، تولید یک فاز ترد و شکننده می‌کند. قرار دادن یک لایه واسطه در فصل مشترک فولاد زنگ زن و آلیاژ Ti6-Al4-6V می‌تواند شرایط را بهبود بخشد. کومار و همکارانش اثر حرارت ورودی بر روی ریز ساختار فولاد زنگ زن ۳۰۴ را به روش جوشکاری قوسی با الکتروده تنگستن و گاز محافظ مورد بررسی قرار دادند و مشاهده شد در صورت استفاده از حرارت کم، مقدار مقاومت کششی نسبت به حرارت ورودی متوسط و بالا بیشتر می‌باشد. در صورت افزایش میزان حرارت ورودی اندازه ذرات در منطقه ذوب نسبت به منطقه متأثر از حرارت درشت می‌شود [10]. این موضوع در مطالعات دیگران هم اشاره شده است [14]. با توجه به مطالعات مرور شده، مشخص شد که مطالعه مشخصی در زمینه جوشکاری ذوبی فولاد زنگ زن

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فلزات پایه و فلزات پرکننده

Fe	Cu	Mo	Ni	Cr	S	P	Si	Mn	C	درصد وزنی عناصر
Bal.	0.7	0.3	8.23	19.55	0.005	0.016	0.48	1.7	0.04	AISI304
≤0.002	≥99.99	—	≤0.002	—	≤0.002	≤0.001	—	—	—	Cu
Bal.	0.5	0.75	13.5	23	0.03	0.03	0.6	2.2	0.03	ER309L
0.3	0.2	9	65	22	0.005	0.005	0.1	0.02	0.015	ERNiCrMo3



شکل ۱ (الف) طرح اتصال فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و فلز مس خالص تجاری و (ب) طرح قرار گیری لایه آستر بر روی سطح مس

جدول ۲ پارامترهای جوشکاری قوسی با الکتروود تنگستن و گاز محافظ فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و فلز مس خالص تجاری

پارامتر	مقدار
جریان جوشکاری (آمپر)	۲۰۰
گاز محافظ	آرگون
جریان گاز (Lit.min^{-1})	۱۲
تعداد پاس جوشکاری	۳
ضخامت ورق (میلیمتر)	۵
دمای پیشگرم (درجه سانتیگراد)	۲۵۵
ولتاژ (ولت)	۲۷
قطر فیلر (میلیمتر)	۲/۵
الکتروود	تنگستن+۲ درصد توریا
قطر نازل (میلیمتر)	۸

جدول ۳ کد گذاری نمونه های جوشکاری شده

نوع فلز پرکننده	کد نمونه
ERNiCrMo3	۱
ER309L	۲

در جداول (۲) و (۳) به ترتیب پارامترهای جوشکاری و کد گذاری دو فلز پر کننده مورد استفاده نشان داده شده است. پس از اتمام جوشکاری، جوش ها در هوا خنک شدند و هیچ گونه عملیات حرارتی پس از جوشکاری روی آنها انجام نشد. به منظور بررسی ریز ساختار نمونه ها، پس از عملیات جوشکاری، قطعات مورد نیاز برای متالوگرافی تهیه و مانع گرم شدند و بعد از پولیش شدن، توسط محلول اسید نیتریک اچ گردیدند. سپس بوسیله میکروسکوپ نوری فلزات پایه و جوش از لحاظ ریز ساختار مورد مطالعه قرار گرفت.

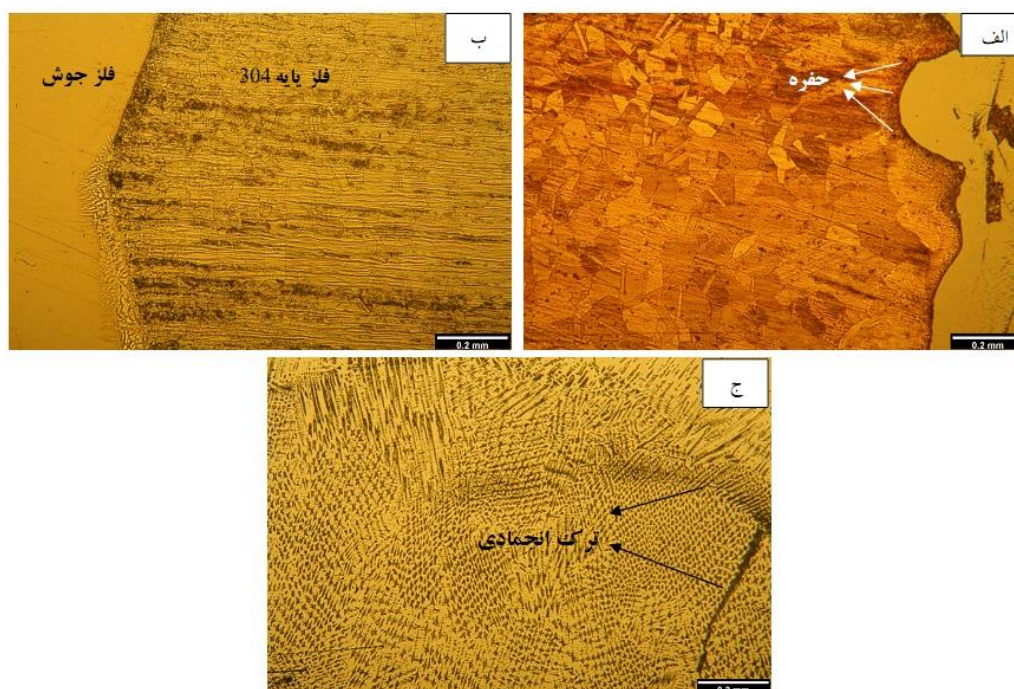
جهت بررسی خواص مکانیکی فلزات پایه و فلز جوش از آزمون های مکانیکی کشش و سختی سنجی استفاده شد. برای تعیین خواص کششی، نمونه هایی مطابق استاندارد ASME بخش نهم تهیه گردید. آزمایش کشش با استفاده از دستگاه آزمون کشش بر روی نمونه ها اعمال گردید. سپس میزان استحکام کششی و استحکام تسلیم نمونه ها محاسبه و گزارش گردید. ریزسختی سنجی مقطع جوش در مقیاس ویکرز و با بار ۱۰۰ گرم انجام گرفت.

نتایج و بحث

بررسی ریز ساختار

شکل (۲) ریزساختار نمونه شماره ۱ را نشان می دهد. همانطور که در شکل (۲-الف) مشاهده می شود، در منطقه ذوب جزئی فلز پایه مس تعدادی حفره وجود دارد. تشکیل این حفرات را می توان به سرعت سرمایش بالا ناشی از هدایت گرمایی بالای مس و همچنین به دام افتادن گاز محافظ درون فلز جوش نسبت داد [4]. از طرفی حرارت ورودی بالا در منطقه متأثر از حرارت، همچنین منجر به درشت شدن اندازه دانه های فلز مس در این منطقه شده است. همانطور که در اشکال (۲) و (۳-الف) مشاهده می شود دانه های منطقه متأثر از حرارت فلز پایه مس نسبت به بقیه قسمت های فلز پایه رشد بیشتری داشته اند. وجود فصل مشترک شارپ و همچنین دانه های درشت یکپارچه در نزدیکی فصل مشترک مس و فلز جوش نشان دهنده ذوب جزئی فلز مس

در حین فرایند جوشکاری به علت هدایت حرارتی بالای این فلز می باشد که این امر رسیدن به دمای ذوب را مشکل می سازد. البته در اثر فرایند پیشگرم احتمال تشکیل لایه های اکسیدی روی سطح مس وجود دارد که این مورد نیز به وقوع ذوب جزئی کمک می کند. چن و همکارانش [1] نیز به عدم ذوب شدن مس در جوشکاری مس به فولاد زنگ نزن با استفاده از فرایند جوشکاری لیزر اشاره کرده اند. در سمت فلز مس در فصل مشترک فلز جوش و منطقه متأثر از حرارت رشد دندریت ها مشاهده می شود ولی به علت بالا بودن ضریب انتقال حرارت در فلز مس این دندریت ها رشد زیادی نداشته اند. در شکل (۲-ب) مشاهده می شود که فلز پایه فولاد زنگ نزن ۳۰۴ دارای زمینه آستنیتی به همراه مقداری فریت است. در سمت مربوط به فلز پایه فولاد زنگ نزن، ناحیه جوش عاری از هرگونه عیب است و یک فصل مشترک نفوذی مناسب ایجاد شده است.

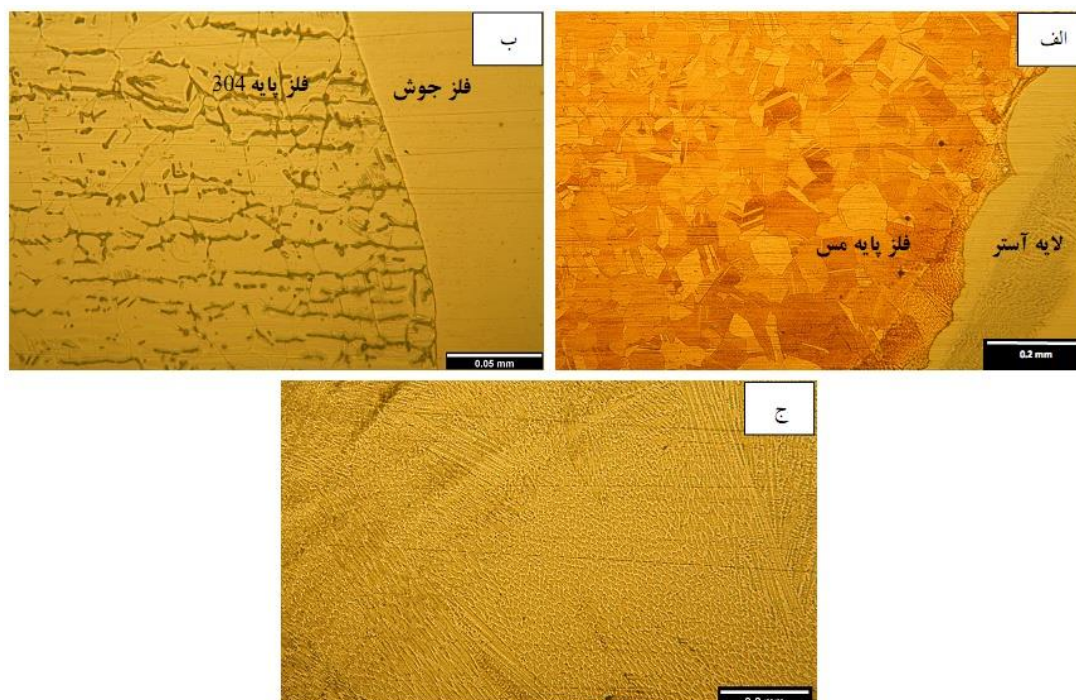


شکل ۲ (الف) ریزساختار منطقه متأثر از حرارت فلز مس و فصل مشترک فلز جوش در بزرگنمایی 100x، (ب) ریزساختار منطقه متأثر از حرارت فولاد زنگ نزن و فصل مشترک فلز جوش در بزرگنمایی 100x و (ج) ریزساختار فلز جوش در بزرگنمایی 500x با فلز پرکننده اینکونل ۶۲۵

در اثر سرعت سرد شدن بالا در این ناحیه مشاهده می شود. همچنین در این نمونه به علت وجود آستر روی فلز مس، فصل مشترک مناسب تر و با امتزاج بیشتری بین مس و فلز جوش ایجاد شده است. در شکل (۳-ب) ساختار آستنیتی در فلز پایه ۳۰۴ مشاهده می شود، ولی به علت بالا بودن میزان حرارت ورودی فاز فریت دلتا با مورفولوژی اسکلتی شکل در مرزخانه های آستنیت ایجاد شده است. تشکیل انواع مختلف فریت در فولادهای زنگ نزن به نسبت کروم به نیکل معادل مربوط می باشد. در واقع این نسبت تعیین کننده نوع فریت چنانچه در محدوده مناسب باشد (۵ تا ۱۰ درصد) می تواند به جلوگیری از ایجاد ترک گرم کمک کند. ریز ساختار در شکل (۳-ج) یک ساختار کاملاً آستنیتی با دانه های هم محور ریز را در فلز جوش نشان می دهد. هیچ گونه ترک انجمادی در فلز جوش مشاهده نشد.

در شکل (۲-ج) نیز دندریت های هم محور بسیار ریز آستنیتی مشاهده می شوند که باعث ایجاد یک ساختار زیردانه آستنیتی در فلز جوش شده است. در واقع به علت سرعت سرد شدن بالای فلز جوش در اثر ضریب انتقال حرارت بالای فلز مس، پارامتر انجمادی G/R کاهش یافته و این باعث ایجاد دندریت های هم محور ریز در فلز جوش می شود. با توجه به بالا بودن سرعت سرمایش در فلز مس و وجود تنش های حرارتی در منطقه جوش، وجود ترک انجمادی کاملاً مشهود بود. غلامی و همکارانش نیز به وجود ترک های انجمادی در جوشکاری فلز مس به فولاد زنگ نزن ۳۰۴ با استفاده از فرایند جوشکاری قوسی با الکتروود تنگستن و گاز محافظ اشاره کردند [4].

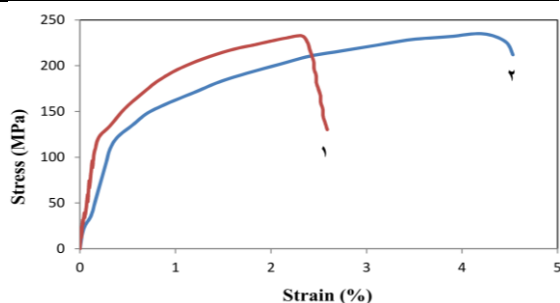
شکل (۳) ساختار میکروسکوپی نمونه شماره ۲ را نشان می دهد. همانطور که در شکل (۳-الف) دیده می شود، شرایط از نظر ریز ساختاری مانند شکل (۲-الف) می باشد. در فصل مشترک فلز مس و فلز جوش دانه های ریز فلز مس



شکل ۳ (الف) ریزساختار منطقه متأثر از حرارت فلز مس و لایه آستر در بزرگنمایی 100x، (ب) ریزساختار منطقه متأثر از حرارت فولاد زنگ نزن و فصل مشترک فلز جوش در بزرگنمایی 100x و (ج) ریزساختار فلز جوش در بزرگنمایی 500x با فلز پرکننده 309L

جدول ۴: مقادیر استحکام تسلیم و کششی در نمونه های جوشکاری شده

نمونه	استحکام تسلیم (MPa)	استحکام نهایی (MPa)
۱	۱۳۵	۲۲۹
۲	۱۴۴	۲۳۵



شکل ۴: نمودار تنش-کرنش حقیقی برای نمونه های جوشکاری شده با فلزات پرکننده شماره ۱ و ۲

ریزسختی سنجی

نتایج ریزسختی جوش های حاصل از فیلرهای مختلف در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در هر دو نمونه سختی ناحیه ی جوش از منطقه متاثر از حرارت بیشتر است. تفاوت سختی در ناحیه اتصال با ورق های مسی چشم گیر بود که این امر همانطور که قبلا اشاره شد به دلیل ذوب جزئی مس در این ناحیه و ایجاد یک فصل مشترک شارپ بین مس و فلز جوش می باشد. میزان سختی با رسیدن به مرکز جوش به حداکثر مقدار خود رسیده و در ناحیه نزدیک به فولاد کاهش می یابد. سختی بالای فلز جوش در هر دو نمونه را می توان به ایجاد ساختار ریزدانه در فلز جوش مطابق با نتایج قبلی عنوان شده، نسبت داد. بیشترین مقدار سختی برای اتصالات، در فلز جوش حاصل از فیلر اینکونل مشاهده شد. علت سختی بالاتر فلز جوش حاصل از جوشکاری با فلز پرکننده اینکونل ۶۲۵ را می توان به سختی بالاتر خود این آلیاژ در مقایسه با فولاد زنگ نزن ۳۰۹ و همچنین ساختار ریزتر فلز جوش در مقایسه با فلز پرکننده 309L نسبت داد.

خواص مکانیکی

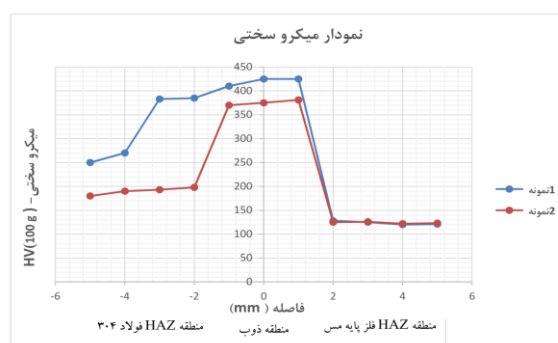
خواص مکانیکی فلزات جوش حاصل از دو فلز پرکننده اینکونل ۶۲۵ و فولاد زنگ نزن 309L به همراه نمودار تنش-کرنش حقیقی به ترتیب در جدول (۴) و شکل (۴) نشان داده شده است. از داده های جدول مشاهده می شود که استحکام کششی و تسلیم فلز جوش فولاد زنگ نزن 309L نسبت به آلیاژ اینکونل کمی بیشتر می باشد. همچنین شکست نمونه ۱، در فصل مشترک فلز مس و فلز جوش اتفاق افتاد، که علت را می توان، بالا بودن سرعت سرمایش در فلز مس، ذوب جزئی فلز مس در این ناحیه و همچنین وجود عنصر Cr در فلز پرکننده اینکونل ۶۲۵ دانست که با توجه به حلالیت خیلی کم دو آلیاژ مس و کرم در یکدیگر طبق نمودار فاز دوتایی، منجر به ایجاد ترکیبات بین فلزی در این ناحیه می گردد. از طرفی وجود حفرات (شکل ۲ -الف)) در نزدیکی فصل مشترک مس و فلز جوش اینکونل نیز می تواند عامل مهمی در شکست این ناحیه در حین آزمون کشش باشد. شکست نمونه ۲، در فلز مس در مجاورت متاثر از حرارت رخ داد که علت آن ترد شدن منطقه متاثر از حرارت در اثر درشت شدن دانه ها است. در این نمونه همانطور که قبلا بیان شد به دلیل امتزاج بهتر فلز مس با فلز جوش، فصل مشترک از استحکام بالاتری برخوردار است. همانطور که از منحنی تنش-کرنش حقیقی مشخص است، نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ دارای چقرمگی شکست بالاتری (سطح زیر منحنی بیشتر) می باشد. علت این موضوع را می توان به عدم ایجاد ترک انجمادی در جوشکاری با فیلر فولاد زنگ نزن 309L نسبت داد، در حالیکه فلز جوش حاصل از فیلر اینکونل ۶۲۵ به دلیل وجود ترک انجمادی چقرمگی شکست کمتری از خود نشان داد. بنابراین می توان گفت فلز پرکننده 309L نسبت به آلیاژ اینکونل ۶۲۵ با توجه به استحکام کششی، تسلیم و چقرمگی شکست، شرایط بهتری را ایجاد می کند.

هر دو فلز پرکننده نشان دهنده ذوب جزئی فلز مس در حین فرایند جوشکاری به علت هدایت حرارتی بالای این فلز می باشد.

۲. با توجه به بالا بودن سرعت سرمایش در فلز مس و وجود تنش های حرارتی در منطقه جوش وجود ترک انجمادی در فلز جوش حاصل از فیلر اینکونل ۶۲۵ کاملاً مشهود بود در حالیکه در فلز جوش حاصل از جوشکاری با فیلر 309L ترک انجمادی مشاهده نشد.

۳. نمونه جوشکاری شده با فلز پرکننده اینکونل ۶۲۵ از فصل مشترک مس و فلز جوش دچار شکست شد، در حالیکه برای فلز پرکننده 309L شکست در منطقه متاثر از حرارت فلز مس اتفاق افتاد. همچنین اتصال با فلز پرکننده 309L خواص مکانیکی بهتری در مقایسه با فلز پرکننده اینکونل ۶۲۵ از خود نشان داد.

۴. در هر دو نمونه بیشترین مقدار سختی، در فلز جوش به علت ایجاد ساختار ریزدانه مشاهده شد. همچنین فلز جوش اینکونل سختی بالاتری از خود نشان داد.



شکل ۵ پروفیل تغییرات سختی از مرکز ناحیه متاثر از حرارت به سمت فلز جوش

نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیر مشابه فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ و فلز مس خالص تجاری با استفاده از دو فلز پرکننده ER-309L و ERNiCrMo3 پرداخته شد. مهمترین دست آوردهای این پژوهش عبارتند از:

۱. وجود فصل مشترک شارپ و همچنین دانه های درشت یکپارچه در نزدیکی فصل مشترک مس و فلز جوش در

مراجع

1. Chen S., Hung J., Xia J., Zhao X., Lin S., "Influence of processing parameters on the characteristics of stainless steel/copper laser welding", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 222, pp. 43-51, (2015).
2. Zhang B., Zhao J., Li X., Chen G., "Experimental investigation of Tie6Al4V titanium alloy and 304L stainless steel friction welded with copper interlayer", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 80, pp. 261-268, (2015).
3. Shaibu V.B., Sahoo S.K., Kumar A., "Computational Modeling of Dissimilar Metal CO2 Laser Welding Applied to Copper and 304 Stainless Steel", *Procedia Engineering*, Vol. 127, pp. 208-214, (2015).
4. Gholami Shiri S., Nazarzadeh M., Shaifitabar M., Shafiee M., "Gas tungsten arc welding of CP-copper to 304 stainless steel using different filler materials", *Transactions of Nonferrous Metals*, Vol. 22, pp. 2937-2942, (2012).
5. Durgutlu A., Findik F., "Examination of copper/stainless steel joints formed by explosive welding", *Materials and Design*, Vol. 26, pp. 497-507, (2005).
6. Ting W., Bing-gang Z., Guo-qing C., "Electron beam welding of Ti-15-3 titanium alloy to 304 stainless steel with copper interlayer sheet", *Transactions of the Nonferrous Metals Society*, Vol. 20, pp. 1829-1834, (2010).
7. Gurram M., Adepu K., Pinniti R., Gankidi M., "Effect of copper and aluminium addition on mechanical

- properties and corrosion behaviour of AISI 430 ferritic stainless steel gas tungsten arc welds", *Journal of Materials Research Technology*, Vol. 2, No. 3, pp. 238-249, (2013).
8. Ting W., Binggang Z., Jicai F., Qi T., "Effect of a copper filler metal on the microstructure and mechanical properties of electron beam welded titanium–stainless steel joint", *Materials Characterization*, Vol. 73, pp. 104-113, (2012).
 9. Tomashchuk I., Grevey D., Sallamand P., "Dissimilar laser welding of AISI 316L stainless steel to Ti6–Al4–6V alloy via pure vanadium interlayer", *Materials Science & Engineering*, Vol. 622, pp. 37-45, (2015).
 10. Kumar S., Shahi A.S., "Effect of heat input on the microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc welded AISI 304 stainless steel joints", *Materials and Design*, Vol. 32, pp. 3617-3623, (2011).
 11. Yilmaz O., Aksoy M., "Investigation of micro-crack occurrence conditions in diffusion bonded Cu-304 stainless steel couple", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 121, pp. 136-142, (2002).
 12. Zhang Y., Huang J., Chi, H., "Study on welding–brazing of copper and stainless steel using tungsten/metal gas suspended arc welding", *Materials Letters*, Vol. 156, pp. 7-9, (2015).
 13. Hajiannia I., Shamanian M., Kasiri M., "The Weldability Evaluation of Dissimilar Welds of AISI 347 Stainless Steel to ASTM A335 Low Alloy Steel by Gas Tungsten Arc Welding", *Advanced Materials and Processing*, Vol. 1, pp. 33-40, (2013).
 14. Mithilesh P., Varun D., "Investigations on Dissimilar Weldments of Inconel 625 and AISI 304", *Procedia Engineering*, Vol. 75, pp. 66-70, (2014).

بررسی خواص اکسیداسیونی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YSZ به همراه Al_2O_3/YAG *

احسان خردمند^(۱) حسین سرپولکی^(۲*) سعید رستگاری^(۳)

چکیده

برای بررسی خواص اکسیداسیونی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YSZ به همراه Al_2O_3/YAG ابتدا پودر Al_2O_3/YAG به روش سل-ژل تولید شد. ۳۰، ۴۵ و ۵۵ درصد وزنی از Al_2O_3/YAG با YSZ ترکیب شدند که YS85، YS70 و YS55 نامیده شدند. پوشش های کامپوزیتی روی لایه زیرین IN738-LC با پاشش پلاسما اعمال شدند. با بررسی آزمایش اکسیداسیون چرخه ای در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد در ۲۰۰ ساعت و نمودارهای تغییر وزن، در پوشش های YS85 و YS70 مقاومت به اکسیداسیون افزایش یافت و ضخامت لایه اکسیدی کم شد و در YS55 با افزایش تنش های عدم انطباق، مقاومت به اکسیداسیون کاهش یافت و ضخامت لایه اکسیدی مشابه پوشش YSZ به دست آمد.

واژه های کلیدی: پوشش سد حرارتی کامپوزیتی، لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت، YAG.

Investigation of Oxidation Properties of YSZ with Al_2O_3/YAG Composite Thermal Barrier Coating

E. Kheradmand

H. Sarpoolaky

S. Rastegari

Abstract

In order to investigate the oxidation properties of YSZ with Al_2O_3/YAG composite thermal barrier coatings, Al_2O_3/YAG powder was synthesized by sol-gel method. 15, 30 and 45wt% of Al_2O_3/YAG were mixed with YSZ and labeled as YS85, YS70 and YS55 respectively. Composite TBCs were melted by plasma spray method on a substrate (IN738-LC). Cyclic oxidation test at 1050°C for 200h and weight changes revealed that the oxidation resistance was increased in YS85 and YS70 and the thickness of thermally grown oxide was decreased and in YS55 by increasing the thermal stresses, the oxidation resistance was decreased and the thickness of the thermally grown oxide layer was increased.

Keywords Composite YSZ TBC, Thermally grown oxide, YAG.

*نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۵/۳۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۳/۸ به دفتر نشریه رسیده است.

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

Email: hsarpoolaky@iust.ac.ir

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

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

مقدمه

کابرد پوشش‌های سد حرارتی (TBC) به طور عمده در طراحی توربینهای گازی و موتورهای هوایی است [1]. نمونه های مورد استفاده در پوشش های سد حرارتی شامل یک زیر لایه سوپرآلیاژ و پوشش پیوندی هستند که زیرلایه سوپر آلیاژ معمولاً بر پایه نیکل یا تیتانیوم است و پوشش پیوندی به طور معمول به صورت کلی $MCrAlY$ است که M می تواند هر کدام از عناصر نیکل و کروم باشد و پوشش سرامیکی رویه به طور معمول ZrO_2 تثبیت شده با ۷ درصد وزنی Y_2O_3 (YSZ) است [2]. ویژگی های YSZ به عنوان پوشش سد حرارتی شامل نقطه ذوب ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، هدایت حرارتی پایین (۲ وات بر متر درجه کلین) و ضریب انبساط حرارتی بالا (10^{-6} تا 11×10^{-6} بر درجه کلین) است، اما رخ دادن استحاله فازی و زینتر شدن، دمای کارکرد طولانی مدت پوشش های سد حرارتی YSZ را به زیر ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد محدود می کند [3]. از طرفی زمانی که پوشش پیوندی در چرخه های اکسیدی، دمای بالای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد را تجربه می کند، طول عمر موثر پوشش سد حرارتی به شدت کاهش می یابد که دلیل آن تشکیل یا ضخیم شدن لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت (TGO) است [4]. لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت بر روی پوشش پیوندی تشکیل می شود و به طور کلی با واکنش شیمیایی بین آلومینیوم فلزی از پوشش پیوندی و اکسیژن که از طریق کانالهای متخلخل لایه سرامیکی رویه می آید تشکیل می شود [5]. مراحل اولیه تشکیل لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت، بر اساس ایجاد آلومینا و انحلال اکسید زیرکونیوم در آن است [6]. با افزایش نفوذ گاز اکسیژن از لایه سرامیکی رویه به پوشش پیوندی و افزایش فشار گاز اکسیژن، اکسیدهای ترکیبی نیکل و کروم هم تشکیل می شوند که به اختصار CSN نامیده می شوند و به طور کلی شامل اکسیدهای ترکیبی NiO ، Cr_2O_3 و $Ni(Cr, Al)_2O_4$ هستند [7]. اکسیدهای CSN به سرعت دچار افزایش حجم می شوند و همین موضوع سبب می شود که تشکیل تنش های موضعی دهند و جدایش لایه سرامیکی رویه از پوشش پیوندی را به همراه داشته باشند [8]. یکی از مشکلات کاربرد YSZ به عنوان پوشش سد حرارتی، نفوذ پذیری بالای

اکسیژن در آن است. در این میان آلومینا ماده اکسیدی شناخته شده ای است که به دلیل نفوذ پذیری اکسیژن پایین و ساختار کریستالی هگزاگونال فشرده متراکم در زمینه مقاومت به اکسیداسیون دمای بالا پتانسیل زیادی دارد [9]. آلومینا به تنهایی به عنوان پوشش سد حرارتی مورد استفاده قرار نمی گیرد که دلیل آن وجود تنشهای درونی زیاد، هدایت حرارتی بالا (۵ وات بر متر درجه کلین) و ضریب انبساط حرارتی پایین آن در مقایسه با YSZ است و به همین دلیل از پوشش های کامپوزیتی Al_2O_3 همراه با YSZ استفاده می شود که دارای خصوصیات ویژه از جمله استحکام عالی و چقرمگی شکست بالا است [10]. تحقیق ژو در مورد افزایش وزن در اکسیداسیون چرخه ای در پوشش سد حرارتی دو لایه ای Al_2O_3/YSZ با لایه نشانی نازک Al_2O_3 بر روی پوشش سد حرارتی انجام شد [1]. کیوانی و همکاران نیز مقاومت به اکسیداسیون چرخه ای در پوشش های سد حرارتی Al_2O_3-YSZ را مورد بررسی قرار دادند که شامل مقایسه بین پوشش دو لایه ای و پوشش کامپوزیتی بود [11].

YAG نیز به صورت ترکیب اکسیدی $Y_3Al_5O_{12}$ یک ماده سرامیکی دیرگداز است که دارای خواص حرارتی مشابه با ترکیب $\alpha-Al_2O_3$ است. مزیت استفاده از YAG در پوشش سد حرارتی، افزایش پایداری لایه YSZ و افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون با ممانعت از نفوذ اکسیژن از لایه سرامیکی رویه به پوشش پیوندی در پوشش سد حرارتی است و عیب آن هدایت حرارتی بالاتر (۳ وات بر متر درجه کلین) در مقایسه با YSZ و ضریب انبساط حرارتی پایین آن در مقایسه با پوشش سد حرارتی YSZ (10^{-6} تا 11×10^{-6} بر درجه کلین) است [12]. یائو و ونگ نیز افزایش وزن در برابر اکسیداسیون چرخه ای در پوشش سد حرارتی دو لایه ای $Al_2O_3-10wt\%YAG/YSZ$ با لایه میانی YSZ را مورد بررسی قرار دادند [13]. رن و ونگ نیز تغییرات ناشی از افزایش وزن در پوشش سد حرارتی دو لایه ای $YSZ/Al_2O_3-20wt\%YAG$ را مورد بررسی قرار دادند [4]. برای ایجاد پوشش های سد حرارتی به طور معمول از ۲ روش استفاده می شود که شامل روش های پاشش پلاسما در هوا (APS) و روش رسوب دهی فیزیکی بخار توسط

شده، آزمون پراش اشعه ایکس (فیلیپس، PW3710) با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ فیلتر شده با نیکل، اندازه گام 0.02° درجه، با میزان جریان 30 میلی آمپر و ولتاژ 40 کیلوولت و تابش در محدوده $10-80^\circ$ درجه انجام شد. سپس پیک های حاصل، با نرم افزار Xpert-Highscore مورد تحلیل و بررسی قرار گرفتند تا اطمینان حاصل شود که فقط فازهای Al_2O_3 و YAG در این پودر وجود دارند. پس از آنالیز فازی، آنالیز توزیع اندازه ذرات (PSA) بر روی پودر انجام شد تا میانگین اندازه ذرات آن مشخص گردد.

جدول ۱ مشخصات مواد مورد نیاز برای تولید پودر سنتزی

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$				
وزن مولی	خلوص	شرکت تولید کننده	فرمول شیمیایی	ماده
۲۷	۹۹/۹۹٪	Merck	Al	آلومینیوم
۲۴۱/۴۳	۹۹/۹۹٪	Merck	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	کلراید آلومینیوم
۲۲۵/۸۱	۹۹/۹٪	Dae Jung	Y_2O_3	اکسید ایتريم

در مرحله پاشش پلاسما، پودرهایی با اندازه ذرات بین $40-90$ میکرومتر قابل استفاده هستند و در این مرحله گرانوله کردن توسط آب و پلی وینیل الکل پودرهای کلسینه شده را به اندازه ذرات دلخواه می رسانند.

پوشش دهی سد حرارتی کامپوزیتی توسط فرآیند

پاشش پلاسما

در تحقیق قبلی در تهیه پودر سنتزی Al_2O_3 با درصد های مختلف YAG پوشش سد حرارتی دو لایه ای با لایه میانی $\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{wt}\%\text{YAG}$ بیشترین مقاومت را در برابر چرخه های اکسیدی از خود نشان داد [۱۵]. سه درصد متفاوت از پودر سنتزی $\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{wt}\%\text{YAG}$ با YSZ برای تشکیل پوشش کامپوزیتی سد حرارتی مخلوط شدند و پوشش سد حرارتی YSZ معمولی نیز برای مقایسه توسط فرآیند پاشش پلاسما پوشش دهی شد. در ابتدا $30, 15$ و 45 درصد از پودر

پرتو الکترونی (EB-PVD) است و جهت یابی ستونی در روش رسوب دهی فیزیکی بخار توسط پرتوالکترونی باعث می شود که هدایت حرارتی در این روش دو برابر هدایت پوشش ایجاد شده توسط روش پاشش پلاسما باشد و در این تحقیق از روش پاشش پلاسما استفاده می شود [14].

روش انجام تحقیق

از زیرلایه سوپرآلیاژ IN738-LC استفاده شد و نمونه هایی به ابعاد $5 \times 10 \times 10$ میلی متر توسط روش وایرکات تهیه شدند. پوشش ترکیبی با ترکیب شیمیایی Cr-Amdry962 ($\text{NiCrAlY } 22\%, \text{Al}-10\%, \text{Ni}$) و میانگین اندازه ذرات 15 میکرومتر و پودر پوشش سد حرارتی ($\text{ZrO}_2-8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$) YSZ Metco204NS با میانگین اندازه ذرات 38 میکرومتر نیز مورد استفاده قرار گرفتند.

تهیه پودر سنتزی $\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{wt}\%\text{YAG}$

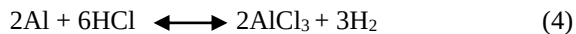
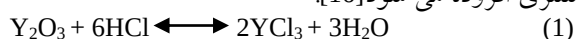
پودر سنتزی $\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{wt}\%\text{YAG}$ از طریق فرآیند سل-ژل و با استفاده از پودر آلومینیوم فلزی، کلراید آلومینیوم شش آبه، پودر اکسید ایتريم و اسید هیدروکلریک تهیه شد. برای تهیه این پودر سنتزی، ابتدا پودر Y_2O_3 در اسید هیدروکلریک رقیق شده با آب به صورت محلول درآمده و حدود 30 دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی با دمای 80° درجه سانتیگراد قرار داده شد تا محلولی شفاف و یکنواخت حاصل شود. محلول سل-ژل از مخلوط کردن پودرهای آلومینیوم و کلراید آلومینیوم شش آبه و همچنین محلول مرحله قبل بدست می آید. در مرحله بعد محلول مورد نظر به مدت 4 ساعت بر روی هم زن مغناطیسی با دمای 100° درجه سانتیگراد قرار گرفت تا سل و ژل بدست آید. سپس فرآیند خشک کردن به مدت 48 ساعت و دمای 120° درجه سانتیگراد بر روی ژل ها برای خروج آب انجام شد. در مرحله بعد ماده مورد نظر به وسیله هاون خرد شده تا پودر یکنواختی حاصل شود. در انتها نیز این پودر به مدت 4 ساعت تحت شرایط کلسیناسیون در دمای 1400° درجه سانتیگراد قرار گرفت تا فرآیند سنتز تکمیل شود [14].

در مرحله بعد برای بررسی آنالیز فازی پودرهای کلسینه

حرارتی کامپوزیتی را با هم مقایسه کرد [۹ و ۱۰]. در مرحله آخر در نمونه های پوشش سد حرارتی کامپوزیتی که تحت شرایط آزمایش اکسیداسیون چرخه ای قرار گرفته اند، توسط میکروسکوپ الکترونی روشی تفاوت لایه اکسید رشد یافته بر اثر حرارت از نظر ترکیب و ضخامت مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

نحوه تشکیل پودر سنتزی Al_2O_3/YAG به این صورت است که در ابتدا اکسید ایتريم در اسید هیدروکلریک حل شده و کلرید ایتريم به دست می آید. سپس کلرید ایتريم و کلراید آلومینیوم بر طبق رابطه زیر هیدراته می شوند. از طرفی پودر آلومینیوم جهت تولید کلرید آلومینیوم به پودر سنتزی افزوده می شود [16].



گروه های هیدروکسیدی تشکیل سل شفاف می دهند و سپس با آزاد کردن آب، به یکدیگر متصل شده و اتصالات اولیه ایجاد می کنند و سپس این اتصالات اولیه نیز با آزاد کردن آب به یکدیگر متصل شده، زنجیره هایی ایجاد می کنند که سبب تشکیل شبکه در ژل می شوند [17]. پس از خشک کردن و کلسینه کردن پودر، ابتدا در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد ژل آمورف تشکیل می شود و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب فازهای $\sigma-Al_2O_3$ و $\theta-Al_2O_3$ تشکیل شده و سپس در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد فازهای $\sigma-Al_2O_3$ و Al_2O_3 با شدت پیک بیشتری تشکیل می شوند. در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد نیز فازهای $YAlO_3$ هگزاگونال و $\alpha-Al_2O_3$ ایجاد می شوند. سپس در دماهای ۱۱۲۰ و ۱۱۴۰ درجه سانتیگراد نیز به ترتیب تشکیل فازهای $Y_4Al_2O_9$ و $YAlO_3$ ارترومبیک تشکیل شده و در نهایت در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد با واکنش کامل فازهای Al_2O_3 و Y_2O_3 فاز نهایی YAG تشکیل می شود. در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد هم فازهای $\alpha-Al_2O_3$ ، YAG و

سنتزی به کمک آسیای گلوله ای با YSZ ترکیب شدند که به ترتیب YS70,YS85 و YS55 نام گذاری شدند. برای ایجاد پوشش سد حرارتی، ابتدا زیرلایه ها با آب مقطر کاملاً شسته شده تا چربی و آلودگی از زیرلایه ها کاملاً پاک شود و سطح نمونه ها توسط ذرات آلومینا با میانگین اندازه ذرات ۴۰ میکرومتر تحت عملیات ذره پاشی قرار گرفتند تا زبری مورد نظر جهت چسبندگی پوشش های سد حرارتی به زیرلایه ها فراهم شود. سپس پوشش پیوندی با ضخامتی در حدود ۱۲۰ میکرومتر و پوشش سد حرارتی کامپوزیتی با ضخامتی در حدود ۱۵۰ میکرومتر بر روی زیرلایه پوشش داده شدند و برای پاشش دهی از تفنگ Sulzer-Metco Gun-F4 استفاده شد.

مقطع عرضی نمونه های پوشش سد حرارتی کامپوزیتی جهت بررسی ضخامت لایه ها و شناسایی ترکیبات پوشش شامل پودر سنتزی و YSZ با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philip XL30) مجهز به سیستم طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی قرار گرفتند.

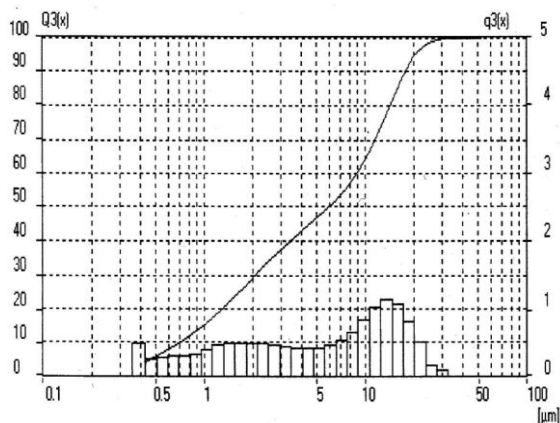
انجام آزمایش اکسیداسیون چرخه ای بر روی نمونه های

پوشش سد حرارتی کامپوزیتی

جهت انجام آزمایش اکسیداسیون چرخه ای بر روی نمونه های پوشش سد حرارتی کامپوزیتی، نمونه ها داخل یک بوتله آلومینایی قرار گرفتند و این بوتله های آلومینایی داخل آجرهای آلومینایی قرار داده شدند تا فرایند قراردادن در کوره و بیرون کشیدن نمونه های پوشش سد حرارتی از کوره به طور هم زمان انجام گیرد. فرایند اکسیداسیون چرخه ای برای پوشش های کامپوزیتی سد حرارتی شامل گرمایش نمونه ها در کوره به مدت ۱۰ ساعت در ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد با سرعت گرمایش ۲ درجه سانتیگراد بر دقیقه، بیرون کشیدن آن ها از کوره و سرد شدن این نمونه ها تا دمای اتاق در محدوده زمانی ۲۰ تا ۳۰ دقیقه است. این چرخه های حرارتی ۲۰ بار بر روی نمونه های پوشش سد حرارتی انجام شد تا نمونه ها به مدت تقریبی ۲۰۰ ساعت تحت تنش های حرارتی ناشی از اکسیداسیون چرخه ای قرار گیرند تا بتوان افزایش وزن ناشی از چرخه های اکسیداسیون در پوشش های سد

الکل به عنوان چسب انجام می شود. در ادامه این پودرها توسط الک‌هایی با مش‌بندی مناسب، به اندازه مورد نظر جهت فرآیند پاشش پلاسما (۴۰-۹۰ میکرومتر) رسانده می شوند.

در ترکیب پودر سنتزی Al_2O_3/YAG با YSZ برای تشکیل پوشش کامپوزیتی سد حرارتی، Al_2O_3 منجر به افزایش تراکم پودر YSZ می شود. به عبارتی ذرات YSZ کروی، غیرمتراکم و با ابعاد میکرونی هستند، ولی ذرات Al_2O_3 گوشه دار و متراکم و زیرمیکرونی هستند و Al_2O_3 در افزایش تراکم پوشش کامپوزیتی سد حرارتی موثر است [12]. افزودن YAG نانومتری در پودر سنتزی Al_2O_3/YAG مانع رشد ذرات Al_2O_3 می شود و منجر به تشکیل مرز دانه آلومینای بیشتر می شود [18]. به عبارتی افزودن پودر سنتزی Al_2O_3/YAG به YSZ منجر به تشکیل آلومینای ریزدانه تر شده که تشکیل ساختار با تراکم بیشتری می دهد.

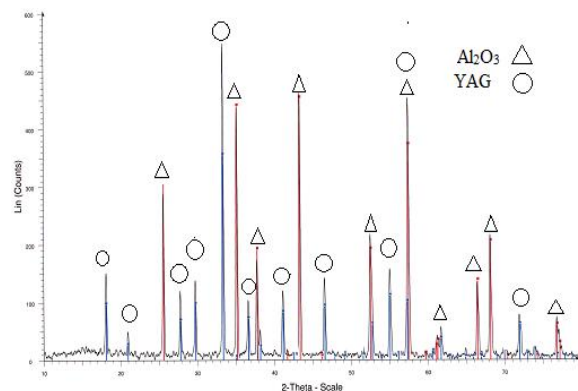


شکل ۲ نتیجه آزمایش آنالیز توزیع اندازه ذرات برای پودر Al_2O_3 - 20wt%YAG پس از کلسینه کردن در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد.

شکل‌های (۳ و ۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی مربوط به YS85 را با بزرگنمایی‌های ۳۰۰ و ۲۰۰۰ نشان می دهد که لایه زیرین مربوط به سوپراآلیاژ IN738-LC است و لایه میانی پوشش پیوندی NiCrAlY را نشان می دهد و از روی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و با در نظر گرفتن این موضوع که ترکیبات دارای جرم اتمی بیشتر بازتاب الکترونی بیشتری دارند، انتظار می رود که منطقه خاکستری روشن

$YAlO_3$ ارترومبیک وجود دارند. در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد فقط فازهای پودر سنتزی $\alpha-Al_2O_3$ و YAG با هم حضور دارند [۱۱].

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتزی تهیه شده به صورت Al_2O_3 -20wt%YAG را نشان داده است. پس از تحلیل نمودار فازی با نرم افزار ویژه Xpert نتایج بیانگر آن است که تنها فازهای $\alpha-Al_2O_3$ و $Y_3Al_5O_{12}$ فازهای اصلی تشکیل دهنده این پودر سنتزی می باشند. از طرفی ممکن است فاز ناخالصی با مقدار کمتر از حد تشخیص پراش اشعه ایکس وجود داشته باشد و یا فاز دیگری به صورت غیر بلوری حضور داشته باشد که نتایج حاصل از عملیات ریتویلد بر روی پیک های پراش اشعه ایکس حاصل از این پودر، نشان می دهد که مقادیر وزنی تقریبی $\alpha-Al_2O_3$ و $Y_3Al_5O_{12}$ به ترتیب برابر با ۷۸٪ و ۲۲٪ است و مشخص می شود که محاسبات و فرایند تولید پودر سنتزی به روش درستی انجام یافته است.



شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتزی به صورت Al_2O_3 - 20wt%YAG بعد از مرحله کلسینه کردن

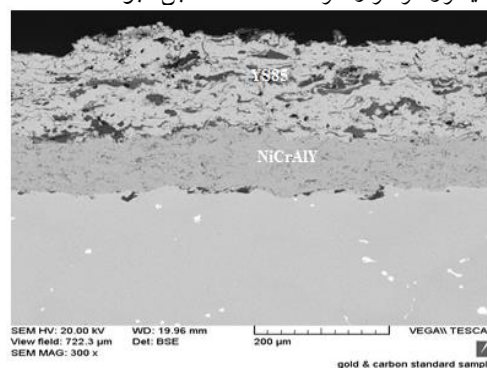
شکل (۲) نتایج حاصل از آزمایش آنالیز توزیع اندازه ذرات برای بررسی توزیع اندازه ذرات پودر سنتزی Al_2O_3/YAG را پس از کلسینه کردن نشان می دهد که با توجه به شکل، اندازه ذرات پودر سنتزی بین ۴۰۰ نانومتر تا حدود ۳۰ میکرومتر است و از طرفی ملاک اصلی در تعیین اندازه ذرات، تعیین اندازه ذرات در ۵۰ درصد محور عمودی است که بر همین اساس میانگین اندازه ذرات پودر سنتز شده در حدود ۸ میکرومتر بدست می آید و لذا فرآیند گرانوله سازی بر روی تمامی پودرها توسط آب به عنوان حلال و پلی وینیل



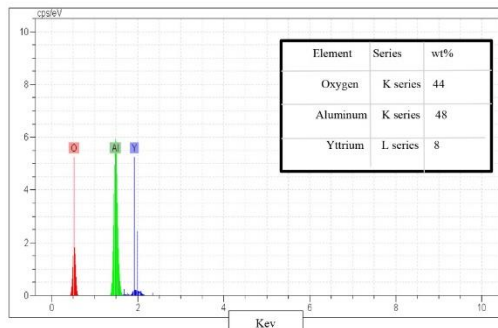
شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شامل منطقه خاکستری روشن (YSZ) و منطقه خاکستری تیره ($\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{YAG}$)

جهت بررسی اجزا تشکیل دهنده لایه سرامیکی رویه در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS85 شکل های ۵ و ۶ آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مناطق مشخص شده در شکل (۴) را نشان می دهند که بر مبنای محاسبات مشخص می شود که منطقه خاکستری روشن (A) YSZ و منطقه خاکستری تیره (B) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ است.

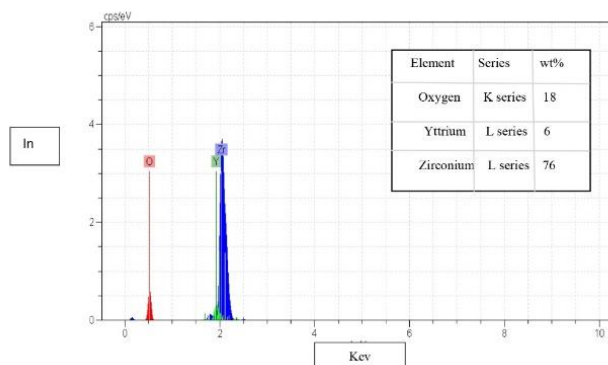
مربوط به ترکیب YSZ و منطقه خاکستری تیره مربوط به ترکیب $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ باشد و منطقه سیاه رنگ مربوط به حفرات تشکیل شده در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی باشد. از طرفی با استفاده از نرم افزار تحلیل عکس کلمکس، ضخامت پوشش پیوندی در محدوده تقریبی ۱۰۰-۱۲۰ میکرومتر و ضخامت پوشش سد حرارتی در محدوده ۱۲۰-۱۵۰ میکرومتر قرار گرفته است که قابل قبول است.



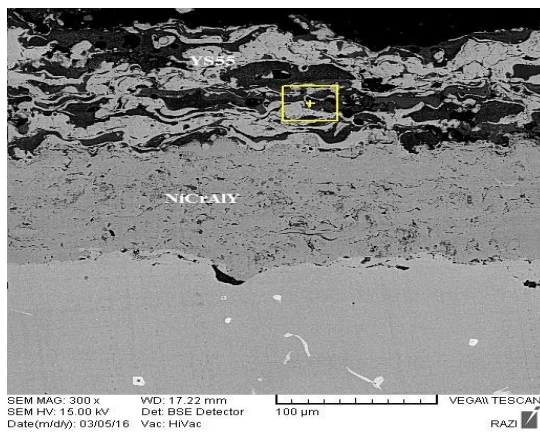
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع پوشش کامپوزیتی YS85 بعد از فرایند پاشش پلاسما



شکل ۵ آنالیز EDS از منطقه (A) مربوط به YSZ



شکل ۶ آنالیز EDS از منطقه خاکستری تیره مربوط به $\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{YAG}$

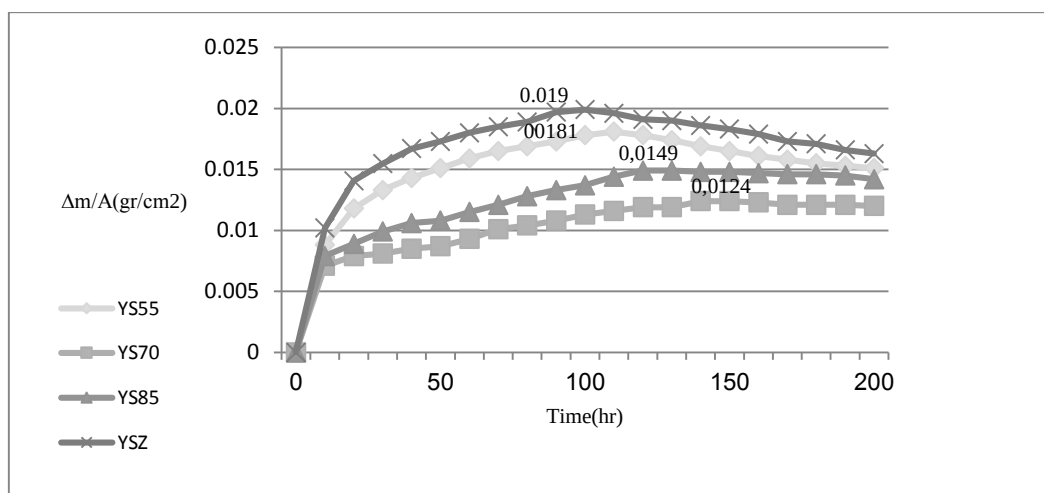


شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع پوشش کامپوزیتی YS55 بعد از فرایند پاشش پلاسما

هدف از این آزمایش یافتن درصد بهینه ترکیب $\text{Al}_2\text{O}_3/20\text{wt}\%\text{YAG}$ در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی است تا هم بتواند در برابر نفوذ اکسیژن مقاومت کند و هم اختلاف ضرایب انبساط حرارتی پودرهای مورد استفاده در پوشش سد حرارتی منجر به تخریب و پوسته ای شدن پوشش سد حرارتی نشود. در این نمونه های پوشش سد حرارتی کامپوزیتی در شرایط تنش های حرارتی پس از اکسیداسیون چرخه ای، ابتدا افزایش وزن با سرعت بیشتری پیش می رود که مربوط به تشکیل لایه Al_2O_3 است و سپس تشکیل لایه اکسیدی با سرعت کمتری ادامه می یابد [18].

شکل (۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی مربوط به YS55 را نشان می دهد. انتظار می رود که در پوشش سد حرارتی کامپوزیتی YS55 با افزایش بیشتر در صد وزنی ترکیب $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ تراکم بیشتر شود. در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی ذرات YSZ کروی و غیرمتراکم هستند و دارای ابعاد میکرونی هستند، ذرات Al_2O_3 گوشه دار و متراکم و دارای ابعاد زیرمیکرونی هستند و ذرات YAG نیز دارای ابعاد نانومتری هستند. افزایش اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین YSZ و $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ پس از اکسیداسیون چرخه ای در پوشش سد حرارتی (جدول ۲) می تواند منجر به افزایش تنش شود و تخلخل بیشتری را در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS55 به همراه داشته باشد. به علاوه نرم افزار تحلیل عکس کلمکس درصد تخلخل بیشتری را در پوشش سد حرارتی YS55 (۱۴/۷٪) نسبت به پوشش سد حرارتی YSZ (۱۱/۶٪) نشان می دهد.

در شکل (۸) نمودار تغییرات وزن نمونه های مختلف پوشش های کامپوزیتی سد حرارتی همراه با پوشش سد حرارتی YSZ معمولی پس از اکسیداسیون چرخه ای در واحد سطح بر حسب زمان نشان داده شده است که در این نمودار محور افقی بر حسب ساعت و محور عمودی تغییرات وزن در واحد سطح بر حسب گرم بر سانتی متر مربع می باشد.



شکل ۸ نمودار تغییرات وزن نمونه های مختلف پوشش کامپوزیتی سد حرارتی بر حسب زمان تحت شرایط اکسیداسیون

است که لایه پیوسته اکسیدی Al_2O_3 تیره رنگ است و لایه بعدی، لایه روشن تر اکسیدی است.

جدول ۲ مقایسه ضریب انبساط حرارتی اجزای پوشش [18]

ضریب انبساط حرارتی در محدوده دمایی ۱۲۷۳-۲۹۳ درجه کلوین	اجزای مختلف پوشش سد حرارتی
16×10^{-6}	IN738-LC
$15/4 \times 10^{-6}$	NiCrAlY
$7/5 \times 10^{-6}$	Al_2O_3
7×10^{-6}	YAG
$10/7 \times 10^{-6}$	YSZ

در شکل (۱۰ و ۱۱) در پوشش های کامپوزیتی سد حرارتی، با تحلیل لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت با استفاده از نرم افزار تحلیل تصویر کلمکس مشخص می شود که ضخامت این لایه در پوشش کامپوزیتی YS70 پس از اکسیداسیون چرخه ای، به مقدار تقریبی $3/2$ میکرومتر می رسد که کمتر از ضخامت لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش سد حرارتی YSZ ($4/8$ میکرومتر) است و درصد کاهش ضخامت لایه اکسیدی برابر مقدار تقریبی ۵۰٪ است. ضخامت لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش کامپوزیتی YS55 نیز برابر مقدار تقریبی $4/4$ میکرومتر به دست می آید که تقریباً مشابه با ضخامت لایه اکسیدی در پوشش YSZ است و اعداد به دست آمده تایید کننده تغییرات افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون چرخه ای در پوشش های کامپوزیتی سد حرارتی است. از طرفی لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش سد حرارتی YSZ شامل لایه های Al_2O_3 و CSN است که با ضخامت یکنواخت بر روی هم قرار گرفته اند، در حالی که لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش سد حرارتی کامپوزیتی YS70 شامل لایه اصلی Al_2O_3 است که نشان دهنده نفوذ کمتر اکسیژن به پوشش پیوندی است و لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش YS55 شامل لایه Al_2O_3 به همراه لایه CSN با ضخامت بیشتر است که نفوذ بیشتر اکسیژن به پوشش پیوندی را نشان می دهد.

با بررسی شکل (۸) می توان دریافت که در نمونه های با پوشش کامپوزیتی سد حرارتی مربوط به YS85 و YS70 شیب اکسیداسیون و افزایش وزن کمتری از نمونه های پوشش سد حرارتی YSZ معمولی مشاهده می شود. از طرفی در نمونه های مربوط به پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS55 اکسیداسیون و افزایش وزن بیشتری نسبت به پوشش های کامپوزیتی YS85 و YS70 مشاهده می شود. افزایش وزن نمونه های پوشش سد حرارتی در معرض تنشهای حرارتی ناشی از اکسیداسیون چرخه ای، ناشی از نفوذ اکسیژن به پوشش پیوندی و تشکیل لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت است و افزایش ضخامت لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت تشکیل شده، باعث ایجاد تنشهای عدم انطباقی در فصل مشترک پوشش پیوندی با لایه سرامیکی رویه می شود [18].

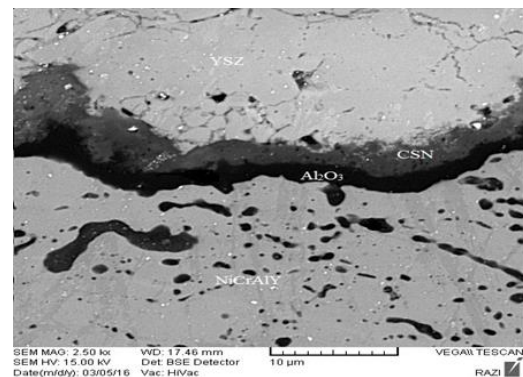
در ابتدا در پوشش های کامپوزیتی YS85 و YS70 افزودن Al_2O_3/YAG به YSZ لایه سرامیکی متراکمی را ایجاد می کند که باعث می شود ترکهای سطحی YSZ به طور جزئی توسط Al_2O_3/YAG پر شوند که در چرخه های اکسیدی، نفوذ اکسیژن به پوشش ترکیبی را کاهش می دهد [1]. پس افزایش وزن ناشی از چرخه های اکسیدی کاهش یافته و منجر به کاهش ضخامت لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت می شود. از طرفی در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS55 با افزایش بیشتر درصد Al_2O_3/YAG پوشش کامپوزیتی سد حرارتی تراکم بیشتری پیدا می کند، ولی اختلاف ضریب انبساط حرارتی لایه سرامیکی رویه با پوشش ترکیبی زیاد شده جدول (۲) که منجر به افزایش بیشتر تنشهای حرارتی شده و با افزایش تنشهای حرارتی، احتمال حضور تخلخل بیشتر شده که شیب تغییرات وزنی ناشی از چرخه های اکسیدی را نسبت به شیب تغییرات وزنی در پوشش های کامپوزیتی YS85 و YS70 پس از چرخه های اکسیدی بیشتر کرده و منجر به افزایش ضخامت لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت می شود.

در شکل (۹) توسط میکرو سکوپ الکترونی روبشی، لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در نمونه پوشش سد حرارتی YSZ معمولی نشان داده شده است که در برگرفته لایه اصلی Al_2O_3 و لایه شامل اکسید عناصر نیکل و کروم

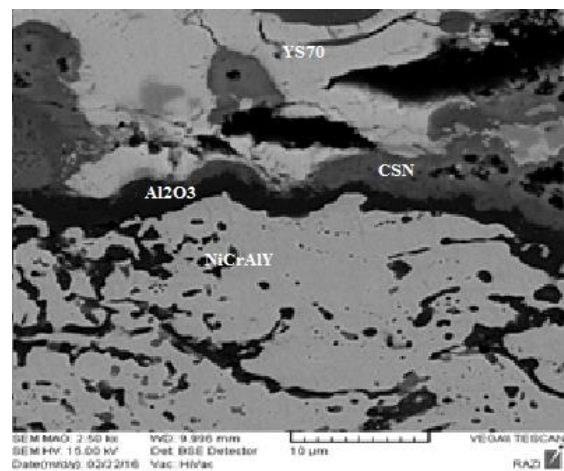
نتیجه گیری

۱. بررسی نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS85 و YS70 با پوشش دهی به روش پاشش پلاسما پس از اکسیداسیون چرخه ای نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی Al_2O_3/YAG شیب نمودار از ۰,۰۱۹ به ۰,۰۱۲۴ کاهش یافته و بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط نرم افزار تحلیل عکس کلمکس کاهش ضخامت لایه اکسیدی در پوشش YS70 (۳/۲ میکرومتر) را نسبت به ضخامت این لایه در پوشش سد حرارتی YSZ (۴/۸ میکرومتر) نشان می دهد. لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش سد حرارتی کامپوزیتی YS70 شامل لایه اصلی Al_2O_3 است، در حالی که لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش سد حرارتی YSZ شامل لایه های Al_2O_3 و CSN است که با ضخامت یکنواخت بر روی هم قرار گرفته اند.

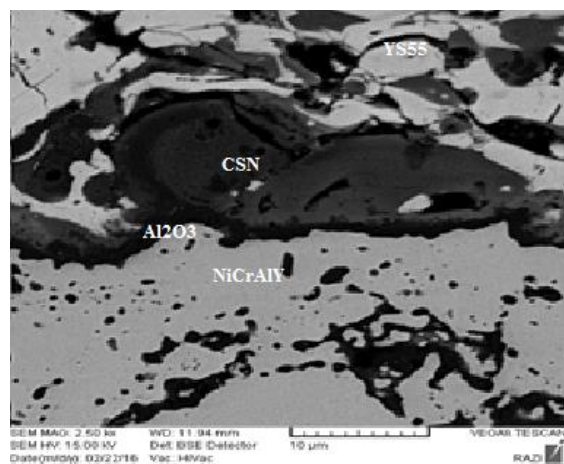
۲. بررسی نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS55 با پوشش دهی به روش پاشش پلاسما پس از اکسیداسیون چرخه ای نشان می دهد که با افزایش بیشتر در صد وزنی Al_2O_3/YAG شیب این نمودار نسبت به شیب نمونه های پوشش کامپوزیتی YS85 و YS70 افزایش یافته (۰,۰۱۸۱) و بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط نرم افزار تحلیل عکس کلمکس نشان می دهد که ضخامت لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش کامپوزیتی YS55 (۴/۴ میکرومتر) تقریباً برابر ضخامت این لایه در پوشش YSZ است و لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش YS55 شامل لایه Al_2O_3 و CSN با ضخامت بیشتر است که بر روی Al_2O_3 تشکیل شده است.



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش YSZ معمولی



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش سد حرارتی YS70



شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت در پوشش سد حرارتی YS55

مراجع

1. Zhu C., Javed A., Li P., Yang F., Liang G.Y., Xiao P., "A study of the Microstructure and Oxidation Behavior of Alumina/Yttria-Stabilized Zirconia (Al_2O_3 -YSZ) Thermal Barrier Coating", *Journal of Surface and Coating Technology*, Vol. 212, pp.214-222, (2012) .
2. Schlichting K.W., Padture N.P., Jordan E.H., Gell M., "Failure Modes in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating", *Material Science and Engineering*, Vol. 342, No.1-2, pp.120-130, (2003).
3. Chen X., Zhao Y., Gu L., Zou B., Wang Y., Cao, X., "Hot Corrosion Behavior of Plasma Sprayed YSZ/LaMgAl₁₁O₁₉ Composite Coatings in Molten Sulfate –Vanadate Salt", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 2335-2343, (2011).
4. Ren C., He Y.D., Wang D.R., "Cyclic Oxidation Behavior and Thermal Barrier Effect of YSZ-(Al_2O_3 /YAG) Double Layer TBC Prepared by the Composite Sol-gel Method", *Surface and Coating Technology*, Vol. 206, pp.1461-1468, (2011).
5. Karaoglanli A., "Study of the Microstructure and Oxidation Behavior of YSZ and YSZ/ Al_2O_3 TBCS with HVOF Bond Coating", *Original Scientific Article*, Vol. 26, pp.46-61, (2012) .
6. Lau H., "Influence of Yttria on the Cyclic Life Time of YSZ TBC Deposited on EB-PVD NiCoCrAlY Bond Coats and its Contribution to a Modified TBC Adhesion Mechanism", *Surface and Coating Technology Journal*, Vol. 235, pp.121-1266, (2013) .
7. Su Y.j., Trice R.W., Faber K.T., "Thermal Conductivity, Phase Stability and Oxidation Resistance of YAG/YSZ Thermal Barrier Coating", *Oxidation of Metals*, Vol. 61, No. 3, pp.253-271, (2004).
8. Sniezewski J., "Sol-gel Thermal Barrier Coatings: Optimization of the Manufacturing Route and Durability under Cyclic Oxidation", *Surface and Coating Technology*, Vol. 205, No. 5, pp.1256-1261, (2010).
9. Ren C., Yedong He., Wang D., "High Temperature Cyclic Oxidation of Al_2O_3 -YAG Composite Coating Prepared by EPD and Microwave Sintering", *Journal Of Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 15, pp. 5739-5745, (2012) .
10. Ren C., He Y.D., Wang D.R., "Preparation and Characteristics of Three Layer YSZ-(YSZ/ Al_2O_3)-YSZ TBCs", *Journal of Applied Surface Science*, Vol. 257, No15, pp. 6837-6842, (2011).
11. Keyvani A., Saremi M., Heydarzadeh Sohi M., "Oxidation resistance of YSZ-Alumina Composition Compared to Normal YSZ TBC Coating", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 8370-8377, (2011).
12. Lach R., Haberko K., Bucko M.M., Szumera M., Grabowski G., "Ceramic Matrix Composites in the Alumina/5-30 vol% YAG System", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 31, No. 10, pp.1889-1895, (2011).
13. Yao J., He Y., Wang D., Lin J., "High Temperature Oxidation Resistance of (Al_2O_3 - Y_2O_3)/ Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2) laminated Coating on 8Nb-TiAl Alloy Prepared by a Novel Spray Pyrolysis", *Corrosion Science*, Vol. 80, pp.19-27, (2014).
14. Hassanzadeh S.A., Taheri E., Sarpoolaky H., "Synthesis of an Alumina–YAG Nano Powder via Sol–Gel

- Method”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 456, pp. 282-285, (2008).
۱۵. صائمی ح. "بررسی تاثیر لایه میانی Al_2O_3/YAG بر مقاومت اکسیداسیون پوشش های سد حرارتی YSZ", پایان نامه کارشناسی ارشد, دانشکده مهندسی مواد, دانشگاه علم و صنعت ایران, (۱۳۹۴).
۱۶. حسن زاده تبریزی ع. "سنتز و بررسی ریز ساختار نانو کامپوزیت Al_2O_3/YAG ", پایان نامه کارشناسی ارشد, دانشکده مهندسی مواد, دانشگاه تربیت مدرس, (۱۳۸۶).
17. Pin L., Vidal V., Blas F., Ansart F., “Optimized Sol-Gel Thermal Barrier Coating for Long Term Cyclic Oxidation Life”, *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 33, No. 4, pp. 961-974, (2014).
18. Lach R., Haberko K., Bucko M., “Synthesis of Alumina/YAG 20% Volume Composite by Co-Precipitation”, *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 5, pp.187-191, (2011).

بازیابی روی از غبار کوره‌ی قوس الکتریکی به کمک کربن و فروسیلیسیم*

سید محسن موسوی نژاد^(۱)احمد ضابط^(۲)

چکیده

در این تحقیق، یک فرایند دو مرحله‌ای برای بازیابی روی از غبار کوره‌ی قوس الکتریکی به کمک کربن و فروسیلیسیم ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که جایگزینی کربن با مقدار کافی از سیلیسیم باعث تشکیل سرباره مذاب شده و نرخ احیاء را تا سه برابر افزایش داده است. نتایج همچنین نشان می‌دهد دمای موضعی نمونه‌ها در اثر انجام واکنش‌های گرمای سیلیکوترمی تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. نتیجه‌گیری می‌شود فاز مذاب سرباره سیستمیک فرایند احیاء را از دو طریق افزایش می‌دهد. اول از طریق انحلال جزئی کربن که منجر به انجام واکنش‌های احیاء به صورت همگن در یک فاز می‌گردد. دوم با فراهم نمودن فصل مشترک گسترده بین اکسیدهای فلزی و مواد احیاءکننده.

واژه‌های کلیدی غبار کوره‌ی قوس الکتریکی، بازیابی روی، احیای کربوترمی، فروسیلیسیم، سرباره.

Zinc Recovery from Electric Arc Furnace Dust Using Carbon and Ferrosilicon

S. M. Moosavi Nezhad

A. Zabet

Abstract

In this research, a two-step process for recovery of zinc from electric arc furnace dust using carbon and ferrosilicon has been introduced. Results show that substitution of carbon by sufficient amounts of silicon leads to the formation of liquid slag and improves the rate of reduction up to three times. Results also show that local temperature of samples increases up to 1100 °C as a result of exothermic silicothermic reduction reactions. It was concluded that the molten slag phase improves the kinetics of the process by two ways. First by partial dissolution of carbon which leads to the occurring reduction reactions homogeneously in the liquid phase. Second by providing extensive interfacial area between the metal oxides and reductants.

Keywords Electric Arc Furnace Dust, Zinc recovery, Carbothermic reduction, Ferrosilicon, Slag.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۷/۲۵ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۶/۷/۲۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استادیار مجتمع آموزش عالی گناباد.

(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد.

مقدمه

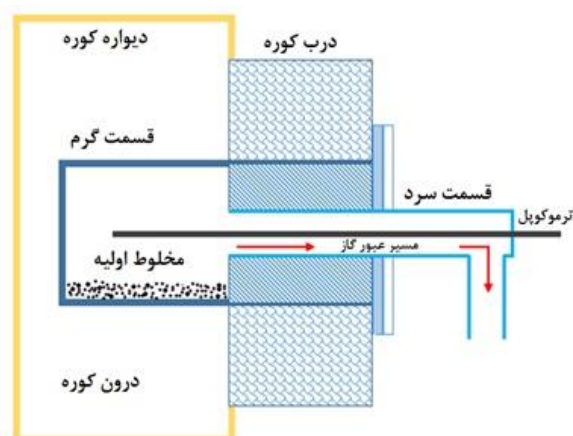
غبار کوره قوس الکتریکی یکی از مهمترین محصولات جانبی صنعت فولادسازی محسوب می‌شود که تولید آن به بیش از ۶ میلیون تن در سال می‌رسد [1-3]. محتوای بالای روی موجود در غبار آن را به عنوان یکی از منابع ثانویه روی در دنیا مطرح کرده است. این مساله ناشی از این حقیقت است که در دهه‌های اخیر، مصرف روی افزایش یافته و به دلیل کاهش منابع دسته اول روی، استفاده از منابع ثانویه همچون غبار کوره‌های فولادسازی، باتری‌های کربن-روی و غبار کوره‌های ذوب برنج افزایش یافته است. زمانی که قراضه-های گالوانیزه در کوره‌ی قوس الکتریکی استفاده می‌شوند تقریباً تمامی روی موجود در قراضه در غبار جمع می‌گردد و علت آن نیز پایداری کم روی در فولاد مذاب و سرباره است [4].

روی موجود در غبار عمدتاً در دو شکل اکسید روی و فریت روی ($ZnFe_2O_4$) ظاهر می‌شود. روش‌های صنعتی بازیابی روی از غبار عموماً در دو دسته روش‌های هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی طبقه‌بندی می‌شوند [4]. مبنای روش‌های هیدرومتالورژی انحلال روی موجود در غبار در محلول‌های اسیدی یا بازی همچون HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $NaOH$ و در نهایت استخراج روی از محلول به روش الکترولیز است [4]. در روش‌های پیرومتالورژی اکسید روی بوسیله یک عامل احیاء کننده (عمدتاً زغال)، در دماهای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد احیا شده و روی به شکل اکسید روی و یا روی فلزی بدست می‌آید. در حال حاضر روش‌های هیدرومتالورژی به دلیل انحلال پذیری بسیار اندک فریت روی در محلول‌های اسیدی و بازی، از کاربرد کمتری در صنعت برخوردار است و بیش از ۹۵٪ روی به روش‌های حرارتی از غبار استحصال می‌گردد [4].

بخش زیادی از هزینه های بازیابی روی در روش‌های پیرومتالورژی مربوط به تامین انرژی لازم برای انجام واکنش-های احیاء در دماهای بالاست [5]. کاهش دما و زمان یک چرخه‌ی کامل از فرایند بازیابی روی در روش‌های حرارتی، می‌تواند تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی کاهش هزینه‌های تولید

و مقرون به صرفه‌تر شدن آن‌ها نماید. اخیراً گرابدا و همکارانش [6] از نوعی از مواد Brominated Flame Retardant (BFR) که از دورریزهای صنایع الکترونیک محسوب می‌شود به عنوان ماده احیاء کننده غبار استفاده کرده‌اند. این ماده در دماهای پایین به راحتی تجزیه شده و در اثر واکنش با روی آن را به شکل $ZnBr_2$ به فاز گازی منتقل نماید. آن‌ها توانستند به بازیابی ۸۵٪ روی در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد نایل شوند. استفاده از ماده خطرناک BFR به مقدار بسیار بالا (سه برابر وزن غبار) و همچنین تولید حجم بالایی از گازهای سمی در حین بازیابی روی، استفاده از این فرایند را در صنعت غیرممکن می‌سازد. راه‌حلی دیگر استفاده از فروسیلیسیم به عنوان عامل احیاء کننده‌ی ثانویه در کنار کربن است. در سالهای اخیر در تعدادی از تحقیقات امکان استفاده از فروسیلیسیم در مجاورت کربن به منظور افزایش سینتیک احیای کنسانتره‌های فلزی، بررسی شده است [7-10]. در تمامی این تحقیقات به تاثیر مثبت افزایش فروسیلیسیم بر افزایش سرعت و راندمان فرایند احیاء اشاره شده است و دو دلیل اصلی برای آن ذکر شده است. اول این‌که سیلیسیم خود به عنوان یک عامل احیاء کننده در کنار کربن عمل می‌کند و دوم این‌که واکنش‌های گرمای سیلیکوترمی بخشی از گرمای مورد نیاز برای احیای کربوترمی را فراهم می‌کنند. این مساله هم از نظر سینتیکی و هم از نظر ترمودینامیکی باعث بهبود احیای کربوترمی می‌گردد. از طرفی سیلیسیم باعث تشکیل فاز SiO_2 شده که در مجاورت اکسیدهای دیگر موجود در غبار، شرایط لازم برای تشکیل فاز سرباره با نقطه-ی ذوب پایین‌تر را فراهم آورده و از این طریق نیز می‌تواند باعث افزایش سینتیک احیای اکسید روی گردد. بر اساس آنچه توسط مین و همکارانش [11] بیان شده است، سرباره باعث ایجاد فصل مشترک گسترده میان اکسیدهای فلزی و عوامل احیاء می‌گردد و لذا نقش تعیین کننده‌ای بر احیاء می‌گذارد. در مقاله قبلی به بررسی ترمودینامیکی بازیابی غبار در مجاورت کربن و سیلیسیم پرداخته و نشان دادیم استفاده از سیلیسیم شرایط لازم برای تشکیل فاز سرباره در دمای ۹۵۰-۱۰۵۰ درجه سانتیگراد را ایجاد می‌نماید [12]. در این

برای انجام آزمایشات استفاده گردید. شماتیک این محفظه در شکل (۱) نشان داده شده است. این قطعه از دو بخش مجزا یکی برای تبخیر روی (منطقه گرم) و دیگری بر انتقال آن به خارج از محفظه اصلی واکنشها و چگالش روی (منطقه سرد) تشکیل شده است. در هر آزمایش ۲ گرم از غبار پیش- عملیات به همراه مقادیر متفاوتی از کربن و فروسیلیسیم به خوبی مخلوط شده و در قسمت گرم بوته قرار می‌گیرد. سپس دو بخش محفظه واکنش به همدیگرا اتصال می‌یابد. پس از رسیدن کوره به دمای مورد نظر محفظه واکنش از سوراخی که درون درب کوره تعبیه شده است به داخل کوره هدایت می‌گردد. یک ترموکوپل میله‌ای نیز از سوراخی که در انتهای منطقه سرد قرار دارد وارد کوره شده تا امکان اندازه‌گیری دقیق دمای نمونه در حین حرارت دهی را فراهم آورد. لحظه ورود محفظه فولادی به درون کوره، زمان شروع آزمایشات محسوب شده است. پس از اتمام زمان آزمایش، بوته از داخل کوره خارج شده و به آرامی تا دمای محیط سرد می‌گردد. سپس دو بخش از محفظه واکنش از همدیگر جدا شده و جامد باقی مانده از بوته خارج می‌گردد تا ترکیب شیمیایی آن تعیین گردد.



شکل ۱ محفظه واکنش استوانه‌ای فولادی برای مرحله‌ی بازیابی روی

مقاله تلاش بر آنست تا تاثیر افزایش فروسیلیسیم بر سینتیک فرایند از طریق تست‌های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گیرد. به منظور جلوگیری از ورود برخی ناخالصی‌ها و ترکیبات فرار همچون کلرید سدیم و پتاسیم در محصول نهایی یک مرحله پیش‌گرمایش در دمای ۸۷۵ درجه سانتیگراد نیز بر روی غبار انجام شده است.

روش تحقیق و مواد

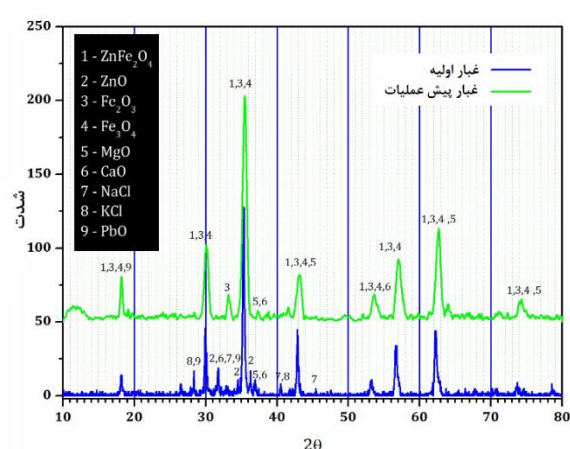
غبار اولیه مورد استفاده در آزمایشات، غبار کوره‌ی قوس الکتریکی مجتمع فولاد اسفراین بوده است. این غبار به منظور تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی این ماده توسط دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. همچنین درصد ورنی کلر و کربن به ترتیب به روش‌های کروماتوگرافی گازی و جذب مادون قرمز احتراقی تعیین گردید. به منظور آشنایی دقیق‌تر با غبار اولیه، تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی و همچنین توزیع اندازه ذرات و الگوی اشعه ایکس مربوط به غبار اولیه تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد احیاءکننده مورد استفاده، پودر گرافیت (کربن) و فروسیلیسیم بوده است. پودر گرافیت با خلوص ۹۹/۸۵٪ بوده است و ۹۵٪ از ذرات آن دارای قطری کمتر از ۳۰ میکرومتر بوده‌اند. پودر فروسیلیسیم مورد استفاده حاوی ۷۵٪ سیلیسیم و ۲۴٪ آهن، ۰/۹٪ آلومینیم و ۰/۱٪ کربن بوده است. اندازه ذرات فروسیلیسیم مورد استفاده کمتر از ۵۳ میکرومتر بوده است.

در مرحله پیش‌گرمایش ۱۰۰ گرم از غبار اولیه در یک بوته آلومینا قرار داده شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۷۵ درجه سانتیگراد در کوره‌ی مافل الکتریکی حرارت دهی گردید. پس از پایان فرایند حرارت دهی کوره خاموش شده و نمونه در کوره سرد گردید. در نهایت جامد باقی مانده (با عنوان غبار پیش‌عملیات) از بوته خارج شده و برای انجام مرحله اصلی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

در مرحله بازیابی روی از یک محفظه واکنش استوانه‌ای

دارد و دیگر فازهای کلریدی همچون کلرید روی و آهن مشاهده نشده‌اند. کلرید روی فرار بوده و می‌تواند در فرایند پیش‌عملیات از غبار خارج شده و باعث تلفات روی گردد. بر اساس برخی تحقیقات، احتمال جایگزینی جزئی برخی از کاتیون‌های فلزی با آهن در ترکیب‌های مگنتیتی و هماتیتی وجود دارد اما به دلیل هم‌پوشانی زیاد میان قله‌های این فازها با فاز مگنتیت امکان اظهار نظر قطعی در مورد وجود یا عدم وجود آن‌ها نیست [13].



شکل ۲ الگوس اشعه‌ی ایکس غبار اولیه و غبار پیش‌عملیات

ترکیب شیمیایی غبار اولیه در جدول (۱) آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود آهن و روی بخش اصلی غبار را به خود اختصاص داده‌اند. وجود ۲/۱٪ کربن در غبار نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. وجود کربن در غبار اولیه می‌تواند در فرایند پیش‌عملیات باعث احیای اکسید روی و اتلاف آن گردد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی غبار اولیه (غبار مجتمع فولاد اسفراین)

عنصر	آهن	اکسیژن	روی	کلسیم	سرب	پتاسیم	سیلیسیم
درصد وزنی	۳۰/۰۰	۲۴/۷	۱۹/۰۲	۴/۵	۰/۹۹	۲/۸	۰/۱۶
عنصر	سدیم	منیزیم	آلومینیم	کروم	کلر	کربن	کادمیوم
درصد وزنی	۳/۳۸	۴/۹۹	۰/۵۳	۰/۳۴	۶/۴۵	۱/۲	۰/۰۴

برای هر نمونه، درصد بازیابی روی و یا حذف ترکیبات فرار (η) بر اساس رابطه زیر محاسبه شده است:

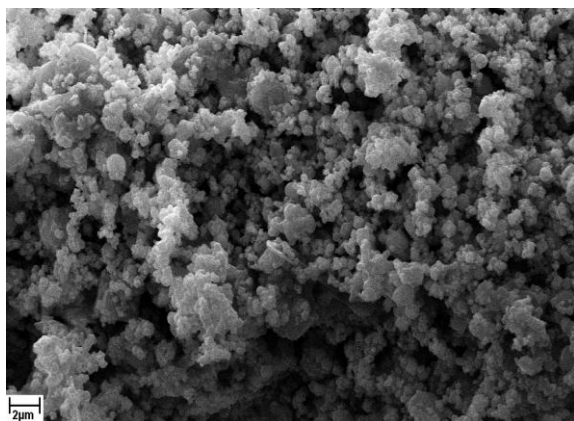
$$\eta_E(\text{wt}\%) = \frac{Wt_i^E \cdot M_i^T - Wt_f^E \cdot M_f^T}{Wt_i^E \cdot M_i^T} * 100 \quad (۱)$$

که در این رابطه Wt_i^E و Wt_f^E به ترتیب درصد وزنی عنصر E قبل و بعد از فرایند حرارتی و همچنین M_i^T و M_f^T وزن کامل فاز جامد اولیه و نهایی است. قابل ذکر است در آزمایش‌هایی که تنها از کربن به عنوان عامل احیاءکننده استفاده شده است، مخلوط غبار پیش‌عملیات و ۱۵٪ کربن به کار رفته است. همچنین در آزمایش‌هایی که در حضور کربن و سیلیسیم انجام شده است، از مخلوط غبار پیش‌عملیات همراه با ۱۰٪ کربن و ۷/۵٪ سیلیسیم استفاده شده است.

محاسبات ترمودینامیکی به کمک نرم افزار FactSage و در ماژول نرم افزاری Equilib انجام شده است. در این ماژول، ترکیب شیمیایی مواد اولیه و مقدار آن‌ها به عنوان ورودی داده می‌شود. سپس نرم افزار در دما و فشار مورد نظر فازهای پایدار را در لحظه‌ی تعادل تعیین می‌نماید. مبنای تعادل رسیدن به کمترین انرژی آزاد می‌باشد.

نتایج و بحث

شکل (۲) الگوی اشعه ایکس غبار اولیه را نشان می‌دهد. بر اساس این الگو، بخش عمده‌ی غبار را ترکیباتی همچون فریت روی، هماتیت و مگنتیت تشکیل می‌دهند. در کنار این ترکیبات، اکسیدهای روی، کلسیم و منیزیم به همراه مواد فراری همچون هالیدهای قلیایی و اکسید سرب قابل مشاهده هستند. کلر به صورت کلرید سدیم و پتاسیم وجود



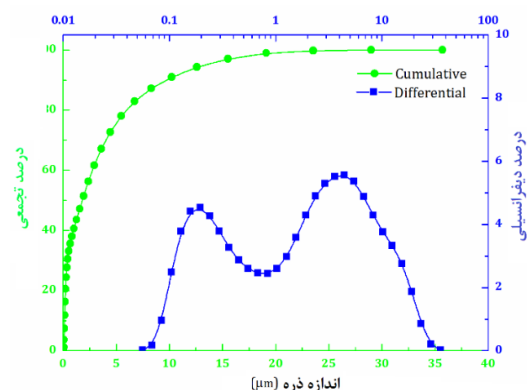
شکل ۴ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از غبار اولیه

جدول (۲) ترکیب شیمیایی غبار پیش‌عملیات را گزارش کرده است. همانطور که مشاهده می‌شود درصد قابل توجهی از عناصر کلر، سدیم، پتاسیم و سرب از غبار خارج شده‌اند شکل (۲) نیز الگوی اشعه ایکس مربوط به غبار پیش-عملیات را کنار الگوی غبار اولیه نشان می‌دهد. قله‌های مربوط به ترکیبات کلرید سدیم و پتاسیم و همچنین اکسید روی به کلی ناپدید شده است. این موضوع نشان دهنده موفقیت آمیز بودن فرایند پیش‌عملیات در حذف ترکیبات فرار است. بر مبنای جدول (۲)، درصد جدایش برای عناصر پتاسیم، سرب و سدیم به ترتیب ۹۸٪، ۹۴٪ و ۸۸٪ به دست می‌آید. این ترکیبات به دلیل فشار بخار بالایی که در مقایسه با اکسیدهای پایدار موجود در غبار دارند در دماهای نسبتاً پایین تبخیر شده و از غبار خارج می‌گردند. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد تشکیل ترکیبات پایدار از سدیم همچون NaAlO_2 , Na_2CrO_4 , $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ در دماهای بالا دلیل اصلی پایین‌تر بودن میزان جدایش سدیم نسبت به سرب و پتاسیم بوده است.

ترکیب عنصری غبار پیش‌عملیات نشان می‌دهد حذف ترکیبات فرار از غبار باعث افزایش درصد وزنی دیگر عناصر شده است. به عنوان مثال درصد روی از ۱۹/۰۲٪ به ۲۱/۴۵٪ افزایش یافته است. همچنین نتایج حاکی از آن است که میزان اتلاف روی در فرایند پیش‌گرمایش کم‌تر از ۱٪ بوده است.

توزیع اندازه ذرات غبار اولیه در شکل (۳) به نمایش درآمده است. قطر متوسط ذرات ۱/۴ میکرومتر است و ۹۰٪ ذرات کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر هستند. توزیع دو قله‌ای نشان دهنده وجود دو سری از ذرات با ابعاد ریز و درشت می‌باشد. ذرات بزرگ در اثر تف‌جوشی میان ذرات ریز، درون کوره و یا در قسمت‌های داغ فیلتر به وجود می‌آیند [14-15]. لی و سانگ [15] توزیع دو قله‌ای مشابهی را برای غبار کوره ی قوس الکتریکی مورد بررسی‌شان گزارش کرده‌اند. شکل (۳) نشان می‌دهد قله‌های دوگانه برای غبار اولیه، در مقادیر ۰/۲ و ۵ میکرومتر هستند و حدود ۴۰٪ ذرات کوچک‌تر از ۱ میکرومتر می‌باشند. شکل (۴) تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از غبار اولیه را نشان می‌دهد. وجود ذرات بسیار ریز (کم‌تر از یک میکرون) و همچنین آگلومرهایی از ذرات به هم چسبیده در این شکل نیز قابل مشاهده است. هر چند اغلب ذرات غبار، کروی شکل و یا با گوشه‌های گرد هستند اما ذرات چند وجهی نیز مشاهده می‌شوند.

مرحله‌ی پیش‌گرمایش به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۷۵ درجه سانتیگراد بر روی غبار اولیه انجام شد. بررسی‌های ترمودینامیکی و آزمایشات نشان می‌دهد حرارت دهی در دماهای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد باعث اتلاف بیش از ۱٪ روی موجود در غبار می‌شود. آزمایشات همچنین نشان می‌دهد در زمان‌های کمتر از ۴ ساعت، کمتر از ۸۰٪ از ترکیبات فرار از غبار خارج شده‌اند. لذا دمای ۸۷۵ درجه سانتیگراد و زمان ۴ ساعت برای پیش‌عملیات انتخاب گردید.



شکل ۳ توزیع اندازه‌ی ذرات غبار اولیه

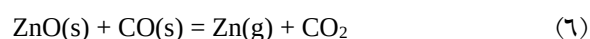
جدول ۲ ترکیب شیمیایی غبار پیش عملیات

عنصر	آهن	اکسیژن	روی	منیزیم	کلسیم	سرب	سدیم
درصد وزنی	۳۴/۰۰	۲۹/۵	۲۱/۴۵	۵/۵۵	۵/۰۰	۰/۰۶	۰/۴۰
عنصر	آلومینیم	کروم	کلر	کربن	کادمیوم	سیلیسیم	پتاسیم
درصد وزنی	۰/۵۹	۰/۳۸	۰/۶۰	۲/۲۲	۰/۰۱	۰/۱۶	۰/۰۵

عنوان مثال درحالی‌که برای دستیابی به بازیابی ۹۵٪ روی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نیاز به ۱۳٪ کربن است با افزایش ۶٪ سیلیسیم، همان مقدار بازیابی با ۹٪ کربن حاصل می‌شود. قابل ذکر است که مصرف بیش‌تر سیلیسیم در مقایسه با کربن، ناشی از جرم مولی بالاتر سیلیسیم نسبت به کربن (۲۸ گرم نسبت به ۱۲ گرم) است.

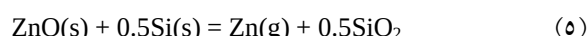
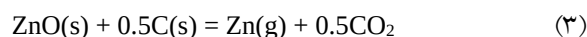
میزان بازیابی روی در نمونه‌هایی که از مخلوط غبار پیش‌عملیات با ۱۵٪ وزنی کربن به دست آمده است در شکل (۶) قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد افزایش دما و زمان، باعث افزایش بازیابی روی شده است. بیشترین میزان بازیابی در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد و به مقدار ۶۲٪ حاصل شده است. بر اساس محاسبات ترمودینامیکی، نمونه‌های حاوی ۱۵٪ کربن در بازه‌ی دمایی ۹۵۰-۱۰۵۰ درجه سانتیگراد بازیابی ۱۰۰٪ را از خود نشان می‌دهند. اختلاف میان مقادیر محاسبه شده و مقادیر تجربی نشان می‌دهد برای رسیدن به مقادیر بالاتری از بازیابی روی نیازمند به زمان‌های بیشتر حرارت‌دهی هستیم.

بسیاری از محققین معتقدند احیای روی از غبار بیش‌تر از آنکه بر مبنای واکنش جامد-جامد میان اکسید روی و کربن انجام شود، بر مبنای واکنش جامد-گاز میان مونوکسید کربن و اکسید روی انجام می‌شود. رابطه (۶) این واکنش را نشان می‌دهد.



در این مقاله به منظور پیش‌بینی رفتار سینتیکی احیای غبار مورد استفاده از مدل هسته‌ی کوچک‌شونده استفاده شده است. این مدل قبلاً توسط کیم و همکارانش [16] برای پیش‌بینی رفتار سینتیکی احیای اکسید روی در مجاورت کربن به کار گرفته شده است و انطباق مناسبی با نتایج تجربی نشان

محاسبات ترمودینامیکی بازیابی روی از غبار اولیه در مجاورت کربن و سیلیسیم در مقاله قبل به طور مفصل تشریح شده است. بر اساس این محاسبات، میزان بازیابی روی در اثر افزایش دما و مقدار عوامل احیاء افزایش می‌یابد. احیای اکسید روی توسط کربن و سیلیسیم بر مبنای واکنش‌های (۵) - (۳) قابل انجام است:



اگر کربن بر اساس رابطه (۳) با اکسید روی واکنش دهد، یعنی به طور کامل به CO_2 تبدیل شود، به ازای احیای یک مول اکسید روی، ۶ گرم کربن مصرف خواهد شد. در صورتی که کربن بر اساس رابطه (۴) اکسید روی را احیاء نماید، به ازای هر یک مول اکسید روی ۱۲ گرم کربن مصرف خواهد شد. در واقع نسبت CO/CO_2 در سیستم مورد بررسی، مقدار کربن مورد نیاز برای احیای یک مول اکسید روی را تعیین می‌نماید. زمانی که سیلیسیم بر اساس رابطه (۵) اکسید روی را احیا می‌نماید، به ازای هر یک مول اکسید روی، ۱۴ گرم سیلیسیم مصرف خواهد شد. لذا وابسته به نسبت CO/CO_2 هر یک گرم کربن می‌تواند توسط ۲/۳۳-۱/۱۷ گرم سیلیسیم جایگزین شود. شکل (۵) کانتورهای بازیابی یکسان روی بر حسب مقادیر مختلف کربن و سیلیسیم در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را به نمایش گذاشته است. شیب این منحنی‌ها برای بازیابی‌های بیش‌تر از ۳۵٪ تقریباً ثابت بوده و معادل ۱/۵ می‌باشد. این بدان معناست که برای رسیدن به بازیابی یکسانی از روی، افزایش ۱/۵ گرم سیلیسیم، کاهش یک گرم کربن را جبران خواهد کرد. به

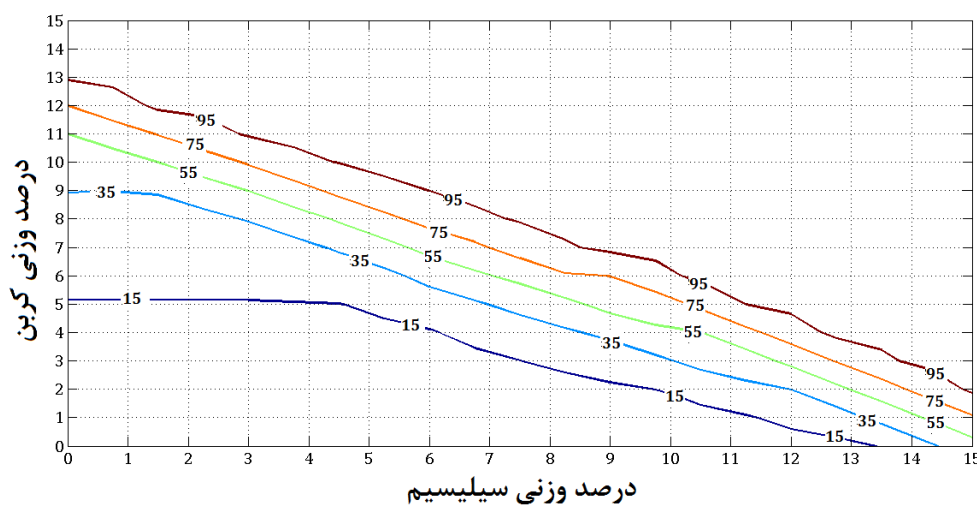
بر اساس مدل هسته‌ی کوچک شونده سه مقاومت اصلی، سرعت واکنش را تحت تاثیر خود قرار می‌دهند که شامل مقاومت نفوذی فیلم گازی، مقاومت نفوذی لایه‌ی خاکستر و مقاومت شیمیایی می‌باشند. روابط (۷-۹) ارتباط میان زمان واکنش و میزان پیشرفت واکنش برای سه مقاومت اصلی را نشان می‌دهند.

$$1 - (1-x)^{1/3} = k.t \quad \text{مقاومت شیمیایی} \quad (۷)$$

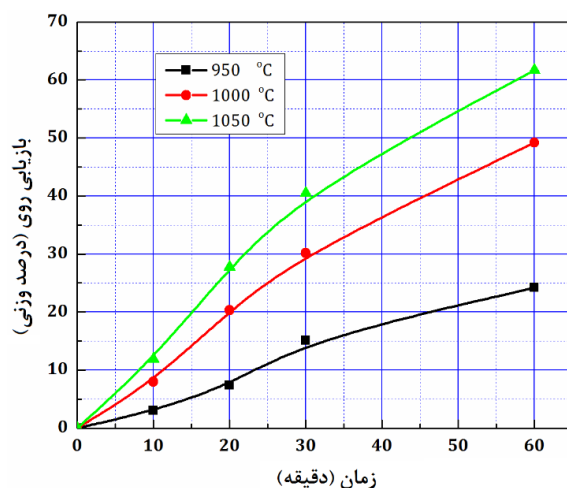
$$1 + 2x - 3(1-x)^{2/3} = k.t \quad \text{مقاومت لایه خاکستر} \quad (۸)$$

$$x = k.t \quad \text{مقاومت فیلم گازی} \quad (۹)$$

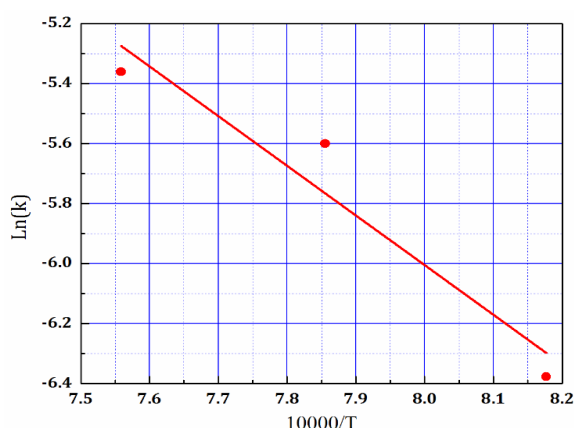
داده است. در این مدل که برای واکنش‌های ذره-سیال تعریف می‌شود، سطح خارجی ذره جامد در مجاورت گاز احیاء کننده، احیاء شده و هسته‌ای احیاء نشده باقی می‌ماند. این هسته با گذشت زمان و پیشرفت واکنش‌ها کوچک‌تر شده و در نهایت از بین می‌رود. در صورتی که محصولات ناشی از احیاء به صورت چگال و چسبنده باشند، در اثر احیاء به صورت لایه‌ای چسبنده (موسوم به لایه‌ی خاکستر) بر روی هسته واکنش نکرده تشکیل شده و مقاومتی را در برابر ورود و خروج گازهای احیاء کننده و محصولات گازی می‌نماید.



شکل ۵ کانتورهای بازیابی یکسان روی بر مبنای مقدار کربن و سیلیسیم (بر اساس نرم افزار FactSage)



شکل ۶ بازیابی روی بر حسب زمان برای نمونه‌های حاوی ۱۵٪ کربن

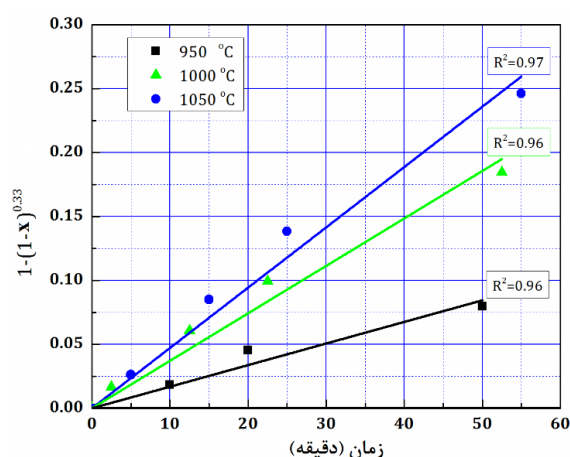


شکل ۸ تغییرات لگاریتم ثابت سرعت بر حسب معکوس دما

همانطور که قبلاً نیز گفته شد برای دستیابی به مقدار یکسانی از بازیابی روی لازم است تا هر یک گرم کربن با ۱/۵ گرم سیلیسیم جایگزین شود. به همین منظور در آزمایش‌هایی که از مخلوط کربن و سیلیسیم به عنوان عامل احیاء استفاده شده است، ترکیبی از ۱۰٪ کربن و ۷/۵٪ سیلیسیم استفاده شده است تا نتایج به دست آمده از این نمونه‌ها با نتایج مربوط به نمونه‌های حاوی ۱۵٪ کربن قابل قیاس باشند. مقادیر بازیابی روی بر حسب زمان در حضور مخلوط کربن و سیلیسیم در شکل (۹) به نمایش گذاشته شده است. به منظور سهولت در مقایسه نتایج مربوط به بازیابی روی در غیاب سیلیسیم نیز در این شکل آورده شده است. بر اساس شکل (۹) جایگزینی کربن با سیلیسیم باعث افزایش چشمگیر راندمان احیاء در دما و زمان ثابت شده است. به عنوان مثال میزان بازیابی روی پس از ۳۰ دقیقه حرارت دهی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد از ۳۰٪ وزنی در غیاب سیلیسیم به ۶۴٪ در حضور سیلیسیم افزایش یافته است. علاوه بر این، نرخ احیاء در حضور سیلیسیم تا سه برابر افزایش یافته است. به عنوان مثال مقدار بازیابی‌ای که پس از یک ساعت در غیاب سیلیسیم محقق شده است (۴۹٪)، در حضور سیلیسیم پس از ۲۰ دقیقه حاصل شده است.

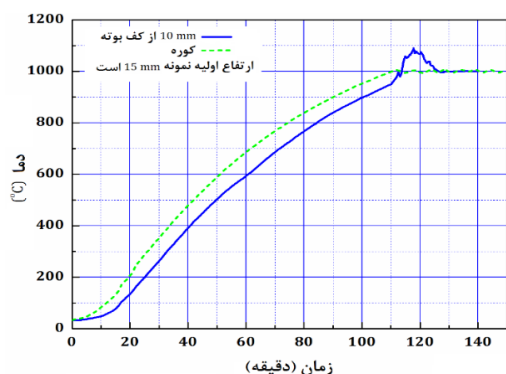
شیب منحنی بازیابی روی بر حسب زمان همچنین نشان می‌دهد که نرخ احیاء پس از ۳۰ دقیقه به طور محسوسی کاهش یافته است. پیش بینی می‌شود نرخ بالاتر احیاء در ۳۰ دقیقه ابتدایی حرارت دهی ناشی از تشکیل فاز مذاب سرباره باشد. مشاهدات عینی از جامد باقی مانده از نمونه‌های حاوی

در روابط فوق، x بخشی از روی است که احیاء شده است و k ثابت سرعت واکنش است. بر اساس نتایج مشاهده شده در شکل (۶)، بهترین انطباق میان نتایج برای رابطه (۷) حاصل شده است. شکل (۷) این مساله را به خوبی به نمایش گذاشته است. پارامتر R^2 (ضریب همبستگی) برای خطوط برازش شده در بازه ۰/۹۷ - ۰/۹۶ به دست آمده است که اعداد قابل قبولی به حساب می‌آیند. این موضوع صحت مدل پیشنهادی را تایید کرده و نشان می‌دهد فرایند بازیابی روی از غبار در مجاورت کربن، تحت کنترل واکنش شیمیایی است. شکل (۸) لگاریتم طبیعی ثابت سرعت بر حسب معکوس دما را نشان داده است. بر اساس داده‌های این نمودار مقدار انرژی فعال-سازی معادل ۱۳۸ کیلوژول بر مول به دست می‌آید. نتایج تحقیقات دیگر محققین نیز نشان می‌دهد واکنش احیای روی توسط کربن تحت کنترل واکنش شیمیایی است [17-24]. مقادیر انرژی فعال‌سازی در این تحقیقات در گستره‌ی وسیعی از ۳۸ تا ۳۵۶ کیلوژول بر مول قرار دارند. تحقیقی که توسط شیخ‌شباب بافقی و همکارانش [19] در سال ۲۰۱۳ انجام شده است از نظر مواد اولیه (غبار و گرافیت) بیش‌ترین نزدیکی را به پژوهش حاضر دارد که بر اساس آن انرژی فعال‌سازی برای گندله‌های مخلوط غبار و گرافیت ۱۰۳ کیلوژول بر مول گزارش شده است.



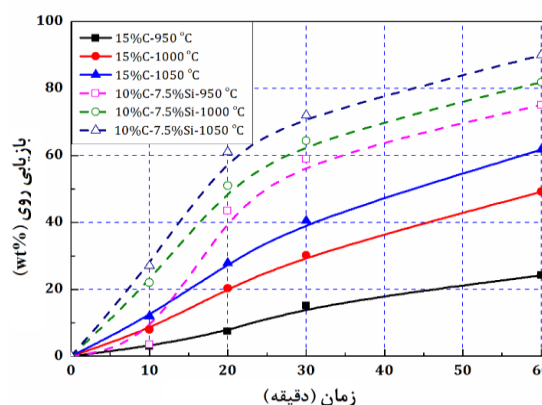
شکل ۷ تغییرات تابع $1-(1-x)^{1/3}$ بر حسب زمان

فروسیلیسیم مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱۱) منحنی تغییرات دمایی داخل نمونه در ارتفاع ۱۰ میلی متری از کف بوتی آلومینایی را نشان می دهد. زمانی که دمای نمونه به حدود ۹۵۰ درجه سانتیگراد می رسد، دما با سرعت بیشتری شروع به افزایش می کند. پس از گذشت چند دقیقه دمای نمونه به دمای پیشینه خود که در حدود ۱۰۹۰ درجه سانتیگراد است می رسد و پس از چند دقیقه نوسان دمایی در محدوده دمایی ۱۰۹۰-۱۰۶۰ درجه سانتیگراد مجدداً کاهش یافته و در نهایت در دمای کوره ثابت می ماند. محاسبات ترمودینامیکی توسط نرم افزار FactSage نشان می دهد دمای آدیاباتیک برای سیستم مورد بررسی معادل ۱۳۰۵ درجه سانتیگراد است. لذا احتمال افزایش موضعی دما به مقادیر بیشتر از مقادیر ثبت شده نیز وجود دارد. هو و همکارانش [8] در تحقیق خود که به بررسی احیای کربوترمی کنسانتره-های تیتانومگنتیت در مجاورت فروسیلیسیم پرداخته اند، افزایش دمای موضعی نمونه در اثر انجام واکنش های گرمازا با سیلیسیم را پیش بینی نموده اند. هر چند این محققین شواهدی تجربی برای این ادعای خود ارائه نموده اند. بر اساس مشاهدات این محققین، واکنش های احیای کربوترمی و سیلیکوترمی در دماهای کم تر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و به طور هم زمان انجام می شود و گرمای تولید شده توسط واکنش های سیلیکوترمی باعث افزایش احیای کربوترمی می گردد. زامبران و همکارانش [7] نیز نشان دادند که افزایش ۲٪ فروسیلیسیم به کنسانتره های کرومیت در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد، ۹٪ از انرژی لازم برای واکنش های احیاء توسط کربن را جبران می نماید.

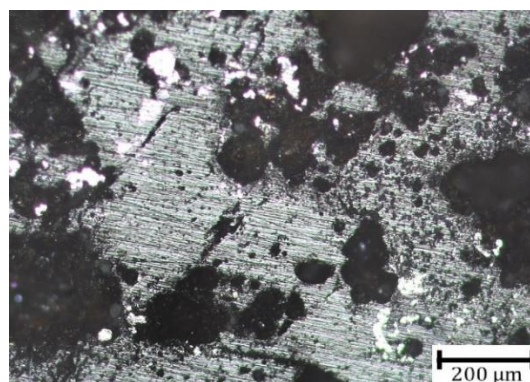


شکل ۱۱ منحنی دما-زمان برای نقطه ای از نمونه در ارتفاع ۱۰ میلی متری از کف بوتی آلومینایی

سیلیسیم پس از یک ساعت حرارت دهی، تشکیل فاز سرباره را تایید می نماید. شکل (۱۰)، تصویر میکروسکپ نوری از جامد باقی مانده (پس از پولیش)، برای نمونه حرارت دهی شده به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و در حضور سیلیسیم را نشان می دهد. مناطق روشن، مربوط به فاز فلزی و مناطق تیره مربوط به حفرات محبوس در سرباره است. این حفرات یا در اثر کنده شدن ذرات غبار محبوس شده در سرباره در هنگام پولیش و یا در اثر محبوس شدن حباب های گازی در سرباره در حین انجماد، به وجود آمده اند. فاز فلزی عمدتاً فاز سرباره را شامل می شود و بخشی از آن نیز مربوط به آهن فلزی تولید شده در اثر احیاء است.



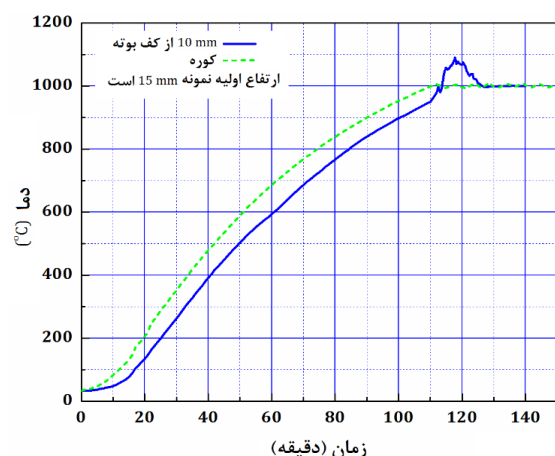
شکل ۹ بازیابی روی بر حسب زمان برای نمونه های حاوی ۱۰٪ کربن و ۷/۵٪ سیلیسیم



شکل ۱۰ تصویر متالوگرافی از سرباره منجمد شده پس از حرارت دهی به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد

با توجه به گرمازا بودن واکنش های سیلیکوترمی اکسیدهای آهن، دمای داخلی مخلوط غبار، کربن و

فصل مشترک گسترده میان اکسید روی و عوامل احیاء شده است. در حضور سرباره‌ی مذاب، واکنش (۶) یک واکنش سیال-سیال (مایع-گاز) است و لذا می‌تواند سرعت بالاتری نسبت به واکنش جامد-سیال (ذره-گاز) داشته باشد.



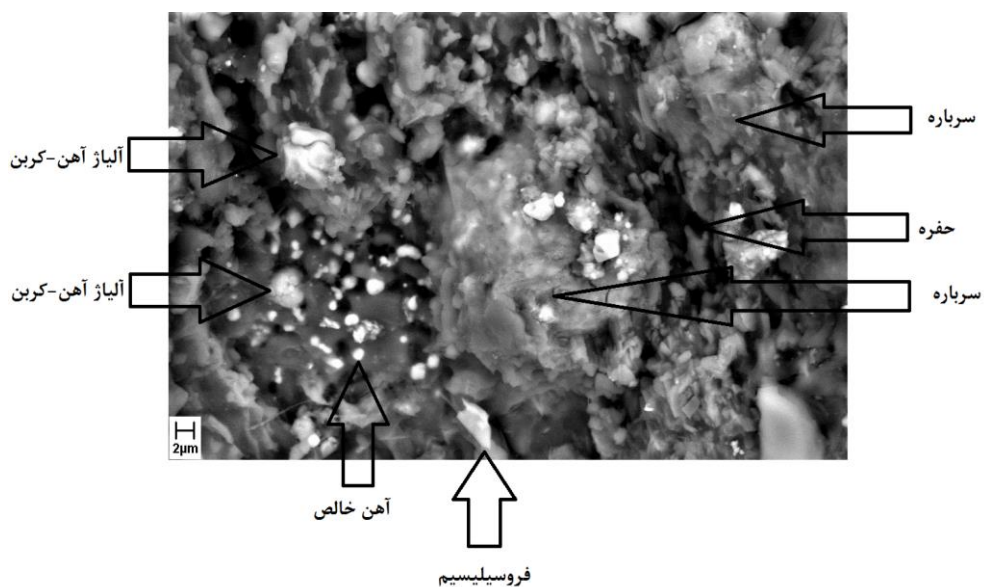
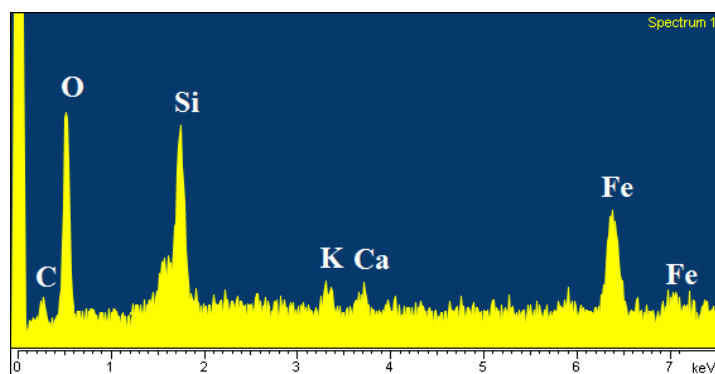
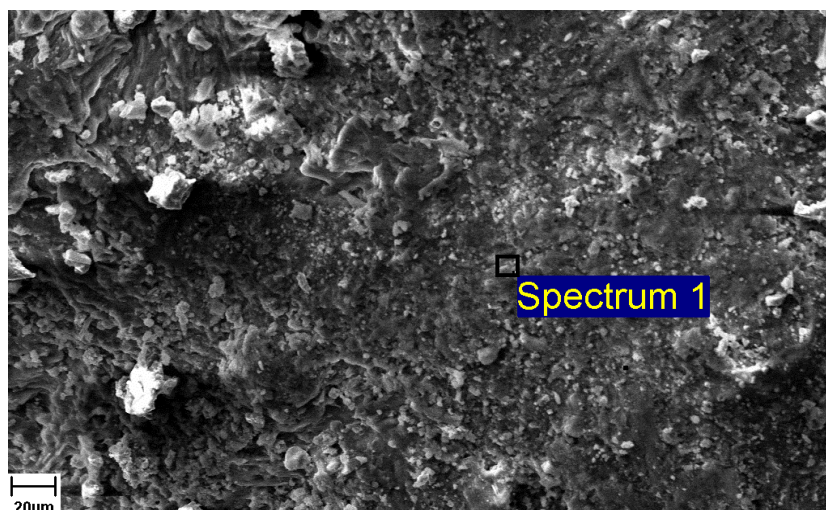
شکل ۱۲ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی در مد الکترون برگشتی و گراف آنالیز EDS از سرباره‌ی منجمد شده

سازوکار احیای غبار در حضور کربن و سیلیسیم را می‌توان به شکل زیر تشریح نمود. گرم نمودن نمونه تا دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد به تدریج باعث افزایش واکنش-های احیای اکسیدهای آهن توسط سیلیسیم می‌گردد. این واکنش‌ها باعث افزایش موضعی دمای نمونه تا حدود ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد و تشکیل مذاب سرباره در فصل مشترک اکسیدهای فلزی می‌شود. با تشکیل سرباره و انحلال بیشتر اکسید روی در آن، واکنش‌های احیای کربوترمی اکسید روی موجود در سرباره شدت می‌یابد. این واکنش‌ها می‌تواند به صورت همگن میان کربن و اکسید روی محلول در سرباره انجام شود و یا بر اساس واکنش (۶) و در فصل مشترک حباب-سرباره اتفاق افتد. حباب گازی معمولاً در فصل مشترک کربن-سرباره جوانه زنی می‌کنند و حاوی CO , CO_2 , Zn هستند. آهن فلزی نیز می‌تواند در فصل مشترک سرباره-کربن و یا حباب-سرباره و به عنوان محصول واکنش‌های احیاء جوانه-زنی نماید. کاهش اکسید روی در سرباره به تدریج باعث افزایش نقطه ذوب آن می‌شود. از طرفی مصرف شدن سیلیسیم و کاهش واکنش‌های گرمازا باعث کاهش دمای نمونه شده و سرباره منجمد می‌گردد. بر مبنای آنالیز

تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به فاز سرباره‌ی منجمد شده از نمونه‌ی حرارت‌دهی شده در بوته آلومینا در شکل (۱۲) نشان داده شده است. بر اساس آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، سرباره‌ی منجمد شده حاوی اکسیدهای آهن، کلسیم و سیلیسیم به همراه مقادیر اندکی کربن و پتاسیم است. ترکیب موضعی نقاط مختلف سرباره‌ی منجمد شده (بر مبنای آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس) وجود آهن، کلسیم، سیلیسیم و مقادیر اندکی کربن را در تمامی موارد تایید می‌کند. کربن، سدیم، آلومینیم، منیزیم و پتاسیم نیز در برخی از نقاط سرباره مشاهده شده‌اند. بر اساس تحقیق جک و همکارانش [25] امکان تشکیل فاز مذاب سرباره در دماهای کم‌تر از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد در سیستم چهارتایی شامل FeO , SiO_2 , ZnO , CaO وجود دارد. لذا پیش‌بینی می‌شود افزایش دمای موضعی نمونه تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد باعث تشکیل مذاب سرباره از اکسیدهای ذکر شده گردد. تبخیر روی در اثر احیاء باعث افزایش نقطه‌ی ذوب سرباره شده و موجب منجمد شدن آن می‌شود. به منظور پیش‌بینی فوق، دو آزمایش طراحی و انجام گردید. در این آزمایش‌ها میزان کاهش وزن نمونه و بازیابی روی بلافاصله قبل و بعد از تشکیل فاز سرباره بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد میزان کاهش وزن برای نمونه‌ای که فاقد سرباره مذاب بوده است (سرد شده پس از ۱۱۰ دقیقه حرارت دهی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) ۱/۴٪ و مقدار بازیابی روی ۶٪ بوده است. مقدار کاهش وزن و بازیابی روی برای نمونه‌ای که حاوی مقادیر قابل توجهی سرباره بوده است (سرد شده پس از ۱۲۵ دقیقه حرارت دهی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد)، ۱۶/۹٪ و ۷۵٪ به دست آمده است. بنابراین بخش عمده‌ی بازیابی روی ناشی از تشکیل فاز سرباره‌ی مذاب و انحلال اکسید روی در آن بوده است.

بر اساس مطالب بیان شده، بهبود سینتیک بازیابی روی در حضور فاز سرباره مذاب را می‌توان ناشی از دو عامل معرفی کرد. اول آن‌که در اثر انحلال جزئی کربن در سرباره (در فصل مشترک ذرات گرافیت-سرباره)، واکنش احیای اکسید روی توسط کربن به صورت همگن در فاز مذاب انجام خواهد شد. دوم آن‌که تشکیل سرباره‌ی مذاب باعث ایجاد

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس وجود ذرات آهن خالص و ذرات آلیاژ آهن-کربن در سرباره‌ی منجمد شده تایید شده است. این فازها در شکل (۱۳) مشخص شده‌اند.



شکل ۱۳ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی در مد الکترون برگشتی از سرباره‌ی منجمد شده

نتیجه گیری

مذاب سرباره می‌تواند به صورت جزئی کربن را در خود حل نموده و باعث انجام واکنش کربن و اکسید روی به طور همگن در مذاب شود. از طرفی فاز سرباره فصل مشترک گسترده‌تری میان مواد احیاء شونده و عوامل احیاء کننده فراهم می‌آورد. بنابراین می‌توان گفت با استفاده از فروسیلیسیم در کنار کربن می‌توان دما و زمان فرایند بازیابی روی از غبار در روش‌های حرارتی را کاهش داد و از این طریق بازدهی اقتصادی این فرایندها را بیش‌تر نمود.

احیای غبار کوره قوس الکتریکی مجتمع فولاد اسفراین در حضور کربن و فروسیلیسیم (۷۵٪ سیلیسیم) در گستره‌ی دمایی ۹۵۰-۱۰۵۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد جایگزینی کربن با سیلیسیم باعث افزایش چشمگیر میزان بازیابی روی و همچنین نرخ احیاء (تا سه برابر) می‌شود. بررسی‌ها همچنین نشان می‌دهد علت اصلی بهبود سینتیک فرایند احیاء، تشکیل فاز مذاب سرباره است.

مراجع

1. Al-harashsheh M., Kingman S., Al-Makhadmeh L., Hamilton I.E., "Microwave treatment of electric arc furnace dust with PVC: dielectric characterization and pyrolysis-leaching", *Journal of hazardous materials*, Vol. 274, pp. 87-97, (2014).
2. Suetens T., Klaasen B., Van Ackerw K., Blanpain B., "Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 65, pp. 152-167, (2014).
3. Zabett A., "Separation of Components in Waste Oxides by Evaporation and Condensation under Reduced Pressure", Ph.D dissertation, Department of Materials Science and Engineering, McMaster University, (1999).
4. Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katsiapi A., Leonardou S.A., "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).
5. Grabdaa M., Kudlaka S.O., Shibata E., Nakamura T., "Vaporization of zinc during thermal treatment of ZnO with tetrabromobisphenol A (TBBPA)", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 187, pp. 473-479, (2011).
6. Grabda M., Oleszek S., Shibata E., Nakamura T., "Study on simultaneous recycling of EAF dust and plastic waste containing TBBPA", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 278, pp. 25-33, (2014).
7. Zambrano A.P., Takano C., Mourao M.B., Tagusagawa Y.S., Iguchi Y., "High Carbon Ferro-chromium Production by Self-reducing Process: Effects of Fe-Si and Fluxing Agent Additions", *ISIJ International*, Vol. 51, pp. 1296-1300, (2011).
8. Hu T., Lv X., Bai C., Lun Z., Qiu G., "Carbothermic Reduction of Titanomagnetite Concentrates with Ferrosilicon Addition", *ISIJ International*, Vol. 53, pp. 557-563, (2013).
9. Huang R., Lv X., Bai C., Zhang K., Qiu G., "Enhancement Reduction of Panzhihua Ilmenite Concentrate with Coke and Conglomeration of Metal with Ferrosilicon", *Steel Research International*, Vol. 84, pp. 892-899, (2013).
10. Hu T., Lv X., Bai C., "Enhanced Reduction of Coal-Containing Titanomagnetite Concentrates Briquette with

- Multiple Layers in Rotary Hearth Furnace", *Steel Research International*, Vol. 87, pp. 494-500, (2016).
11. Min D.J., Han J.W., Chung W.S., "A Study of the Reduction Rate of FeO in Slag by Solid Carbon", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 30, pp. 215-221, (1999).
 12. Moosavi nezhad S.M., Zabett A., "Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction of electric arc furnace dust in the presence of ferrosilicon", *CALPHAD*, Vol. 52, pp. 143-151, (2016).
 13. Barcellos C.M.O., "magnetic and structural properties of goetitas doped with gallium", Dissertation (Master of Science), Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, (2001).
 14. Montenegro V., Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Leonardou S.A., "Hydrometallurgical treatment of steelmaking electric arc furnace dusts (EAFD) ", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 44, pp. 1058-1069, (2013).
 15. Lee G.S., Song Y.J., "Recycling EAF dust by heat treatment with PVC", *Minerals Engineering*, Vol. 20, pp. 739-746, (2007).
 16. Kim B.S., Yoo J.M., Park J.T., Lee J.C., "A kinetic study of the carbothermic reduction of zinc oxide with various additives", *Materials Transactions*, Vol. 47, pp. 2421-2426, (2006).
 17. Melamuda S.G., Maltsev V.A., Yurev B.P., "Kinetic Analysis of the Reduction of Zinc and Iron Oxides from Dust and Slurry", *Steel in Translation*, Vol. 43, pp. 94-98, (2013).
 18. Zhang H., Li J., Xu A., Yang Q., He D., Tian N., "Carbothermic Reduction of Zinc and Iron Oxides in Electric Arc Furnace Dust", *Journal of Iron and Steel research International*, Vol. 21, pp. 427-432, (2014).
 19. Bafghi M.Sh., Karimi M., Adeli M., "A kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide from electric arc furnace dust", *Iranian Journal of Materials science and Engineering*, Vol. 10, pp. 18-30, (2013).
 20. Hsu H.C., Lin C., Chen H.K., "Zinc Recovery from Spent ZnO Catalyst by Carbon in the Presence of Calcium Carbonate", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35, pp. 55-63, (2004).
 21. Chen H.K., "Kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide", *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. 30, pp. 292-296, (2001).
 22. Lee J-J., Lin C-I., Chen H-I., "Carbothermal Reduction of Zinc Ferrite", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 32, pp. 1033-1040, (2001).
 23. Morcali M.H., Yucel O., Aydin A., Derin B., "Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace", *Journal of Mining and Metallurgy B*, Vol. 48, pp. 173-184, (2012).
 24. Wang X., Yang D., Ju S., Peng J., Duan X., "Thermodynamics and kinetics of carbothermal reduction of zinc ferrite by microwave heating", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, pp. 3808-3815, (2013)

25. Jak E., Zhao B., Hayes P.C., "Experimental Study of Phase Equilibria in the FeO-ZnO- (CaO + SiO₂) System with CaO/SiO₂ Weight Ratios of 0.33, 0.93, and 1.2 in Equilibrium with Metallic Iron", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 33, pp. 877-890, (2002).

ایجاد لایه کامپوزیتی Fe/TiC بر سطح فولاد کربنی با استفاده از فرایند جوشکاری قوسی با الکتروود پوشش دار^{۱*}اسماعیل ملایی نژاد^(۱) محمود فاضل نجف آبادی^(۲) ابراهیم کریمیان^(۳)

چکیده

در این پژوهش جوشکاری قوسی با الکتروود پوشش دار و مخلوط گرافیت و فرو تیتانیوم برای ایجاد درجای کامپوزیت سطحی Fe/TiC بر سطح فولاد AISI 1045 بکار رفت. ترمودینامیک واکنش‌های محتمل بررسی شده و اثر ترکیب شیمیایی واکنش دهنده‌ها بر سختی و ریز ساختار کامپوزیت حاصله بررسی شد. نتایج نشان داد، بیشترین ذرات تقویت کننده کاربید تیتانیوم در نمونه با نسبت وزنی گرافیت به فرو تیتانیوم ۱۸ به ۸۲ بدست آمده است. سختی سنجی نشان داد، سختی این کامپوزیت سطحی ۲۲۰٪ نسبت به زیرلایه تقویت نشده افزایش یافته و از ۲۲۰ ویکرز به ۷۱۲ ویکرز رسیده است.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت سطحی Fe/TiC، فولاد AISI 1045، جوشکاری قوس الکتریکی با الکتروود پوشش دار، ریز ساختار

Fabrication of Fe/TiC Surface Composite on Carbon Steel Using SMAW Process

E. Mollaie Nejad

M. Fazel Najafabadi

E. Karamian

Abstract

In this research, SMAW process and mixture of graphite and ferrotitanium compounds were employed to in-situ fabricating of Fe/TiC composite on the surface of AISI 1045 steel. Thermodynamics of possible reaction and effects of chemical composition of primary reactant were studied. Results showed that maximum size and volume ratio of TiC reinforced particles was achieved in sample with graphite to ferrotitanium ratio of 18 to 82 that shows maximum hardness. Obtained composite's hardness was increased 220 per cent in relates to un-reinforced sub-layer (220 to 712 Vickers).

Keywords Fe/TiC Surface Composite, AISI 1045 steel, SMAW, Microstructure

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۱۰/۹ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۲/۱۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مکانیک، بخش فنی و مهندسی، دانشگاه پیام نور، اصفهان. Email: fazel@pnu.ac.ir

(۳) استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد.

مقدمه

کامپوزیت سازی یکی از روشهای بهبود خواص مکانیکی قطعات است. در این میان ذرات تقویت کننده سرامیکی کاربید تیتانیم به دلیل سختی زیاد، پایداری حرارتی و مقاومت به اکسیداسیون بالا در ساخت کامپوزیت های زمینه فولادی مورد توجه هستند [1]. روش های پوشش دهی متداول مانند رسوب دهی شیمیایی بخار (CVD) و رسوب دهی فیزیکی بخار (PVD) به دلیل ایجاد پوشش های غالباً نازک، در کاربردهایی که نیاز به ضخامت بالای پوشش دارند مناسب نیستند [2]. به علاوه، این فرایندها از نقاط ضعفی مانند هزینه های بالا، پیچیدگی فرایند و عدم امکان استفاده برای قطعات بزرگ و نقاط خارج از دسترس برخوردارند [2]. روش های پوشش دهی با استفاده از جوشکاری به دلیل سادگی فرایند و هزینه کمتر بسیار مورد توجه هستند [2]. از سوی دیگر، نتایج تحقیقات نشان داده است، ذرات تقویت کننده ساخته شده در حالت درجا دارای اندازه کوچکتر و پراکندگی یکنواخت تر نسبت به ذرات تولیدی به روش های غیر درجا هستند [3]. بنابراین باعث همسانگردی خواص کامپوزیت تولیدی به این شیوه می گردد. گزارش شده است که می توان ذرات کاربید تیتانیم را به صورت درجا در حوضچه جوش ایجاد کرد [4]. فرایند جوشکاری ذوبی با استفاده از پرتو الکترونی نیز به منظور ساخت کامپوزیت های سطحی استفاده شده است. در این رابطه لی و همکاران کامپوزیت سطحی حاوی ذرات TiC را بر سطح فولاد زنگ نزن ۳۰۴ ایجاد کردند [5]. نتایج ایشان نشان داد که، تولید ذرات تقویت کننده TiC بصورت درجا از مخلوط پودری تیتانیم و گرافیت، روش بسیار مناسب تری از نظر توزیع ذرات و سختی پوشش ایجاد شده در مقایسه با افزودن این ذرات بطور غیر درجا به مذاب است [5]. در همین پژوهش با استفاده از نمودار فاز سیستم سه تایی Fe-Ti-C نشان داده شد که امکان رسوب فاز TiC از مذاب در حین انجماد حوضچه جوش وجود دارد [5]. در پژوهش دیگری امامیان و همکاران با استفاده از لیزر، کامپوزیت حاوی ذرات TiC را بر سطح فولاد AISI 1030 ایجاد کردند. بر طبق نتایج ایشان با افزایش نسبت کربن به تیتانیم در پودر اولیه، مقدار ذرات کاربید تیتانیم تولیدی افزایش پیدا کرده و در نتیجه سختی

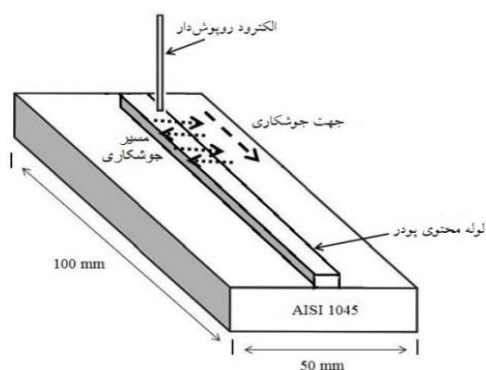
لایه کامپوزیتی حاصله نیز افزایش پیدا می کند [6]. گزارش شده روش های جوشکاری قوس الکتریکی به منظور ساخت کامپوزیت های سطحی به علت سادگی فرایند و هزینه تجهیزات کمتر، نسبت به فرایند های لیزر و پرتو الکترونی برای کاربرد های صنعتی مناسب تر هستند [2]. در این رابطه ژینهونگ و همکاران ایجاد درجای کامپوزیت سطحی FeCrBSi/TiC بر روی فولاد AISI 1045 به روش جوشکاری قوسی تنگستنی با گاز محافظ را بررسی کردند. نتایج پژوهش ایشان نشان داد، می توان ذرات تقویت کننده کاربید تیتانیم را از واکنش بین گرافیت و تیتانیم در حوضچه جوش ایجاد نمود [1]. در همین رابطه، وانگ و همکاران در مورد ایجاد کامپوزیت Fe/TiC بر سطح فولاد AISI 1045 طی فرایند روش جوشکاری قوسی تنگستنی با گاز محافظ تحقیق کردند. مخلوط پودری مورد استفاده در تحقیق آنها شامل فروتیتانیم و گرافیت بود. نتایج این پژوهش نشان داد، ذرات کاربید تیتانیم از واکنش مستقیم بین فروتیتانیم و گرافیت در حوضچه جوش فرایند روش جوشکاری قوسی تنگستنی با گاز محافظ ایجاد می گردد. این محققین اعلام کردند، سختی لایه ایجاد شده تا ۴ برابر زیر لایه افزایش پیدا خواهد کرد [4]. روش جوشکاری با الکتروود پوشش دار (SMAW) فرایند متداول جوشکاری بوده و به دلیل سادگی فرایند و تجهیزات ارزانتر نسبت به سایر روش ها مورد توجه است. اما این فرایند کمتر برای کامپوزیت سازی مورد بررسی پژوهشگران بوده است.

در پژوهش حاضر از فرایند جوشکاری با الکتروود پوشش دار به منظور ساخت کامپوزیت سطحی Fe/TiC بطور درجا بر سطح فولاد AISI 1045 استفاده گردیده است. در همین رابطه، ترمودینامیک واکنش های مرتبط بررسی و اثر ترکیب شیمیایی پودر اولیه بر سختی و ریزساختار کامپوزیت حاصله مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش فولاد AISI 1045 با ابعاد ۸×۵۰×۱۰ میلی متر به عنوان زیر لایه استفاده شد. مخلوط پودر های میکرونیزه فروتیتانیم و گرافیت (با خلوص ۹۹/۹٪) به عنوان مواد واکنش دهنده و از لوله های فولاد AISI 1005 با قطر داخلی

جهت بررسی ریزساختار نمونه‌ها، از مقطع عرضی آنها، نمونه‌هایی به ابعاد $8 \times 20 \times 30$ میلیمتر توسط وایرکات برش داده شده و متالوگرافی بر روی آن صورت گرفت. نمونه‌ها با استفاده از محلول نایتال ۳ درصد حکاکی شد. بررسی ریزساختاری پوشش به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Tescan Vega3 مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس انجام شد. برای تعیین درصد حجمی و متوسط اندازه ذرات تقویت کننده، نرم‌افزار ImageJ مورد استفاده قرار گرفت. شناسایی فازهای پوشش ایجاد شده و سرباره حاصل حین فرآیند با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW3040 با لامپ پرتو ایکس $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ انجام شد.



شکل ۱ چگونگی انجام عملیات کامپوزیت سازی سطحی با استفاده از

فرایند SMAW

۴ میلیمتر و قطر خارجی ۵ میلیمتر به عنوان نگهداره مخلوط پودرهای واکنش دهنده استفاده شد. ترکیب شیمیایی این مواد در جدول (۱) ارائه شده است. همچنین از الکتروود AWS A5.1: E7018 با ضخامت $3/25$ میلیمتر به منظور جوشکاری سطحی نمونه‌ها استفاده شد. پودر فروتیتانیم و گرافیت با سه نسبت مختلف طبق جدول (۲) مخلوط گردید. مخلوط پودری حاصله با استفاده از آسیاب گلوله ای پرانرژی و تحت اتمسفر خنثی آرگون به مدت ۳ ساعت و با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه تحت آسیاب کاری قرار گرفت. سپس پودر در لوله هایی از جنس فولاد AISI 1005 ریخته شد. مقدار متوسط پودر در رابطه با واحد طول لوله ها تقریباً 0.5 گرم بر سانتیمتر اندازه گیری شد. جهت افزایش فشردگی پودر، افزایش احتمال واکنش های مورد نظر و حذف هوا، لوله ها با استفاده از پرس فشرده شدند. فرایند جوشکاری سطحی منجر به ایجاد کامپوزیت درجا با استفاده از الکتروود پوشش دار بر روی نمونه ها انجام شد. جهت کاهش رقت و با توجه به نوع الکتروود مورد استفاده، قطبیت و نوع جریان مستقیم با الکتروود در قطب مثبت انتخاب شد. شدت جریان با توجه به قطر الکتروود مصرفی برابر با ۱۲۰ آمپر و سرعت متوسط جوشکاری برابر با ۱ میلیمتر بر ثانیه انتخاب شد. شکل (۱) چگونگی عملیات کامپوزیت سازی به روش جوشکاری با استفاده از الکتروود پوشش دار را نشان می دهد.

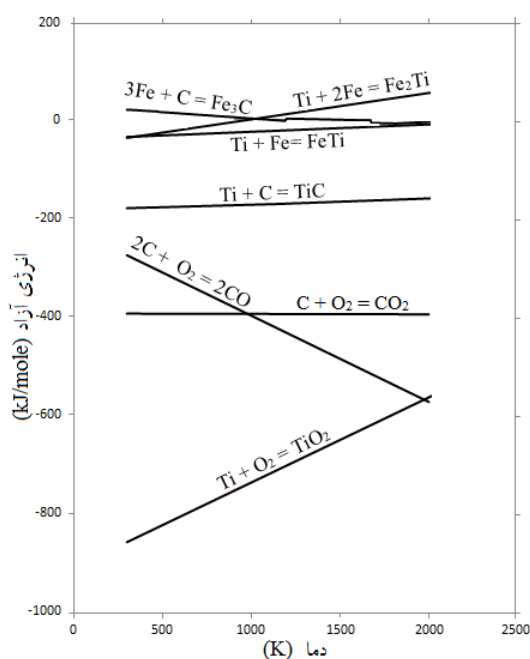
جدول ۱ ترکیب شیمیایی مواد مورد استفاده

ماده	ترکیب شیمیایی (wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Fe
AISI 1045	۰/۴۴۵	۰/۲۱۶	۰/۵۲۸	۰/۰۱۱	۰/۰۱۳	–	بقیه
AISI 1005	۰/۰۵۰	۰/۰۴۴	۰/۲۱۲	۰/۰۱۴	۰/۰۱۶	–	بقیه
FeTi	≤ 0.1	–	–	≤ 0.02	≤ 0.002	۷۰	بقیه

جدول ۲ ترکیب شیمیایی مخلوط پودری اولیه

نمونه	C:Ti اتمی	FeTi (wt%)	C (wt%)
۱	۴۵ : ۵۵	۸۷	۱۳
۲	۵۰ : ۵۰	۸۵	۱۵
۳	۵۵ : ۴۵	۸۲	۱۸

است [12]. با توجه به این که دمای حوضچه جوش بسیار بیشتر از این مقدار بوده و قوس الکتریکی توانایی فراهم نمودن انرژی اکتیواسیون مورد نیاز را دارد، می‌توان نتیجه گرفت که این واکنش از نظر ترمودینامیکی در شرایط این تحقیق انجام پذیر است [13].



شکل ۲ تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش های محتمل

نتایج و بحث

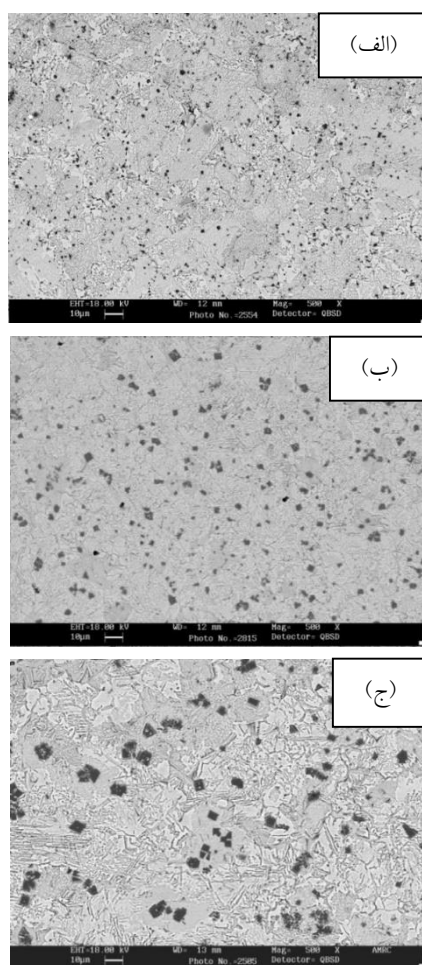
بررسی ترمودینامیک واکنش های محتمل. در ابتدا با توجه به داده های ترمودینامیکی به بحث در مورد شرایط و امکان تشکیل کاربید تیتانیم در فرایند تحت بررسی پرداخته می‌شود. در جدول (۳) روابط تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش های تشکیل اکسید تیتانیم (TiO_2)، کاربید تیتانیم (TiC)، فروتیتانیم (FeTi و Fe_2Ti) سمیتیت (Fe_3C)، مونو اکسید کربن (CO) و دی اکسید کربن (CO_2) آورده شده است. به منظور مقایسه بهتر، نمودارهای مربوط به این روابط، در شکل (۲) و در گستره دمایی ۲۹۸-۲۰۰۰ کلوین رسم شده اند.

همانطور که در شکل (۲) دیده می‌شود تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل کاربید تیتانیم در مقایسه با مقادیر مربوط به تشکیل Fe_3C ، Fe_2Ti و FeTi منفی تر است. به بیان دیگر تیتانیم تمایل شدیدی در مقایسه با آهن برای تشکیل کاربید دارد. در نتیجه تیتانیم این قابلیت را دارد که در صورت فراهم شدن انرژی اکتیواسیون مورد نیاز در واکنش با کربن، کاربید تیتانیم تولید کند. گزارش شده است که حداقل دمای لازم برای تشکیل کاربید تیتانیم برابر با ۱۴۴۸ کلوین است [11]. همچنین مقدار انرژی اکتیواسیون برای انجام واکنش تولید کاربید تیتانیم برابر با $E_a = 2585/5 \text{ kJ/mole}$ گزارش شده

جدول ۳ تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش های محتمل

ردیف	واکنش	انرژی آزاد (J/mole)	گستره دمایی (K)
۱	$\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$ [7]	$-183050 + 10/0.9 \text{ T}$	۲۹۸ - ۱۱۵۵
		$-186606 + 13/22 \text{ T}$	۱۱۵۵ - ۲۰۰۰
۲	$3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$ [۸]	$26341 - 21/36 \text{ T}$	۲۹۸ - ۴۶۳
		$27603 - 25/50 \text{ T}$	۴۶۳ - ۱۱۸۴
		$12096 - 8/46 \text{ T}$	۱۱۸۴ - ۱۶۶۵
		$7171 - 8/46 \text{ T}$	۱۶۶۵ - ۱۸۰۹
		$-39810 + 17/51 \text{ T}$	۱۸۰۹ - ۳۰۰۰
۳	$\text{Ti} + 2\text{Fe} = \text{Fe}_2\text{Ti}$ [9]	$-53300 + 53/7 \text{ T}$	۲۹۸ - ۲۰۰۰
۴	$\text{Ti} + \text{Fe} = \text{FeTi}$ [9]	$-39822 + 14/9 \text{ T}$	۲۹۸ - ۲۰۰۰
۵	$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$ [۱۰]	$-910000 + 173 \text{ T}$	۲۹۸ - ۲۰۸۰
۶	$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ [۱۰]	$-223400 - 175/3 \text{ T}$	۲۹۸ - ۲۰۰۰
۷	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ [7]	$-394133 - 0/84 \text{ T}$	۲۹۸ - ۲۰۰۰

مقایسه نموده است. مشاهده می شود، توزیع ذرات کاربید تیتانیم در هر سه نمونه نسبتاً یکنواخت است. جدول (۴) نتایج حاصل از محاسبه متوسط کسر حجمی و متوسط اندازه ذرات تقویت کننده کاربید تیتانیم در این نمونه ها را نشان می دهد. مشاهده می شود که با افزایش نسبت گرافیت به تیتانیم در پودر اولیه، اندازه ذرات کاربید تیتانیم تولیدی بزرگتر شده و با کاهش این نسبت اندازه آنها کاهش یافته است. بیشترین میزان ذرات کاربید تیتانیم در نمونه ۳ با نسبت وزنی گرافیت به فروتیتانیم ۱۸ به ۸۲ مشاهده شد.



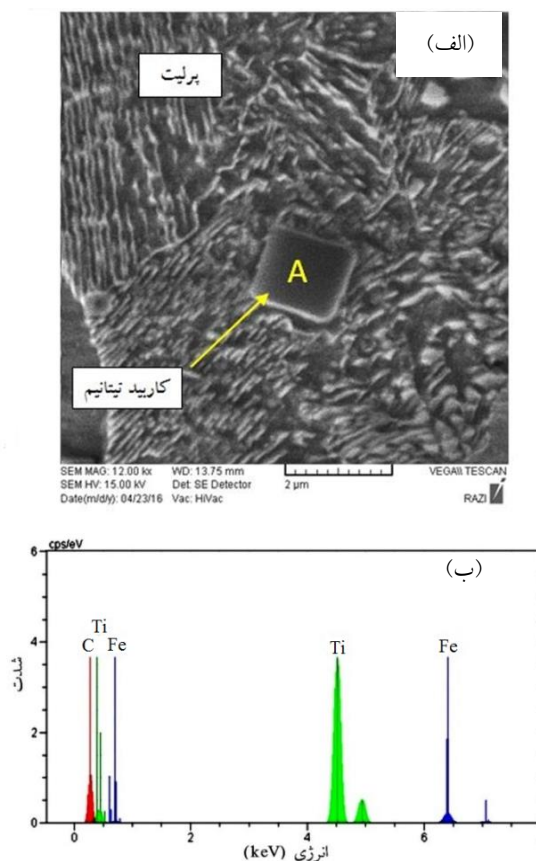
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ها با نسبت متفاوت عوامل واکنش دهنده، نقاط تیره کاربید تیتانیم، (الف) نمونه شماره ۱ (C13 FeTi87)، (ب) نمونه شماره ۲ (C15 FeTi85)، (ج) نمونه شماره ۳ (C18 FeTi82)

علاوه بر دما، اکتیویته کربن نیز در رخداد واکنش های درجا بررسی شده است. بر اساس گزارش های منتشر شده، با کاهش مقدار تیتانیم در حوضچه جوش و کاهش اکتیویته آن امکان ایجاد Fe_3C بوجود می آید [14]. نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل TiO_2 در شکل (۲)، نشان می دهد از نظر ترمودینامیکی این ترکیب در مقایسه با کاربید تیتانیم پایدارتر است. بنابراین احتمال اکسید شدن تیتانیم در حضور اکسیژن بسیار بالا خواهد بود. لذا در صورت وجود مقدار بسیار کمی اکسیژن در محیط، تیتانیم سریعاً اکسید شده و کاربید تیتانیم تولید نخواهد شد. بنابراین در هنگام عملیات کامپوزیت سازی این فلز باید از تماس با اکسیژن محافظت شود. با توجه به اینکه گازهای حاصل از الکتروود پوشش دار توانایی ایجاد محافظت کافی از تیتانیم موجود در مخلوط پودری اولیه را ندارد، در این پژوهش از لوله های فولادی جهت حفاظت اولیه پودر واکنش دهنده استفاده شده است. لوله فولادی می تواند تا قبل از ذوب شدن، از مخلوط پودری واکنش نکرده داخل آن در برابر اکسیژن محافظت کند. در نتیجه احتمال واکنش تیتانیم با کربن و ایجاد کاربید تیتانیم افزایش می یابد.

در بررسی واکنش های محتمل همچنین باید به واکنش های اکسیداسیون کربن نیز توجه کرد. همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده است، شیب تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش تولید CO_2 در رابطه با دما تقریباً ثابت است و با تغییرات دما، تغییر زیادی نمی کند. اما تغییرات انرژی آزاد گیبس مربوط به واکنش تولید CO با افزایش دما به سمت مقادیر منفی تر میل می کند. بنابر این اکسیژن در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ کلوین تمایل بسیار شدیدی خواهد داشت که در ترکیب با کربن تولید CO کند. در این صورت کربن مورد نیاز برای واکنش با تیتانیم مصرف شده و احتمال ایجاد ذرات کاربید تیتانیم، کاهش می یابد. بنابر این محافظت از مخلوط پودری اولیه در زمان کامپوزیت سازی اهمیت زیادی دارد.

بررسی ریزساختار. شکل (۳) توزیع و اندازه ذرات تقویت کننده کاربید تیتانیم در نمونه های مختلف را با یکدیگر

پرلیتی شدن خواهد داشت. مورفولوژی مکعبی این ذرات را می‌توان به ساختار شبکه مکعبی کاربید تیتانیم نسبت داد. شکل (۵-ب) ترکیب شیمیایی ذره کاربید تیتانیم را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، این ذره دارای عناصر تیتانیم، کربن بوده و آهن نیز به دلیل زمینه فولادی در نتایج دیده می‌شود.



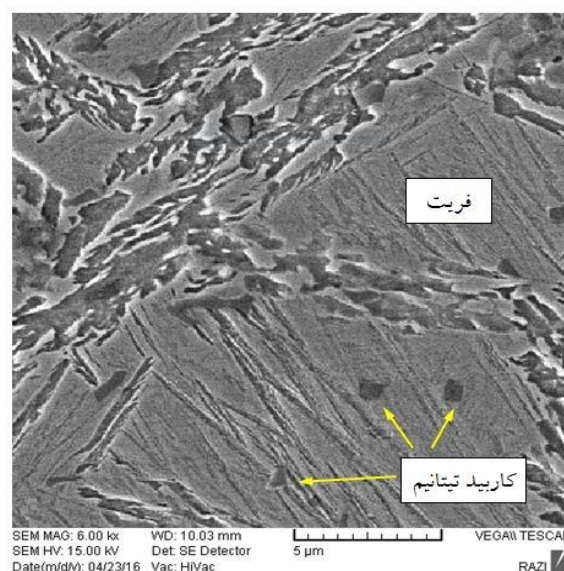
شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۳، الف) ذره TiC در زمینه پرلیتی، ب) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نقطه A

بررسی یافته‌های پراش پرتو ایکس. شکل (۶) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۳ را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، فازهای موجود در این نمونه شامل کاربید تیتانیم (TiC)، فریت (α -Fe) و سمنتیت (Fe_3C) است. همچنین اثری از فازهای موجود در پودر اولیه شامل فروتیتانیم (Fe_2Ti و FeTi) و گرافیت در این نمونه نیست.

جدول ۴ متوسط اندازه ذرات و کسر حجمی کاربید تیتانیم

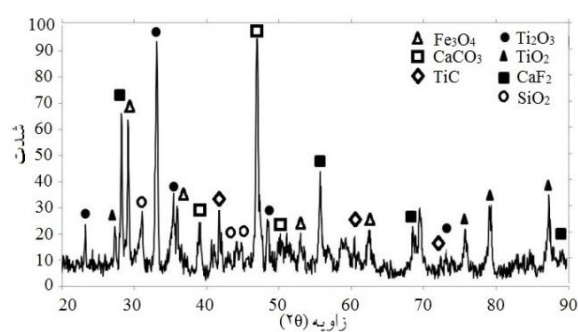
نمونه	نسبت وزنی فروتیتانیم/کربن	متوسط اندازه ذرات TiC (μm)	کسر حجمی ذرات TiC %
۱	۱۳/۸۷	۱/۱	۲/۵±۰/۱
۲	۱۵/۸۵	۳/۴	۵/۴±۰/۳
۳	۱۸/۸۲	۶/۷	۷/۳±۰/۳

شکل (۴) ذرات گوشه دار کاربید تیتانیم در نمونه ۱ را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه تمایل تیتانیم به تشکیل کاربید بسیار بیشتر از آهن است، تشکیل و رشد کاربید تیتانیم باعث کاهش کربن در اطراف ذرات شده و احتمال تشکیل فریت در اطراف ذرات بیشتر می‌گردد [15]. لذا در شکل (۵) دیده می‌شود، زمینه اطراف ذرات فریتی است.



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات TiC در زمینه فریتی در نمونه ۱

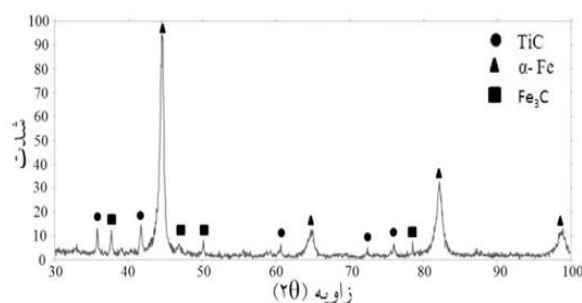
شکل (۵-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی یک ذره کاربید تیتانیم در زمینه پرلیتی مربوط به نمونه ۳ را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه مقدار کربن در پودر اولیه در این نمونه نسبت به نمونه ۱ افزایش پیدا کرده است، می‌توان در نظر گرفت که بعد از تشکیل کاربید تیتانیم، کربن باقی مانده صرف ایجاد پرلیت می‌گردد. لذا زمینه در این نمونه تمایل به



شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس از سرباره نمونه ۳

سختی. شکل (۸-الف) تصویر ماکرو سکویی نمونه ۳ را نشان می‌دهد. نتایج ریز سختی سنجی پوشش تولید شده در طول خط (A-B) در شکل (۸-ب) نشان داده شده است. می‌توان دید که سختی سطحی با افزایش ذرات کاربید تیتانیم افزایش پیدا کرده است. کمترین سختی سطحی در نمونه ۱ با نسبت وزنی گرافیت به فرو تیتانیم (۱۳ به ۸۷) در مخلوط پودری اولیه مشاهده گردید. در این نمونه به علت اندازه کوچک ذرات کاربید تیتانیم و کسر حجمی کم آنها در پوشش تولیدی، افزایش سختی کمتری مشاهده شد. بیشترین سختی سطحی در نمونه ۳ مشاهده شد. در این نمونه، سختی پوشش تولیدی در مقایسه با زیرلایه تقویت نشده تا ۲۲۰٪ افزایش پیدا کرده و از ۲۲۰ ویکرز به ۷۱۲ ویکرز رسیده است. همانطور که در قسمت بررسی ریز ساختار نشان داده شد، افزایش نسبت وزنی گرافیت به فرو تیتانیم (۱۸ به ۸۲) در نمونه ۳ باعث افزایش کسر حجمی و اندازه ذرات فاز سخت کاربید تیتانیم می‌گردد. می‌توان دید که با افزایش اندازه و کسر حجمی ذرات سخت کاربید تیتانیم در این نمونه، سختی نیز افزایش یافته است. این رفتار در کامپوزیت‌های سطحی تولید شده با استفاده از فرایند لیزر نیز گزارش شده است [6,11]. تغییر نوع زمینه از فریتی در نمونه ۱ به پرلیتی در نمونه ۳ با افزایش مقدار کربن در مخلوط پودری اولیه را می‌توان عامل موثر دیگری در افزایش سختی در نمونه ۳ دانست.

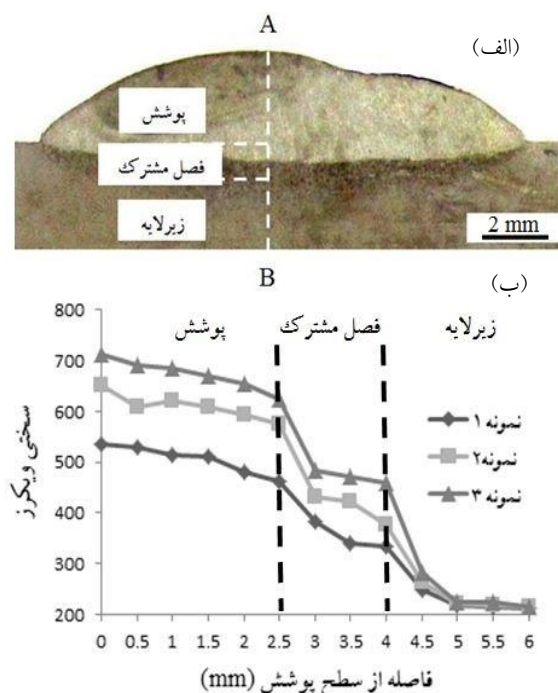
بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نزدیک به تمام فروتیتانیم موجود در مخلوط پودری اولیه در واکنش با کربن شرکت کرده و فاز تقویت کننده کاربید تیتانیم را تولید نموده است. گزارش شده است که، با کاهش تیتانیم در حوضچه جوش در اثر تولید کاربید تیتانیم، کربن نمی‌تواند بطور کامل با تیتانیم واکنش کرده، در نتیجه کربن تمایل خواهد داشت با آهن واکنش و Fe_3C ایجاد کند [16]. بنابر این حضور خطوط پراش مربوط به سمیتیت (Fe_3C) در الگوی پراش پوشش تولیدی می‌تواند ناشی از این امر باشد.



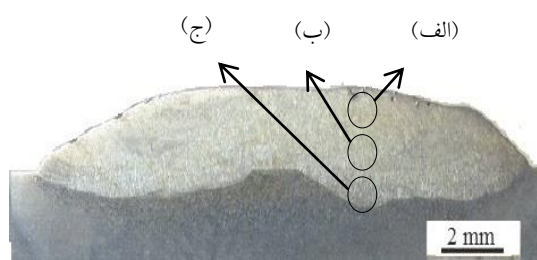
شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس از پوشش نمونه ۳

در شکل (۷) الگوی پراش پرتو ایکس از سرباره حاصل از جوشکاری نمونه ۳ نشان داده شده است. فازهای موجود در سرباره شامل فازهای موجود در الکتروود اولیه شامل اکسیدهای تیتانیم، کربنات کلسیم، سیلیس، اکسید آهن حاصل از اکسید شدن آهن در زمان جوشکاری و کاربید تیتانیم است. گزارش شده است که با توجه به وزن مخصوص کمتر کاربید تیتانیم ($4.93 - 4.90 \text{ g/cm}^3$) در مقایسه با فولاد مذاب مقدار زیادی از کاربید تیتانیم به سطح حوضچه جوش پس زده می‌شود [16]. بنابر این احتمال ورود ذرات کاربید تیتانیم به سرباره افزایش می‌یابد. پس زدن ذرات کاربید تیتانیم توسط جبهه انجماد را می‌توان عامل دیگری در وجود این ذرات در سرباره دانست. همچنین اکسید تیتانیم موجود در سرباره را می‌توان به اکسید تیتانیم موجود در پوشش الکتروود و اکسید شدن مقداری از تیتانیم موجود در فروتیتانیم تشکیل دهنده مخلوط پودری اولیه نسبت داد.

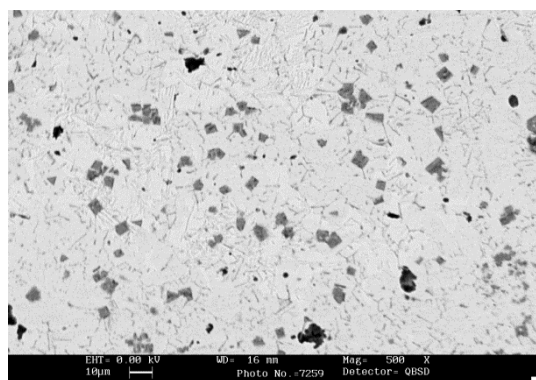
(۱۰) و (۱۱) نشان می‌دهند با حرکت از سطح به سمت عمق پوشش، مقدار ذرات تقویت کننده وارد شده کاهش می‌یابد. این نوع توزیع ذرات تقویت کننده کاربید تیتانیم در کامپوزیت درجا تولید شده توسط فرایند جوشکاری قوسی تنگستنی با گاز محافظ (GTAW) توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [4,16]. شکل (۱۲) مناطق نزدیک به فلز پایه را نشان می‌دهد. می‌توان دید که در فصل مشترک بر خلاف پوشش، سختی به یکباره کاهش یافته است. این رفتار را می‌توان به عدم حضور ذرات تقویت کننده کاربید تیتانیم در فصل مشترک نسبت داد. با این حال با توجه به اینکه در زمان جوشکاری این منطقه دچار تغییرات شدید ساختاری می‌گردد، سختی آن نسبت به زیرلایه بیشتر است. می‌توان دید که در زیرلایه سختی به شدت افت می‌کند. این رفتار نشان دهنده عدم تغییرات ساختاری در این قسمت است.



شکل ۸ (الف) تصویر ماکروسکوپی پوشش تولید شده، (ب) نتایج ریزسختی نمونه‌ها در طول خط (A-B)



شکل ۹ مناطق مختلف پوشش در نمونه ۳، (الف) مناطق سطحی (ب) مناطق میانی، (ج) مناطق نزدیک به فصل مشترک



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به منطقه (الف) در شکل (۹)

همانطور که در شکل (۸-ب) نشان داده شده با افزایش فاصله از سطح پوشش، سختی به تدریج کاهش می‌یابد. می‌توان این پدیده را به کاهش مقدار ذرات تقویت کننده کاربید تیتانیم از سطح به عمق پوشش به دلیل تمایل تجمع ذرات کاربید تیتانیم در مناطق سطحی پوشش نسبت داد. در مراجع مختلف مقدار چگالی کاربید تیتانیم $4/93 \text{ g/cm}^3$ - $4/90 \text{ g/cm}^3$ و فولاد کربن متوسط $7/1 \text{ g/cm}^3$ گزارش شده است [4,16,17]. با توجه به داده‌های فوق، تفاوت زیاد چگالی کاربید تیتانیم نسبت به فولاد مذاب را می‌توان عامل این نوع رفتار دانست [3]. در شکل (۹) مناطق مختلف پوشش شامل نواحی نزدیک به سطح پوشش، نواحی میانی و نواحی نزدیک فلز پایه در نمونه ۳ نشان داده شده است. شکل‌های (۱۰)، (۱۱) و (۱۲) تصاویر میکروسکوپی مربوط به این مناطق را نشان می‌دهد. دقت در این تصاویر آشکار می‌سازد، با دور شدن از فصل مشترک فلز پایه و پوشش و نزدیک شدن به نواحی سطحی پوشش، تجمع بیشتری از ذرات کاربید تیتانیم مشاهده می‌شود. همانطور که شکل‌های

نتیجه گیری

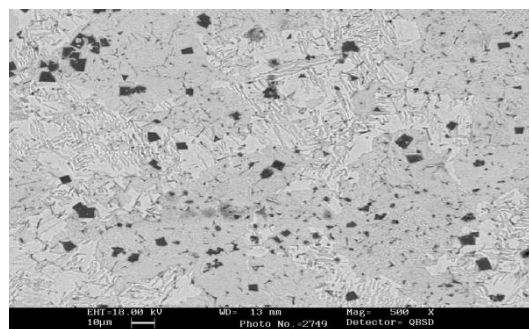
در این پژوهش لایه کامپوزیتی Fe/TiC با استفاده از فرایند جوشکاری با الکتروود پوشش دار بر سطح فولاد AISI 1045 ایجاد شد، نتایج حاصل را می توان در موارد زیر خلاصه کرد.

۱. امکان ایجاد کامپوزیت زمینه فولادی با ذرات تقویت کننده کاربید تیتانیم طی فرایند جوشکاری قوسی الکتروود پوشش دار با استفاده از مخلوط پودری فروتیتانیم و گرافیت از نظر ترمودینامیک وجود دارد.

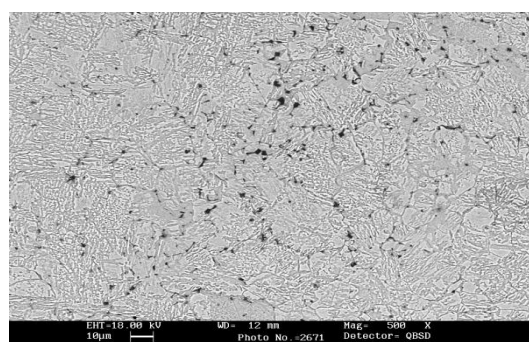
۲. بیشترین اندازه و نسبت حجمی ذرات تقویت کننده کاربید تیتانیم در نمونه با نسبت وزنی گرافیت به فرو تیتانیم (۱۸ به ۸۲) بدست آمد.

۳. بیشترین سختی در نمونه با نسبت وزنی گرافیت به فرو تیتانیم (۱۸ به ۸۲) بدست آمد.

۴. سختی کامپوزیت تولید شده تا ۲۲۰٪ نسبت به زیرلایه تقویت نشده (۲۲۰ به ۷۱۲ ویکرز) افزایش پیدا کرد.



شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به منطقه (ب) در شکل (۹)



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به منطقه ج در شکل (۹)

مراجع

1. Xinhong W., Zengda Z., Sili S., Shiyao Q., "Microstructure and wear properties of in situ TiC/FeCrBSi composite coating prepared by gas tungsten arc welding ", *Wear*, Vol. 260, pp. 25-29, (2006).
2. Peng D.X., "The effects of welding parameters on wear performance of clad layer with TiC ceramic", *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 64, No. 5, pp. 303-311, (2012).
3. Tjong S.C., Ma Z.Y., "Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites", *Materials Science and Engineering*, Vol.29, pp. 49-113, (2000).
4. Wang X.H., Song S.L., Zou Z.D., Qu S.Y., "Fabricating TiC particles reinforced Fe-based composite coatings produced by GTAW multi-layers melting process", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 441, pp. 60-67, (2006).
5. Lee J., Euh K., Cheol Oh J., Lee S., "Microstructure and hardness improvement of TiC/stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 323, pp. 251-259, (2002).
6. Emamian A., Corbin S.F., Khajepour A., "Tribology characteristics of in-situ laser deposition of Fe-TiC", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 4495-4501, (2012).
7. Kubaschewski O., Alcock C.B., "Metallurgical Thermochemistry" Pergamon Press, 5th edition, (1979).

۸. صدر نژاد خ.ا.، "حرارت و حرکت در مواد" انتشارات وزارت امور خارجه، تهران، (۱۳۷۸).
9. Agarwal A, Dahotre N.B., " Pulsed Electrode surfacing of steel with TiC coating microstructure and Wear Properties", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 8, No. 4, pp. 479-486, (1999).
۱۰. سعیدی، ع.، " مقدمه ای بر ترمودینامیک مواد" جلد اول، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد دانشگاه صنعتی اصفهان، چاپ نهم (۱۳۹۲).
11. Du B., Wang X., Zou Z., "Microstructure and tribological behavior of laser in situ synthesized TiC-reinforced Fe-based composite coatings", *Tribology Letters*, Vol. 43 pp. 295-301, (2011).
12. Zhu Z., Dong K., Wang H., Huang J., Li J., Xie Z., "Reaction mechanisms of the TiC/Fe composite fabricated by exothermic dispersion from Fe-Ti-C element system", *Powder Technology*, Vol. 246, pp. 456-461, (2013).
13. Wang X.H., Zhang M., Zou Z., Qu S.Y., "Microstructure and wear properties of TiC-VC Reinforced iron based hardfacing layers", *Materials Science and Technology*, Vol. 22, pp 193-198, (2006).
14. Wang X.H., Zou Z.D., Qu S.Y., Song S.L., "Microstructure and properties of the TiC/Fe-based alloy hardfacing layers, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, pp. 3629-3633, (2005).
15. Wu Q., Sun Y., Yang C., Xue F., Song F., "Microstructure and mechanical properties of common straight carbon steels strengthened by TiC dispersion", *Materials Transactions*, Vol. 47, pp. 2393-2398, (2006).
16. Wang X.H., Song S.L., Qu S.Y., Zou Z.D., "Characterization of in situ synthesized TiC particle reinforced Fe-based composite coatings produced by multi-pass overlapping GTAW melting process", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 5899-5905, (2007).
17. Jimbo I., Cramb A.W., "The density of liquid iron-carbon alloys", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 24, pp. 5-10, (1992).

بررسی تأثیر نانولوله‌های کربنی بر سینتیک بلورینگی پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)*

ساره مؤذن^(۱)سمانه صاحبیان^(۲)

چکیده

در این پژوهش نمونه‌های پلی اتیلن و نانوکامپوزیت پلی اتیلن/نانولوله‌ی کربنی با استفاده از دستگاه مینی اکستروژن تهیه شدند. تغییرات خواص حرارتی و سینتیک بلورینگی غیرهمدمای پلی اتیلن در حضور نانولوله‌های کربنی با استفاده از آنالیز حرارتی روبشی تفاضلی در سرعت‌های متفاوت سرمایش مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهند که دمای انجماد و آنتالپی فرآیند در حضور نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. نانولوله‌ها همچنین به عنوان نقاط جوانه‌زنی رفتار می‌کنند. علاوه بر این، درصد بلورینگی محاسبه شده در نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به نمونه‌ی خام افزایش یافته است. همچنین، تغییر شاخص اورامی (n)، از مقدار ۳ به ۲ در نمونه‌های کامپوزیتی دیده می‌شود. در نهایت با به کارگیری مدل‌های کیسینگر و OFW انرژی فعال‌سازی مورد نیاز فرآیند بلورینگی محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی پلی اتیلن با چگالی بالا، نانولوله‌ی کربنی، سینتیک بلورینگی، خواص حرارتی.

Effect of Carbon Nanotubes on Thermal Properties and Crystallization Kinetics of High Density Polyethylene

S.Moazen

S.Sahebian

Abstract

In this study, HDPE and its nanocomposites with 1, 2.5 and 5 weight percent of carbon nanotube were prepared using mini-extrusion machine. Thermal properties and crystallization kinetics of samples were studied by differential scanning calorimetry methods at different cooling rates. Results shows that solidification and enthalpy increases in presence of carbon nanotubes. Carbon nanotubes acts as nucleation sites. Besides, relative crystallinity in nanocomposites is higher than pure polyethylene. Furthermore, Avrami index (n) decreases from 3 to 2 in nanocomposites. Finally, the activation energy for the crystallization process was calculated using Kissinger and OFW methods.

Key Words HDPE, carbon nanotube, crystallization kinetics, thermal properties.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۱/۲۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۸/۳/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

پلی اتیلن، از دسته‌ی ترموپلاست‌ها، پلیمری نیمه‌بلورین است که به علت ویژگی‌های مطلوبی چون قیمت پایین، روش تولید آسان و مقاومت شیمیایی مطلوب در برابر حلال‌های مختلف، به عنوان اولین انتخاب اکثر کاربردهای صنعتی و مهندسی در نظر گرفته می‌شود. در میان پلیمرهای موجود در صنعت، پلی اتیلن با چگالی بالا به علت چقرمگی مناسب، به خصوص در دماهای کم و مقاومت بالای الکتریکی و شیمیایی مورد توجه بیش‌تری است [1,2]. اما کاربرد این دسته از پلیمرها به علت خواص حرارتی نه‌چندان مناسب با محدودیت مواجه است.

یکی از روش‌های مناسب جهت بهبود خواص حرارتی و مکانیکی پلی اتیلن، کامپوزیت‌سازی است. فازهای ثانویه متنوعی در ساخت کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر نانولوله‌های کربنی به علت خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی منحصربه‌فردی که دارند توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده‌اند. نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ نانولوله کربنی موادی با کاربردهای فراوانند که خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها حتی در مقادیر بسیار کم نانولوله‌های کربنی نیز بهبود یافته‌است [3,8].

خواص ماکروسکوپی پلیمرهای نیمه‌بلورین تا حدود بسیار زیادی به رفتار بلورینگی آن‌ها وابسته است. از این رو، مطالعه‌ی رفتار بلورینگی پلیمرها و کامپوزیت‌هایشان در کاربرد آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. از آنجایی که پلیمرها معمولاً تحت فرآیندهای غیرهم‌دما قرار می‌گیرند، بررسی سینتیک تبلور غیرهم‌دما آن‌ها بسیار پرکاربردتر از رفتار بلورینگی هم‌دما است. لذا، پژوهش‌های بسیار زیادی در این زمینه انجام شده است.

افزودن نانولوله‌های کربنی رفتار بلورینگی پلیمرها را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به نقش نانولوله‌های کربنی به عنوان نقاط جوانه‌زنی در سیستم‌های پلیمری متفاوتی هم‌چون پلی اتیلن [9,12] پلی-پروپیلن [13]، نایلون [4,14]، پلی اتیلن ترفتالات [15,16] و پلی‌وینیل الکل [17-19] اشاره کرد. افزایش نقاط جوانه‌زنی

منجر به کاهش اندازه‌ی متوسط مناطق بلورین می‌شود [9,12]. کیم و دیگران [12] دریافتند که افزودن نانولوله‌های کربنی به پلی اتیلن تولید شده به روش پلیمریزاسیون درجا درصد بلورینگی و مدت زمان میانه‌ی بلورینگی ($t_{1/2}$) را افزایش می‌دهد. درحالی‌که، دمای ذوب تقریباً ثابت می‌ماند. آن‌ها همچنین تغییر شاخص اورامی (n) از ۳ به ۲ را در نمونه‌های کامپوزیتی گزارش کرده‌اند. کودجی و دیگران [20] نیز، اثر مشابهی را بر روی درصد بلورینگی پلی اتیلن/نانولوله‌ی کربنی و افزایش در دمای ذوب را گزارش کرده‌اند.

تغییرات مقادیر گزارش شده‌ی شاخص اورامی، ناشی از افزودن نانولوله‌های کربنی به زمینه‌ی پلیمری، از روند مشخصی برخوردار نیست. هگنمولر و دیگران [10] تغییر n از ۲ به ۱/۵ در نانوکامپوزیت پلی اتیلن/نانولوله‌ی کربنی را گزارش کرده‌اند. در حالی‌که، گریدی و دیگران [21] افزایش n از ۱/۲ به ۲/۸ در اثر افزودن ۰/۶ درصدوزنی نانولوله کربنی به زمینه‌ی پلی پروپیلن را مشاهده کردند. هم‌چنین تغییرات n در حضور نانولوله کربنی، بدون هیچ‌گونه تغییراتی در زمینه-های پلیمرهای مختلفی از جمله پلی اتیلن ترفتالات (PET) [16]، پلی اتیلن اکساید [22] و پلی (اتیلن ۶،۲-نفتالات) [23] گزارش شده‌است.

در پژوهش پیش‌رو، نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن چگالی بالا/نانولوله‌ی کربنی به روش مینی‌اکستروژن تولید و آزمون غیرهم‌دمای کالوریمتری روبشی تفاضلی در سرعت‌های سرمایش مختلف انجام شد. با استفاده از داده‌های آزمون در ابتدا خواص حرارتی پلی اتیلن در حضور نانولوله‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. سپس، سینتیک بلورینگی غیرهم‌دمای نمونه‌ها با استفاده از روش‌های اورامی، کیسینگر و اوزاوا مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

روش پژوهش

مواد اولیه. در این پژوهش از پلی اتیلن با چگالی بالا با نام تجاری ELTEX@ B4020 ساخت شرکت INEOS انگلیس به عنوان زمینه استفاده شد. از نانولوله کربنی چندلایه (MWCNT) به قطر خارجی ۲۰-۶۰ نانومتر و طول ۵-۱۵

الکترونی روبشی VP1450 برای مشاهده ریزساختار پلی-اتیلن با چگالی بالا و 1% PCNT استفاده شد. در ابتدا نمونه‌ها در تولوئن حل شده و سپس تا تبخیر کامل حلال در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد نگه داشته شدند. فیلم‌های نازک تهیه شده در محلول اچانت $\text{KMnO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ با درصد وزنی به ترتیب ۶۸ / ۳۰ / ۲ به مدت ۴۸ ساعت اچ شدند. هم‌چنین، به منظور مشاهده توزیع‌پذیری نانولوله‌های کربنی نمونه‌ی کامپوزیتی حاوی ۱ درصد وزنی نانولوله‌کربنی به مدت ۸ ساعت اچ شد. همان‌طور که شکل (۱) نشان می‌دهد ساختار کامپوزیتی کاملاً حاصل شده‌است. نانولوله‌های کربنی به خوبی در زمینه‌ی پلی‌اتیلن توزیع شده و اثری از آگلومره شدن در ریزساختار وجود ندارد. نقطه‌ی دایره شکل روی سطح رسوب‌هایی با ترکیب $\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ می‌باشند که حین فرآیند اچ تشکیل شده‌اند.

نتایج

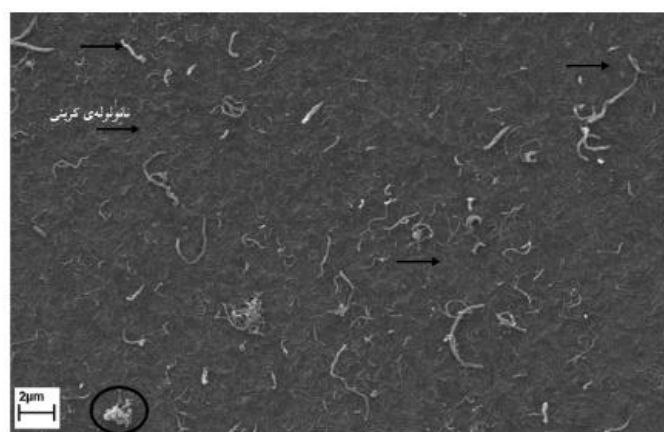
فرآیند بلورینگی غیرهم‌دما. شکل (۲) منحنی تغییرات توان مصرفی برحسب دما برای نمونه‌ی پلی‌اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های آن را نشان می‌دهد. باتوجه به شکل (۲) با افزایش سرعت سرمایش گستره‌ی نمودار وسیع‌تر شده و به سمت دماهای کمتر انتقال می‌یابد. در سرعت‌های سرمایش کم، نمونه مدت زمان بیش‌تری در دمای بالا باقی بوده و تحرک‌پذیری مولکول‌ها افزایش می‌یابد، در نتیجه فرصت برای جوانه‌زنی و بلورینه شدن افزایش یافته و بلورینگی در دماهای بیش‌تری خاتمه می‌یابد. علاوه بر این با افزایش سرعت سرمایش، مادون انجماد افزایش یافته و کاهش تحرک‌پذیری مولکول‌ها سبب افت پیشرفت بلورینگی می‌شود.

میکرومتر و خلوص بیش از ۹۵ درصد از تولیدات شرکت Nanolin چین به عنوان فاز ثانویه استفاده گردید. به منظور افزایش پایداری حرارتی و فرایندپذیری مناسب‌تر پلی‌اتیلن مذکور از استئارات کلسیم و آنتی اکسیدان با نسبت ۰/۲ و ۱۵ درصد وزنی به پلی‌اتیلن اضافه شد.

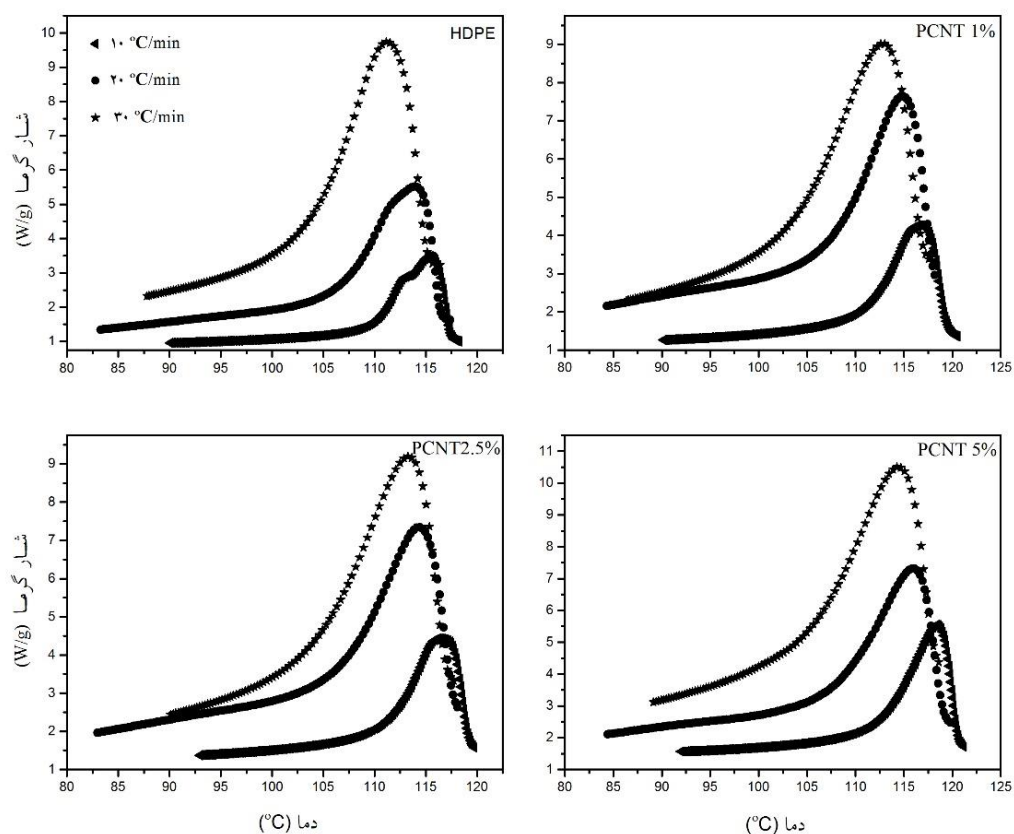
نمونه سازی. به منظور کامپوزیت سازی ابتدا مقادیر ۱، ۲/۵ و ۵ درصد از نانولوله‌ی کربنی به پودر پلی‌اتیلن اضافه گردید. قبل از فرایند اکستروژن، پودر پلی‌اتیلن و مخلوط پودر کامپوزیتی آن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در آون خلأ به مدت ۴ ساعت قرار داده شد تا نمونه‌ها به‌طور کامل خشک گردد. در فرآیند اکستروژن سرعت مارپیچ‌ها ۹۰ دور بر دقیقه، مدت زمان مخلوط‌سازی پس از ثابت شدن گشتاور ۱ دقیقه و دمای محفظه اکستروژن ۱۹۰ درجه سانتیگراد انتخاب گردید. پس از مخلوط‌سازی در حالت مذاب، مخلوط کامپوزیتی مذاب توسط سیلندر پیش‌گرم شده به دستگاه تزریق و قالب که به ترتیب دمای ۱۹۰ و ۳۰ درجه سانتیگراد را دارند با فشار تزریق ۷۰۰ بار منتقل شده و به مدت ۳۰ ثانیه نگه‌داری شد.

آنالیز حرارتی روبشی تفاضلی. به منظور بررسی خواص ترمودینامیکی و حرارتی پلی‌اتیلن با چگالی بالا و نانوکامپوزیت‌های آن از آزمون حرارتی روبشی تفاضلی استفاده شد. کالیبراسیون دمایی دستگاه با اندازه‌گیری دمای ذوب ایندیم خالص انجام شد. سیکل انجام شده بر روی نمونه‌ها به این صورت است که تمامی نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، از دمای ۱۰ تا دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شده، به مدت ۵ دقیقه در این دما نگه‌داری شده و سپس با سه سرعت متفاوت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای اتاق سرد شده و با همان سرعت، مجدداً تا دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت‌دهی شده‌اند. اتمسفر مورد استفاده در این آزمون هوا است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی. از دستگاه میکروسکوپ



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی 1% PCNT در بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰X جهت ارزیابی توزیع نانوله کربنی در زمینه پلی اتیلن



شکل ۲ منحنی تغییرات توان مصرفی برحسب دما برای نمونه‌ی پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های آن در سرعت‌های سرمایش مختلف

جدول ۱ داده‌های مربوط به دمای شروع تحول، دمای پیک انجماد، درصد بلورینگی، تفاضل دمای شروع تحول و دمای پیک تحول انجماد و شیب خط مماس بر منحنی در انتهای فرآیند

نمونه	نرخ سرمایش (°C/min)	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	ΔH (J/g)	X (%)	T _o - T _p (°C)	N=tan α
HDPE	۱۰	۱۱۸/۲۴	۱۱۵/۳۷	۱۰۹/۷۶	۳۷/۴۵	۲/۸۷	-۱/۹۱
	۲۰	۱۱۷/۳۷	۱۱۳/۹۱	۱۲۵/۸۳	۴۲/۹۳	۳/۴۶	-۲/۵
	۳۰	۱۱۸/۶	۱۱۱/۱۳	۱۶۷/۰۱	۵۶/۹۸	۷/۴۷	-۲/۴
PCNT 1%	۱۰	۱۱۹/۷۱	۱۱۶/۲۷	۱۳۹/۵	۴۷/۴۴	۳/۴۴	-۱/۸
	۲۰	۱۱۸/۰۹	۱۱۴/۴	۱۶۲/۳۲	۵۵/۳۸	۳/۶۹	-۲/۲۲
	۳۰	۱۱۷/۷۳	۱۱۳/۲۶	۱۵۶/۳۸	۵۳/۳۵	۴/۴۷	-۲/۲۵
PCNT 2.5%	۱۰	۱۲۰/۵۴	۱۱۶/۶۶	۱۵۴/۴۴	۵۲/۶۹	۳/۸۸	-۱/۱۸
	۲۰	۱۱۸/۱۸	۱۱۴/۹۱	۱۴۸/۳۳	۵۰/۶۱	۳/۲۷	-۲/۳۷
	۳۰	۱۱۸/۳۲	۱۱۳/۰۱	۱۷۱/۲۳	۵۸/۴۲	۵/۳۱	-۱/۸۴
PCNT 5%	۱۰	۱۲۱/۱۹	۱۱۸/۴۵	۱۷۹/۴۵	۶۱/۲۲	۲/۷۴	-۲/۴۵
	۲۰	۱۱۹/۷۸	۱۱۵/۸۲	۱۷۳/۴	۵۹/۱۶	۳/۹۶	-۱/۹۴
	۳۰	۱۱۸/۶	۱۱۴/۲۸	۱۶۹/۱۲	۵۷/۷۰	۴/۳۲	-۲/۲۹

رابطه‌ی (۱) محاسبه می‌شود:

$$X = \frac{\Delta H_{\text{Solidification}}}{\Delta H^0} \quad (1)$$

در این رابطه ΔH انجماد، سطح زیر منحنی حرارتی روبشی تفاضلی و ΔH^0 آنتالپی انجماد نمونه ۱۰۰٪ بلورین پلی‌اتیلن با چگالی بالا می‌باشد. درصد بلورینگی با تقسیم ΔH بر مقدار آنتالپی انجماد نمونه‌ی پلی‌اتیلن ۱۰۰٪ بلورین بدست می‌آید، در نتیجه روند تغییرات X همانند ΔH است. بیشینه بلورینگی در نمونه کامپوزیتی با ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی به‌دست آمده‌است.

با استفاده از نتایج تست کالریمتری روبشی تفاضلی می‌توان اطلاعاتی پیرامون نرخ جوانه‌زنی و رشد اسفرولایت‌ها نیز به‌دست آورد. تفاضل دمای شروع تحول و دمای انجماد ($T_o - T_p$) رابطه عکس با نرخ رشد اسفرولایت‌ها دارد. همان‌طور که دیده می‌شود بیش‌ترین نرخ رشد اسفرولایت‌ها در نمونه‌ی کامپوزیتی با ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی حاصل شده‌است. با افزایش سرعت سرمایش در یک نمونه، نرخ رشد روند کاهشی از خود نشان می‌دهد که به‌دلیل کاهش

جدول (۱) دمای شروع (T_{onset})، دمای پیک (T_{peak})، آنتالپی فرآیند انجماد (ΔH)، درصد بلورینگی (X)، مدت زمان انجماد و تفاضل دمای شروع تحول و دمای پیک فرآیند انجماد ($T_o - T_p$) را نشان می‌دهد. در یک سرعت سرمایش ثابت T_o و T_p هر دو در حضور نانولوله‌ها افزایش نموده که نشان‌دهنده‌ی تأثیر نانولوله‌ی کربنی در سینتیک تبلور پلی‌اتیلن چگالی بالا در نواحی تحت کنترل جوانه‌زنی است. دمای T_p با انعطاف‌پذیری زنجیره‌ها مرتبط است، نانوذرات انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری را کاهش داده و در نتیجه سبب افزایش دمای انجماد می‌شود. افزایش دمای شروع تحول در حضور نانولوله‌ها نشان می‌دهد که آنها به عنوان نقاط جوانه‌زنی رفتار می‌کنند.

مقایسه میزان آنتالپی انجماد نشان می‌دهد که در حضور نانولوله‌های کربنی آنتالپی فرایند افزایش یافته که به سبب که تفاوت ظرفیت گرمایی ویژه‌ی پلی‌اتیلن و نانولوله‌ی کربنی و افزایش درصد بلورینگی پلی‌اتیلن در حضور نانولوله‌ها می‌باشد.

درصد بلورینگی نمونه پلی‌اتیلن و کامپوزیت‌های آن از

نانولوله‌های کربنی دمای شروع بلورینگی به سمت دماهای بالاتر رفته و انجماد در بازه دمایی طولانی‌تری رخ می‌دهد.

سینتیک بلورینگی غیرهم‌دما

مدل اورامی. مدل اورامی رایج‌ترین روش توضیح مرحله‌ی اولیه‌ی سینتیک بلورینگی غیرهم‌دماست. در این مدل طبق رابطه‌ی (۳) می‌توان تغییرات بلورینگی نسبی با گذشت زمان را تعیین نمود.

$$X(t) = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (3)$$

در این رابطه $X(t)$ بلورینگی نسبی در زمان t ، n عدد اورامی که اطلاعات قابل قبولی از مکانیزم جوانه‌زنی و نحوه‌ی رشد بلورها در اختیار می‌گذارد و k عدد ثابتی است که نرخ بلورینگی را نشان می‌دهد.

رابطه‌ی (۳) را می‌توان به صورت لگاریتمی زیر بازنویسی کرد.

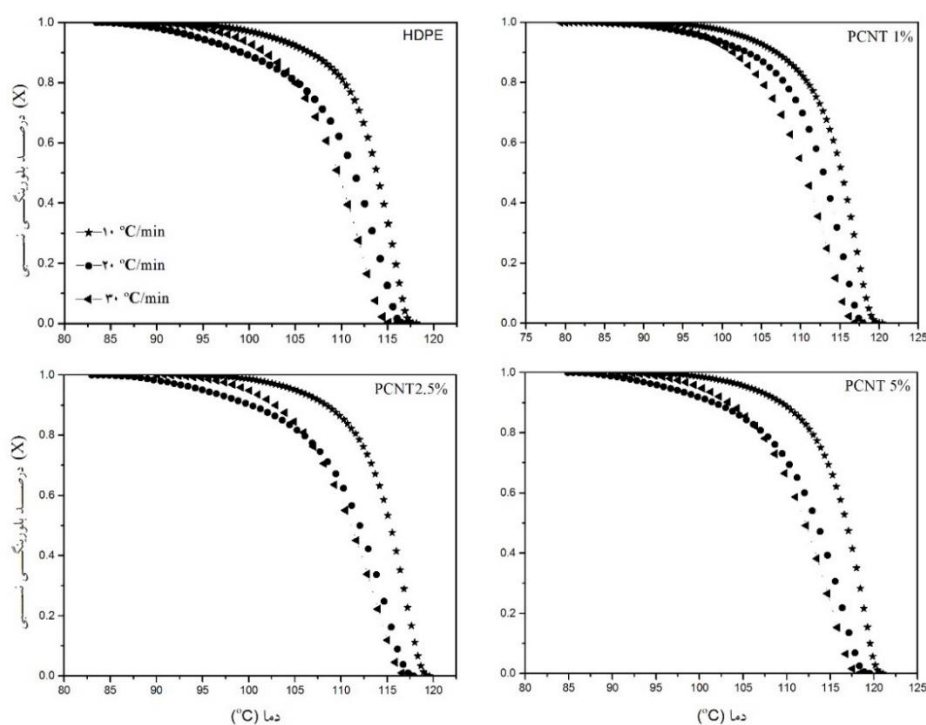
$$\log[-\ln(1 - X(t))] = \log k + n \log t \quad (4)$$

زمان انجماد و فرصت کم‌تر جهت رشد اسفرولایت‌ها می‌باشد.

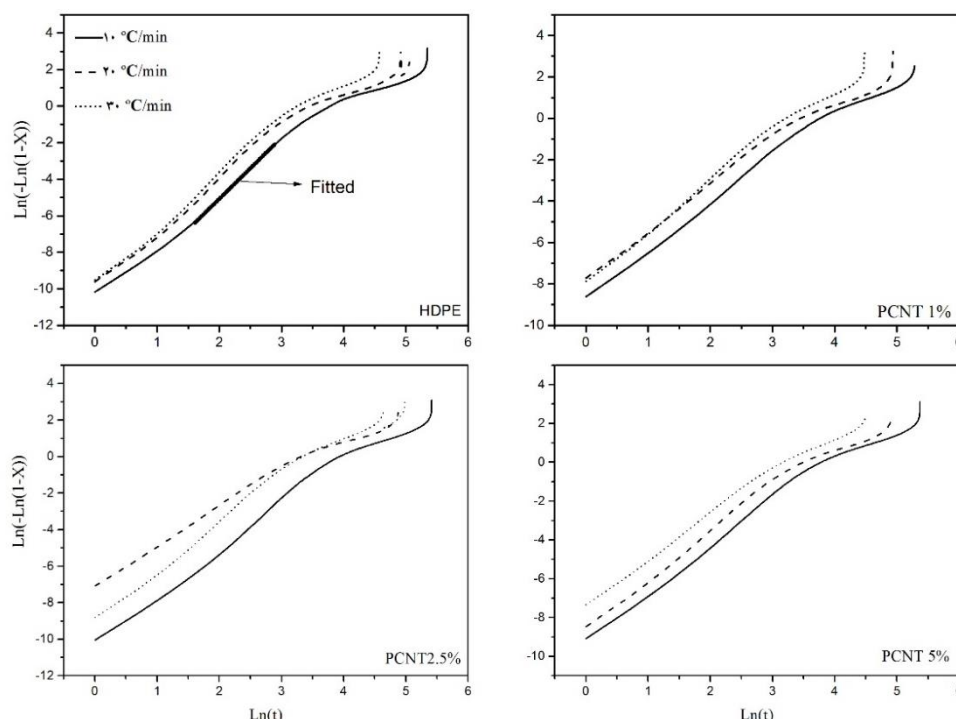
شیب خط مماس بر منحنی در انتهای فرآیند انجماد نشان‌دهنده نرخ جوانه‌زنی است. با توجه به جدول (۱) بیشترین مقدار $\tan \alpha$ مربوط به نمونه‌های کامپوزیتی با ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی و در سرعت سرمایش ۱۰ و نمونه پلی‌اتیلن با چگالی بالا در سرعت سرمایش ۱۰ و ۲۰ است. درصد بلورینگی نسبی از رابطه‌ی (۲) محاسبه می‌شود:

$$X(t) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT}\right) \times dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dT}\right) \times dT} \quad (2)$$

انتگرال صورت کسر مربوط به گرمای آزاد شده در زمان t و انتگرال مخرج گرمای کل آزاد شده پس از اتمام بلورینگی را نشان می‌دهد. شکل (۳) منحنی بلورینگی نسبی برحسب دما را نشان می‌دهد. با افزایش سرعت سرمایش شروع بلورینگی در دماهای کم‌تری رخ می‌دهد. با افزایش درصد



شکل ۳ نمودار درصد بلورینگی نسبی بر حسب دما برای نمونه‌ی پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های آن در سرعت‌های سرمایش مختلف



شکل ۴ نمودار $\ln(-\ln(1-X))$ بر حسب $\ln(t)$ برای نمونه‌ی پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های آن در سرعت‌های سرمایش مختلف

که ریزساختار متفاوتی نیز مشاهده شود و همان‌طور که شکل (۵-ب) نشان می‌دهد، ریزساختار در نمونه کامپوزیتی دیگر حالت اسفرولایتی ندارد.

مدل کیسینگر. یکی از مهم‌ترین پارامترهای تفسیر استحاله، انرژی فعال‌سازی (E_a) است. از مدل‌های مستقل و وابسته متعددی می‌توان این پارامتر را محاسبه کرد. کیسینگر [24] مدلی را ارائه کرد که از رابطه‌ی (۵) برای محاسبه انرژی فعال‌سازی استفاده می‌کند.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \left\{ \ln \frac{AR}{E_a} + \ln[n(1-X_m)^{n-1}] \right\} - \frac{E_a}{RT_m} \quad (5)$$

در این رابطه β نرخ سرمایش و T_m دمای متناسب با قله‌ی منحنی کالوریمتری روبشی تفاضلی است. با رسم $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ بر حسب $\frac{1}{T_p}$ خط صافی به‌دست می‌آید که شیب آن برابر E_a/R است. شکل (۶) نمودارهای کیسینگر نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای

شکل (۴) نمودار $\ln(-\ln(1-X_t))$ بر حسب $\ln(t)$ را نشان می‌دهد. در تمامی نمونه‌ها و سرعت‌ها، این نمودار از دو قسمت تشکیل شده است. قسمت اول رابطه‌ی خطی را نشان می‌دهد که n و k به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ آن محاسبه می‌شوند. در قسمت دوم، نمودار از حالت خطی خارج شده که مربوط به بلورینگی ثانویه و برخورد اسفرولایت‌هاست. جدول (۲) مقادیر میانگین n و k در نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حضور نانولوله‌های کربنی مقدار k افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی افزایش سرعت تبلور در حضور نانولوله‌های کربنی است. مقدار n نیز با تغییر درصد نانولوله‌ی کربنی در نمونه کامپوزیتی تغییر می‌کند که نشان‌دهنده تغییر در مکانیزم جوانه‌زنی و رشد اسفرولایت‌ها می‌باشد.

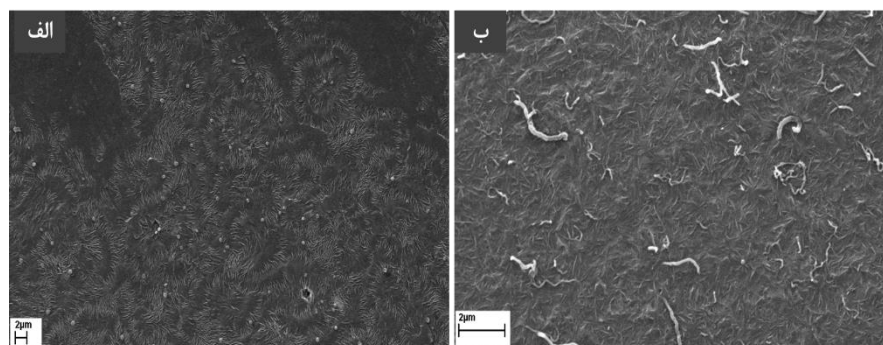
ریزساختار نمونه‌های HDPE و PCNT1% در شکل (۵)

دیده می‌شود. ساختار منظم اسفرولایتی در نمونه HDPE (شکل ۵-الف)) در تطابق با مقدار شاخص اورامی محاسبه شده‌است و یکدیگر را تأیید می‌کنند. از آنجایی که با افزودن نانولوله‌های کربنی عدد اورامی تغییر می‌کند، انتظار می‌رود

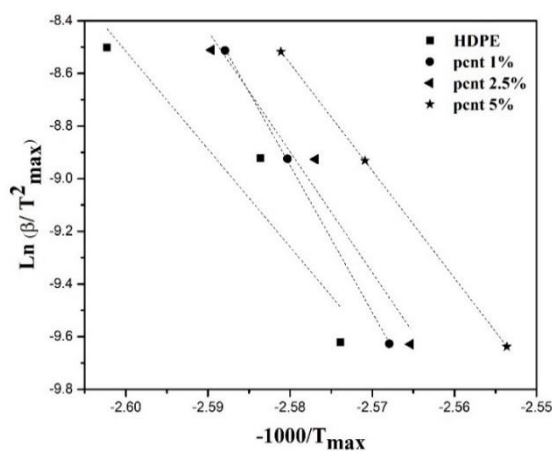
نمونه‌های HDPE، PCNT1%، PCNT2.5% و PCNT5% آن‌ها ۰/۹۸۲۱۵، ۰/۹۹۹۶۷، ۰/۹۴۰۳۵ و ۰/۹۹۹۹۸ است. به ترتیب ۱۶۰، ۴۶۳، ۳۸۵ و ۳۳۹ کیلوژول و R^2 متناسب با

جدول ۲ پارامترهای اورامی (n و k) در سرعت‌های سرمایش مختلف

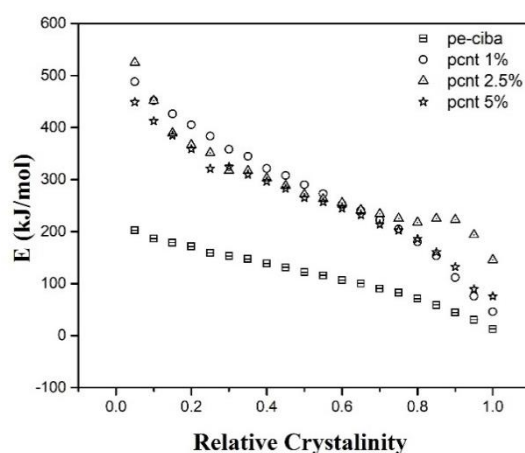
نمونه	سرعت سرمایش (°C /min)	n	k	میانگین n
HDPE	۱۰	۳/۲	$۸/۹۳ \times ۱۰^{-۶}$	
	۲۰	۳/۴	$۱/۸۵ \times ۱۰^{-۵}$	۳/۴
	۳۰	۳/۵	$۲/۱۵ \times ۱۰^{-۵}$	
PCNT 1%	۱۰	۲/۵	$۸/۷۳ \times ۱۰^{-۵}$	
	۲۰	۲/۵	$۲/۹ \times ۱۰^{-۴}$	۲/۶
	۳۰	۲/۸	$۱/۹ \times ۱۰^{-۴}$	
PCNT 2.5%	۱۰	۲/۸	$۱/۷ \times ۱۰^{-۵}$	
	۲۰	۲/۳	$۶/۶ \times ۱۰^{-۴}$	۲/۸
	۳۰	۳	$۳/۰۸ \times ۱۰^{-۵}$	
PCNT 5%	۱۰	۲/۷	$۴/۷ \times ۱۰^{-۵}$	
	۲۰	۲/۸	$۹/۹ \times ۱۰^{-۵}$	۲/۷
	۳۰	۲/۶	$۴/۴ \times ۱۰^{-۴}$	



شکل ۵ ریزساختار نمونه الف) HDPE در بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰x و ب) PCNT1% در بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰۰x



شکل ۶ نمودار $\ln(\beta/T_p^2)$ بر حسب $-1000/T_{max}$ برای نمونه‌های مختلف بر اساس مدل کیسینگر



شکل ۷ انرژی فعال‌سازی در مقادیر مختلف کسر استحالتهای انجام شده، مطابق با مدل OFW در نمونه‌های مختلف

که در این رابطه β ، R ، E_a و T به ترتیب نرخ سرمایش، ثابت گازها و دما در یک مقدار مشخص از کسر استحاله (α) است و شیب $\log \beta$ برحسب $1/T$ مقدار انرژی فعال‌سازی در همان کسر استحاله را مشخص می‌کند. در شکل (۷)، E_a برحسب α رسم شده است. مطابق نمودارها، با افزایش α کاهش انرژی فعال‌سازی رخ داده است. در فرآیند بلورینگی، جوانه‌زنی و رشد هم‌زمان و با مقادیر متفاوتی از انرژی فعال‌سازی اتفاق می‌افتد. در مراحل اولیه بلورینگی، فرآیند عمدتاً تحت کنترل جوانه‌زنی است و E_a دارای مقادیر بالایی است. با پیش‌روی فرآیند، نقش رشد بیش‌تر شده و در نتیجه افت انرژی فعال‌سازی دیده می‌شود. علاوه بر این، حضور نانولوله‌های کربنی منجر به افزایش انرژی فعال‌سازی در مراحل اولیه جوانه‌زنی و رشد بلورک‌ها می‌شود.

نتیجه‌گیری

۱. با افزایش سرعت سرد کردن، گستره‌ی منحنی کالوریمتری روبشی تفاضلی وسیع‌تر گشته و به سمت دماهای کم‌تر می‌رود.
۲. دمای شروع تحول، دمای انجماد و آنتالپی انجماد در حضور نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.
۳. درصد بلورینگی با افزودن نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربنی، انرژی فعال‌سازی افزایش می‌یابد. حضور نانولوله‌ها از دو طریق بر انرژی فعال‌سازی اثر می‌گذارد. از یک طرف نانولوله‌ها به‌عنوان نقاط جوانه‌زنی عمل کرده و باعث کاهش E_a می‌شوند.

از طرف دیگر، نانولوله‌های کربنی با کاهش انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری، فرآیند جوانه‌زنی را به تأخیر انداخته و در نتیجه انرژی بیشتری برای جوانه‌زنی مورد نیاز است. همان‌طور که گفته شد در حضور نانولوله‌های کربنی E_a افزایش می‌یابد. البته علی‌رغم نقش جوانه‌زنی نانولوله‌ها، حرکت و منظم شدن زنجیره‌های پلیمری به راحتی نمونه‌های پلیمر خالص صورت نمی‌گیرد.

مدل Ozawa-Flynn-Wall (OFW). با به‌کارگیری مدل کیسینگر یک مقدار میانگین برای انرژی فعال‌سازی کل فرآیند بلورینگی می‌توان محاسبه کرد. روش‌های دیگری نیز وجود دارند که امکان محاسبه‌ی E_a را به صورت مقادیر پیش‌رونده با کسر استحالتهای انجام شده، در اختیار قرار می‌دهند. با به‌کارگیری مدل OFW [۲۵، ۲۶] و رابطه‌ی (۶) می‌توان مقدار E_a را در هر کسری از استحاله محاسبه نمود.

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT} \quad (6)$$

۴. بیشینه‌ی درصد بلورینگی ۶۱/۲۲ درصد، در نمونه‌ی ۵% PCNT و در سرعت سرمایش ۱۰°C/min حاصل شد.
۵. تغییر شاخص اورامی (n)، از مقدار ۳ به ۲ در نمونه‌های کامپوزیتی نشان‌دهنده‌ی تغییر در مکانیزم جوانه‌زنی و رشد بلورک‌هاست.
۶. طبق مدل کیسینگر، انرژی فعال‌سازی فرآیند بلورینگی در حضور نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.
۷. نتایج مدل OFW نشان می‌دهد که با پیش‌روی فرآیند بلورینگی و چیره شدن رشد بر جوانه‌زنی، انرژی فعال-سازی افت می‌کند.

مراجع

1. Rusu M., Sofian N., Rusu D., "Mechanical and thermal properties of zinc powder filled high density polyethylene composites", *Polymer Testing*, Vol. 20, pp. 409-417, (2001)
2. Murty M., Grulke E., Bhattacharyya D., "Influence of metallic additives on thermal degradation and liquefaction of high density polyethylene (HDPE)", *Polymer degradation and stability*, Vol. 61, pp. 421-43, (1998).
3. Jin Y.-H., et. al., "Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene", *Macromolecular rapid communications*, Vol. 23, pp. 135-140, (2002).
4. Liu T., et. al., "Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites", *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 7214-7222, (2004).
5. Sánchez S., et. al., "Carbon nanotube/polysulfone soft composites: preparation, characterization and application for electrochemical sensing of biomarkers", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 11, pp. 7721-7728, (2009).
6. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., "Physical properties of carbon nanotubes", Vol. 35, World Scientific, (1998).
7. Moniruzzaman M., Winey K.I., "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes", *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 5194-5205, (2006).
8. Ajayan P., "Nanotubes from carbon", *Chemical reviews*, Vol. 99, pp. 1787-1800, (1999).
9. Trujillo M., et. al., "Thermal and morphological characterization of nanocomposites prepared by in-situ polymerization of high-density polyethylene on carbon nanotubes", *Macromolecules*, Vol. 40, pp. 6268-6276, (2007).
10. Haggmueller R., Fischer J.E., Winey K.I., "Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: nucleating and templating polyethylene crystallites", *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 2964-2971, (2006).
11. Minus M.L., Chae H.G., Kumar S., "Polyethylene crystallization nucleated by carbon nanotubes under shear", *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 4, pp. 326-330, (2011).

12. Kim J., et. al., "Nonisothermal crystallization behaviors of nanocomposites prepared by in situ polymerization of high-density polyethylene on multiwalled carbon nanotubes", *Macromolecules*, Vol. 43, pp. 10545-10553, (2010).
13. Kumar S., et. al., "Fibers from polypropylene/nano carbon fiber composites", *Polymer*, Vol. 43, pp. 1701-1703, (2002).
14. Phang I.Y., et. al., "Crystallization and melting behavior of multi- walled carbon nanotube-reinforced nylon- 6 composite", *Polymer International*, Vol. 55, pp. 71-79, (2006).
15. Tzavalas S., et. al., "Effect of carboxy-functionalized multiwall nanotubes (MWNT-COOH) on the crystallization and chain conformations of poly (ethylene terephthalate) PET in PET-MWNT nanocomposites", *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 9150-9156, (2006).
16. Gao Y., et. al., "Functionalized multi-walled carbon nanotubes improve nonisothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate)", *Polymer Testing*, Vol. 27, pp. 179-188, (2008).
17. Ryan K., et. al., "Multiwalled carbon nanotube nucleated crystallization and reinforcement in poly (vinyl alcohol) composites", *Synthetic Metals*, Vol. 156, pp. 332-335, (2006).
18. Coleman J.N., et. al., "High performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength increase", *Advanced Functional Materials*, Vol. 14, pp. 791-798, (2004).
19. Cadek M., et. al., "Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites", *Applied physics letters*, Vol. 81, pp. 5123-5125, (2002).
20. Kodjie S.L., et. al., "Morphology and crystallization behavior of HDPE/CNT nanocomposite Part B: Physics ", *Journal of Macromolecular Science*, Vol. 45, pp. 231-245, (2006).
21. Grady B.P., et. al., "Nucleation of polypropylene crystallization by single-walled carbon nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, pp. 5852-5858, (2002).
22. Jin J., Song M., Pan F., "A DSC study of effect of carbon nanotubes on crystallisation behaviour of poly (ethylene oxide)", *Thermochimica acta*, Vol. 456, pp. 25-31, (2007).
23. Kim J.Y., Park H.S., Kim S.H., "Unique nucleation of multi-walled carbon nanotube and poly (ethylene 2, 6-naphthalate) nanocomposites during non-isothermal crystallization", *Polymer*, Vol. 47, No. 4, pp. 1379-1389, (2006).

بررسی میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در نانو کامپوزیت اپوکسی/نانولوله کربنی تقویت شده با ریبان های آلیاژ آمورف فاینمت*

سهیل جمالی^(۱) سمانه صاحبیان سقی^(۲) محسن حداد سبزواری^(۳)

چکیده

در این پژوهش نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله های کربنی تقویت شده با تک لایه ای از آلیاژ آمورف فاینمت با ترکیب شیمیایی $Fe_{73.5}Si_{16}B_7Nb_3Cu_1$ (ساخته شده توسط فرآیند ذوب ریزی چرخشی) به منظور محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس استفاده شده است. از آزمون پراش پرتوی ایکس به منظور شناسایی آمورف بودن ریبان های آلیاژ فاینمت و از آزمون ارتعاش مغناطیسی نمونه جهت بررسی میزان مغناطش نمونه های کامپوزیتی استفاده شد. همچنین، به منظور بررسی میزان محافظت نمونه های تهیه شده، از آزمایش جذب امواج الکترومغناطیس موج بر مستطیلی در ناحیه پرتوی ایکس (۸/۲ تا ۱۲/۴ گیگاهرتز) براساس استاندارد WR90 استفاده گردید. مشاهدات حاکی از آن است که میزان محافظت موثر در برابر امواج الکترومغناطیس در ناحیه پرتوی ایکس در نمونه های نانوکامپوزیتی با ۰/۱ و ۰/۵ درصد وزنی نانولوله کربنی تقویت شده با تک ریبان آلیاژ آمورف فاینمت به مقادیر ۱۵ و ۲۰ دسی بل به ترتیب رسیده است.

واژه های کلیدی محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس، نانوکامپوزیت، نانولوله کربنی، اپوکسی، آلیاژ آمورف فاینمت.

The Study of Electromagnetic Interference Shielding of Carbon Nanotube/ Epoxy Nanocomposite Reinforced by Finemet Amorphous Alloy

S. Jamali

S. Sahebian Saghi

M. Haddad Sabzevar

Abstract

In this research, nano composites of epoxy /carbon nanotube reinforced by one layer of Finemet amorphous alloy with chemical composition of $Fe_{73.5}Si_{16}B_7Nb_3Cu_1$ which was fabricated by planner flow melt spinning was used to investigate the electromagnetic interference shielding. X-ray diffraction test was done to characterize the Finemet amorphous alloy. Besides, vibrating sample magnetometer test was selected to measure the amount of magnetization of nanocomposites. Shielding effectiveness of composites over the X-band (8 to 10 GHz) was carried out by rectangular waveguide based on the WR90 standard. The results showed that the shielding effectiveness at X-ray band reaches 15 and 20 dB, respectively, in samples of nanocomposite of epoxy containing 0.1 and 0.5 wt.% carbon nanotube which was reinforced by one layer of Finemet amorphous alloy.

Key Words Electromagnetic Interference Shielding, Nano Composite, Carbon Nano Tube, Epoxy, Finemet amorphous alloy

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۱/۲۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۹/۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد و متالورژی، گرایش شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: s.sahebian@um.ac.ir

(۲) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) استاد گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد.

مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از وسایل الکتریکی و الکترونیکی چون کامپیوترهای دیجیتال، مودم‌ها، ایستگاه‌های تلویزیون و رادیو، مایکروویو، تلفن همراه، کامپیوتر و غیره به شدت افزایش پیدا کرده است. تعداد زیادی از این وسایل قابلیت انتشار انرژی‌های امواج رادیویی را دارند [1,3]. تابش‌های امواج الکترومغناطیس (مانند تابش‌های فرکانس بالا) می‌تواند سبب ایجاد آلودگی‌های صوتی، حرارتی و یا خرابی تجهیزات الکتریکی شوند. علاوه بر این، تابش امواج مذکور تأثیرات زیانباری بر سلامتی انسان‌ها دارند [3-7]. به عنوان نمونه می‌توان به جلوگیری از بازسازی DNA و RNA در بدن انسان، افزایش احتمال سرطان‌هایی نظیر سرطان خون و تغییر در فیزیولوژی مغز انسان اشاره نمود [8]. از تأثیرات منفی امواج بر عملکرد فیزیولوژیکی بدن می‌توان به تأثیر آن در فرآیند خواب و عملکردهای ادراکی مانند ضربان قلب و فشار خون اشاره نمود [9]. در پژوهش صورت گرفته توسط میکا (Mika) نشان داده شد که امواج الکترومغناطیس منتشر شده با فرکانس ۹۰۲ مگاهرتز که توسط گوشی‌های همراه تولید می‌شود، زمان پاسخ‌گویی مغز را به کارهای ساده افزایش می‌دهد [7]. این عوامل سبب ایجاد جنجالی جهانی در رابطه با به‌خطر افتادن سلامتی انسان به دلیل انتشار میدان‌های الکترومغناطیسی شده است. همچنین با توجه به روند رو به رشد استفاده از این ابزارها در کاربردهای تجاری، نظامی و محصولات الکتریکی، تولید موادی مناسب جهت محافظت در برابر انرژی‌های امواج الکترومغناطیس نیازی رو به فزونی است [1,10]. مواد محافظ در برابر امواج الکترومغناطیس، با هدف محدود نمودن انرژی امواج الکترومغناطیس و همچنین جلوگیری از تکثیر انرژی آنها در محیط، ساخته می‌شوند [11]. مکانیسم‌های محافظت مواد در برابر امواج الکترومغناطیس شامل بازتاب، جذب و بازتاب‌های متعدد است. در مکانیسم بازتاب امواج الکترومغناطیس، ماده‌ی محافظ بایستی رسانای الکتریکی باشد، که برای این امر

ایجاد و اتصال مسیرهای رسانا در داخل نمونه مورد نیاز می‌شود. در اثر برخورد امواج الکترومغناطیس با الکترون‌ها و حفره‌های داخل ماده‌ی محافظ، موج بازتاب شده و این امر منجر به از دست رفتن مقداری از انرژی موج می‌شود. اگرچه در مواد محافظ، رسانا بودن شرط اصلی نیست اما با افزایش خاصیت رسانایی در ماده، قابلیت محافظت افزایش می‌یابد [3,12-14]. دوان یوپینگ و همکارانش در ارتباط با رسانایی و حفاظت موثر (Shielding effectiveness -SE) در کامپوزیت پلی‌آنیلینگ (Poly Annealing) پژوهشی را انجام دادند. آنها رسانایی الکتریکی و حفاظت موثر کامپوزیت‌های رسانای ساخته‌شده از رزین سیلیکون با درصد‌های گوناگونی از اسید هیدروکلریک آلایده‌شده در پلی‌آنیلین (PAN-HCl) را در فرکانس‌های پایین (گستره‌ی ۳ تا ۱۵۰۰ مگاهرتز) بررسی نمودند. نتایج حاصل از پژوهش آنها نشان داد که حفاظت موثر کامپوزیت با افزایش نسبت PAN-HCl افزایش یافته است [10]. جذب، دومین مکانیسم محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس می‌باشد. برای ایجاد مکانیسم جذب قابل توجه در محافظ، بایستی دو قطبی‌های الکتریکی و یا مغناطیسی در ماده‌ی محافظ موجود باشند. سومین مکانیسم محافظت بازتاب پی‌درپی و متوالی است. به منظور محافظت از طریق مکانیسم بازتاب‌های متعدد، ماده‌ی محافظ بایستی دارای فصل مشترک قابل توجهی باشد [15]. امواجی که تحت تأثیر این مکانیسم‌ها قرار نگیرد، بدون اتلاف توان موج از ماده عبور می‌کنند.

مواد کامپوزیتی پایه پلیمر به دلیل وزن کم، هزینه‌ی تولیدی کم، استحکام به وزن بالا و فرآوری آسان جهت بکارگیری در مواد محافظ، امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [16]. در استفاده‌ی تجاری مواد محافظ، بایستی مواد کامپوزیت پایه پلیمری دارای محافظت موثر ۲۰ دسی‌بل باشند. برای نیل به این هدف بایستی کامپوزیت ساخته‌شده دارای رسانایی حداقل ۱ زیمنس بر متر باشد. این میزان رسانش را می‌توان با استفاده از شبکه‌های

غیرپیوسته‌ی رسانای عالی ایجاد نمود [17]. در سالهای اخیر مواد کربنی مانند گرافن، گرافیت، نانولوله‌ی کربنی، نانوفایبرها به عنوان فاز ثانویه هادی در زمینه پلیمری محافظت مطلوبی را در برابر امواج مایکروویو از خود نشان دادند، که زمینه مطالعاتی جدیدی در استفاده از ساختارهای کربنی در کاربردهای محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس است [6]. نانولوله‌های کربنی (Carbon Nano Tube - CNT) دارای خواص منحصر به فردی چون قطر کم، چگالی پایین، سطح مقطع زیاد، نسبت طول به قطر بالا، ساختار منحصر به فرد، رسانای الکتریکی بالا، استحکام مطلوب و پایداری حرارتی می‌باشند. از این مواد به عنوان پرکننده‌ی رسانا با بازدهی بالا در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری استفاده می‌شود. یکی از نقاط قوت آن تولید کامپوزیت‌های رسانا با درصد وزنی کم می‌باشد [6, 16, 18-21]. به منظور ایجاد حفاظت در برابر امواج الکترومغناطیس می‌توان از توزیع نانولوله کربنی در رزین‌های پلیمری جهت افزایش خواص الکتریکی مواد مرکب استفاده نمود [22, 23]. استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان پرکننده در رزین اپوکسی به دلیل افزایش خواص مکانیکی و الکتریکی ماده مرکب در کاربردهای متنوع توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است [24].

ینگ و همکارش پژوهشی را در فوم‌های کامپوزیتی پلی‌استیرن تقویت شده با نانولوله‌ی کربنی انجام دادند. آنها با افزایش ۷ درصد وزنی نانولوله‌ی کربنی در کامپوزیت، حدود ۲۰ دسی‌بل میزان محافظت موثر را مشاهده کردند. علاوه بر این آنها نشان دادند استفاده از نانولوله‌های کربنی به جای نانوالیاف‌های کربنی، در پلی‌استیرن حفاظت بیشتری ایجاد می‌شود. در پژوهش آنها، مکانیسم غالب در محافظت کامپوزیت پلی‌استیرن و نانولوله‌ی کربنی، بازتاب امواج الکترومغناطیس بود [19].

لیو و همکارانش از کامپوزیت پلی‌اورتان/نانولوله‌ی کربنی تک دیواره جهت بررسی حفاظت موثر در برابر

امواج الکترومغناطیس استفاده نمودند. آنها اختلاط نانولوله‌ی کربنی تک دیواره را با پلی‌اورتان به روش مخلوط سازی فیزیکی انجام دادند. ۲۰ درصد وزنی نانولوله کربنی تک‌دیواره، میزان حفاظت موثر ۱۷ دسی‌بل را از خود نشان داد. مکانیسم غالب در این ماده‌ی کامپوزیتی بازتاب بود. آنها نشان دادند که با افزایش میزان نانولوله کربنی تک‌دیواره و فرکانس، مکانیسم غالب از بازتاب به جذب تغییر می‌کند. علاوه بر این تحقیقات آنها نشان داد که در درصدهای وزنی بالاتر از ۱۰ درصد در فرکانس ثابت با افزایش نانولوله کربنی تک‌دیواره، خاصیت جذب در کامپوزیت افزایش یافته است. به عنوان نمونه در فرکانس ۱۲/۴ گیگاهرتز در کامپوزیت تقویت شده با ۱۵ درصد وزنی نانولوله‌ی کربنی، میزان بازتاب و جذب به ترتیب برابر ۵۲/۸ درصد و ۴۲/۷ درصد می‌باشد. آنالیز رفتار انتقال امواج الکترومغناطیس و خواص ذاتی کامپوزیت نشان داد که افزایش ممان میرایی (Loss Tangent) وابسته به افزایش قسمت موهمی ثابت دی‌الکتریک ماده‌ی کامپوزیتی هست [25]. محمد الصالح در سال ۲۰۱۵ بر تاثیر ساختار رسانایی بر محافظت موثر و نفوذ رسانایی نانوکامپوزیت پلیمر/نانولوله‌ی کربنی پژوهشی را انجام داد. وی نانوکامپوزیت پلیمر رسانا با حد آستانه نفوذ الکتریکی پایین و محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس بسیار بالا را با روش مخلوط کردن تر ساخت. در این روش، ذرات نانولوله‌ی کربنی در سطح بیرونی پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد (ultrahigh molecular weight polyethylene) قرار گرفت. شبکه‌های رسانایی جدا با آستانه نفوذ الکتریکی در ۰/۰۵۴ درصد حجمی نانولوله کربنی ایجاد شد. محمد الصالح نشان داد که در نانوکامپوزیت، با افزایش مقدار نانولوله‌ی کربنی، افزایش محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس وجود دارد و میزان محافظت در باند فرکانسی ایکس مستقل از فرکانس می‌باشد. برای مثال در ۱۰ درصد وزنی نانولوله‌ی کربنی، نانوکامپوزیت محافظت

گیگاهرتز) دست یافت. به این منظور از آلیاژ آمورف فاینمت به عنوان تقویت کننده با خاصیت مغناطیسی خوب در فرکانس های بالا استفاده شد. علاوه بر این، جهت ایجاد رسانش در کامپوزیت زمینه اپوکسی از نانولوله ی کربنی در درصد های وزنی ۰/۱ و ۰/۵ استفاده شد. در این پژوهش از آزمون امواج الکترومغناطیس موج بر مستطیلی جهت بررسی حفاظت موثر نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله ی کربنی تقویت شده با آلیاژ آمورف فاینمت طبق استاندارد WR90 استفاده شد.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از نانولوله ی کربنی چند دیواره و آلیاژ آمورف فاینمت با ترکیب شیمیایی $Fe_{73}Cu_1Nb_3Si_{13/5}B_{9/5}$ و رزین اپوکسی استفاده شد. همچنین به منظور حذف ناخالصی و ایجاد گروه های عاملی بر روی سطح نانولوله ی کربنی از اسید نیتریک با ۶۰ درصد خلوص ساخت مرک (آلمان) و آب دیونیزه استفاده گردید.

در تولید نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله کربنی، در مرحله ی ابتدایی، به منظور توزیع نانولوله های کربنی در اپوکسی، نانولوله های کربنی با استفاده از فرآیند اسیدشویی، عامل دار شد. بدین منظور، ۰/۱ گرم نانولوله ی کربنی در ۵ میلی لیتر اسید نیتریک، به مدت زمان ۲ ساعت در حمام اولتراسونیک ساخت کمپانی FALK ایتالیا (از سری LBS2 با توان 125 وات و فرکانس ۶۰-۴۰ کیلوهرتز) و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه ی سانتی گراد در همزن مغناطیسی مخلوط گردید. شستشو با آب مقطر در چندین مرحله جهت ایجاد pH=7 انجام شد. در نهایت خشک نمودن نمونه ها به مدت ۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد در آون تحت شرایط خلا صورت گرفت.

جهت ساخت کامپوزیت مقداری نانولوله کربنی با ۱۰ گرم اپوکسی در دمای ۵۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی، مخلوط گردید. محلول اپوکسی/نانولوله ی کربنی در درون قالب به ضخامت ۱ میلی متر ریخته شد و به منظور حذف حباب های نمونه به

۵۰ سی سیل را از خود نشان داد. با توجه به ساختارهای لایه ی نانولوله ی کربنی، محافظت نانولوله کربنی/ پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد از تمامی گزارشات انجام شده نانولوله ی کربنی/ نانوکامپوزیت پلیمری ساخته شده، بیشتر بود. این ساختار محافظت از طریق مکانیسم جذب را به دلیل لایه های ضخیم تر نانولوله ی کربنی بسیار زیاد می کند و مکانیسم بازتاب به دلیل کاهش سطح خارجی شبکه های رسانا کاهش یافته است [26]. آنجو و همکارانش با استفاده از کامپوزیت پلی تری متیلن ترپتالت (Trimethylene Terephthalate) و نانولوله ی کربنی چند دیواره با ۴/۷۶ درصد حجمی به میزان محافظت موثر ۲۳ دسی بل و ۴۲ دسی بل در باندهای فرکانسی ایکس و Ku، به ترتیب دست یافتند. آنها همچنین دریافتند که با افزایش نانولوله ی کربنی میزان محافظت موثر نیز افزایش پیدا می کند. کامپوزیت PPT به همراه نانولوله ی کربنی با ۵ الی ۱۰ درصد وزنی نانولوله ی کربنی می تواند به عنوان ماده محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس استفاده شود [3,4]. علاوه بر این، چن و همکارانش پژوهشی را در رابطه با افزایش بهره وری کامپوزیت های پلی استر/گرافن تقویت شده با نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) انجام دادند. آنها از روش ترکیب محلول پلی استر با گرماسنجی و احیا اکسید گرافن (TGO) و نانوذرات اصلاح شده ی Fe_3O_4 استفاده کردند. اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 در پژوهش آنان، سبب افزایش سازگاری با پلی استر و در نتیجه بهبود پراکندگی در زمینه ی پلی استر شد. آنها نشان دادند که در گستره ی فرکانسی ۹/۸ تا ۱۲ گیگاهرتز تنها با ۲/۲۴ درصد وزنی گرافن در کامپوزیت پلی استر/اکسید گرافن احیا شده / Fe_3O_4 ، بیش از ۳۰ دسی بل محافظت موثر ایجاد می شود. رسانایی الکتریکی اکسید گرافن احیا شده و نانوذرات Fe_3O_4 مغناطیسی باعث ایجاد این مقدار محافظت شده است [27].

در این پژوهش سعی بر آن است که با استفاده ماده کامپوزیتی زمینه اپوکسی به میزان بالایی از حفاظت در برابر امواج الکترومغناطیس در باند ایکس (۸/۲ تا ۱۲/۴

آمورف می‌باشد.

در شکل (۲) نمودار مغناطش بر حسب میدان اعمالی حاصل از آزمون مغناطیسی نمونه کامپوزیتی CNT0/5 در دمای اتاق آورده شده است. با توجه به شکل، به دلیل کم بودن مساحت محصور در نمودار، نمونه‌ی کامپوزیت تولید شده در برابر تغییر میدان اعمالی از خود مقاومتی نشان نمی‌دهد و از تلفات انرژی در اثر تغییر میدان اعمالی می‌توان صرف نظر کرد. این خاصیت نشان‌دهنده‌ی رفتار فرومغناطیس نرم نمونه‌ی کامپوزیتی CNT0/5 می‌باشد. به دلیل آنکه نمونه در میدان مغناطیسی، به راحتی مغناطیس می‌شود، می‌توان قابلیت محافظت امواج الکترومغناطیس از طریق مکانیسم جذب را در ماده را به مقدار کم پیش‌بینی نمود. در جدول (۱) مقادیر مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و وادارندگی آورده شده است. با توجه به اینکه در کامپوزیت‌های ساخته‌شده، نانولوله‌های کربنی رسانا بوده و از طرفی بیشترین کسر حجمی کامپوزیت‌های ساخته‌شده مربوط به رزین اپوکسی (ماده‌ی عایق) می‌باشد، تنها از آلیاژ آمورف فاینمت انتظار خاصیت مغناطیسی می‌رود. همین امر منجر شد تا از تست مغناطیسی کامپوزیت CNT-0/1 صرف‌نظر شود و نمودار مغناطیسی آن مشابه با ماده‌ی کامپوزیتی CNT-0/5 در نظر گرفته شود.

جدول ۱ مقادیر M_s ، M_R و H_C بدست‌آمده برای نمونه‌ی CNT-0/5

حاصل از آزمون VSM

مقدار	کیمت
۱۶emu/gr	مغناطش اشباع (M_s -Saturate Magnetization)
۰/۹emu/gr	مغناطش پسماند (M_R -Remanence)
۱/۸۴ Oe	وادارندگی (H_C -Coercivity)

در شکل (۳) طیف محافظت موثر (SE) امواج الکترومغناطیس نمونه‌ی کامپوزیتی CNT0/1 در محدوده‌ی فرکانسی ۸ تا ۱۲/۴ گیگاهرتز (محدوده‌ی ایکس) آمده

مدت ۲۴ ساعت در درون قالب تحت فشار قرار گرفت. نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله‌ی کربنی به ابعاد ۰/۴ در ۰/۹ اینچ (طبق استاندارد WR90) برش داده شد. سپس تک‌لایه‌ی آمورف فاینمت در بین نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله‌ی کربنی قرار گرفت. دو نمونه‌ی کامپوزیتی با ۰/۱ و ۰/۵ درصد وزنی نانولوله‌ی کربنی تهیه و به ترتیب با نام‌های CNT0/1 و CNT0/5 نامگذاری شده‌اند.

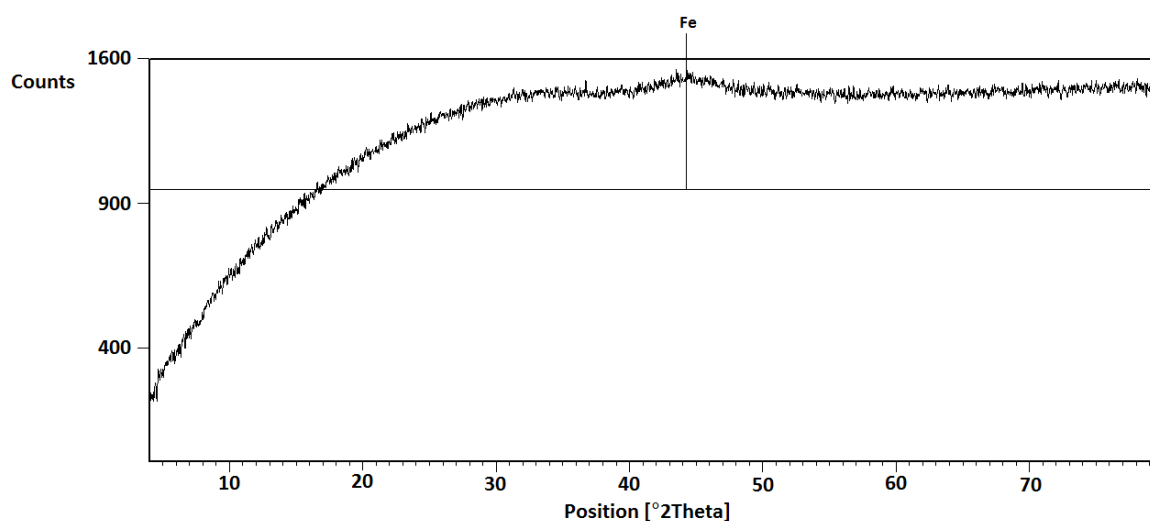
پراش اشعه‌ی پرتو ایکس با استفاده از اشعه $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج ۰۰۸۴۱، آنگستروم در محدوده‌ی $2\theta = 10-80$ و گام ۰/۰۲ درجه به منظور تشخیص آمورف بودن آلیاژ فاینمت مورد استفاده قرار گرفت. همچنین میزان محافظت موثر ماده‌ی مرکب تولیدی در برابر امواج الکترومغناطیس با کمک دستگاه جذب امواج الکترومغناطیس و براساس استاندارد WR90 در محدوده فرکانسی ۸ تا ۱۲ گیگاهرتز با استفاده از روش موج‌بر مستطیلی (Rectangular Waveguide) توسط دستگاه موج‌بر PNA E8363B و ساختار مستطیلی (Waveguide Structure) استفاده شد. از آزمایش مغناطیس‌سنج نمونه‌ی مرتعش (Vibrating Sample Magnetometer-VSM) مدل VSMF ساخت شرکت مغناطیس دانش پژوه کاشان جهت اندازه‌گیری مغناطش ماده استفاده شد.

نتایج و بحث

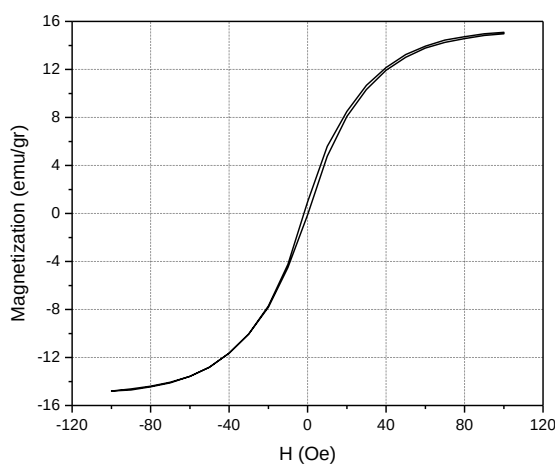
در شکل (۱) طیف پراش پرتوی ایکس آلیاژ آمورف فاینمت آمده است. با توجه به شکل، پیک عنصر آهن در زاویه تقریبی ۴۴ درجه مشاهده می‌شود. به دلیل حداکثر بودن درصد عناصر آهن موجود در آلیاژ و حل شدن عنصرهای دیگر در آهن، شبکه آهن افزایش حجم پیدا کرده و پیکی با انحراف از پیک شبکه آهن در پراش اشعه ایکس مشاهده می‌شود. با توجه به عدم وجود پیک تیز و همچنین وجود یک پیک پهن در طیف پراش اشعه ایکس آلیاژ، می‌توان ادعا نمود که آلیاژ مورد استفاده دارای ساختاری

نانولوله‌ی کربنی مربوط دانست. یانگ و همکارانش محافظت موثر کامپوزیت پایه پلیمر را در گستره‌ی فرکانسی ایکس مورد بررسی قرار دادند. با توجه به پژوهش آنها میزان محافظت نمونه‌ی کامپوزیتی با حضور ۰/۵ درصد وزنی نانولوله‌ی کربنی مقدار ۲/۵ دسی‌بل می‌باشد [۱۹]. با توجه به حضور مقدار کم نانولوله‌ی کربنی در نمونه‌ی کامپوزیتی CNT0/1، سهم آن در میزان محافظت کم بوده و بیشترین سهم محافظت مربوط به آلیاژ آمورف فاینمت می‌باشد.

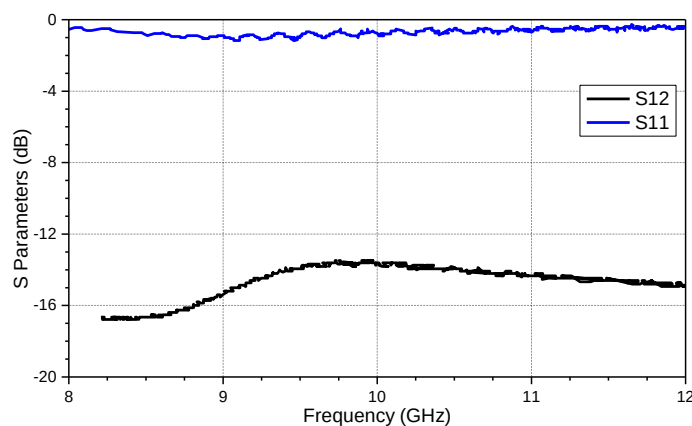
است. داده‌های خروجی این آزمایش به صورت نمودارهای S_{11} و S_{12} می‌باشد. مقادیر پارامترهای S_{11} و S_{12} به ترتیب، میزان بازتاب امواج و میزان محافظت نمونه‌ی کامپوزیتی را برحسب دسی‌بل نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار S_{12} برای CNT0/1 به طور میانگین برابر ۱۵- دسی‌بل می‌باشد. با توجه به مقادیر حاصل از S_{11} در شکل (۳)، محافظت از طریق بازتاب را مکانیسم غالب در نمونه کامپوزیتی می‌توان در نظر گرفت. بازتاب امواج الکترومغناطیس را می‌توان به حضور آلیاژ آمورف فاینمت و



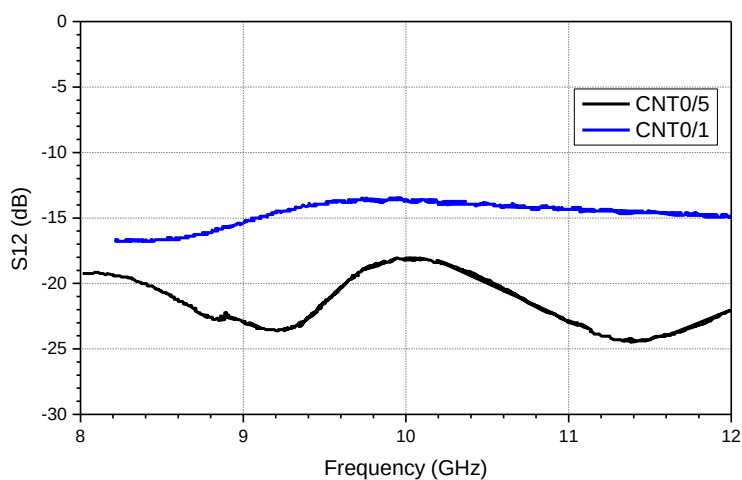
شکل ۱ طیف پراش پرتو ایکس آلیاژ آمورف فاینمت



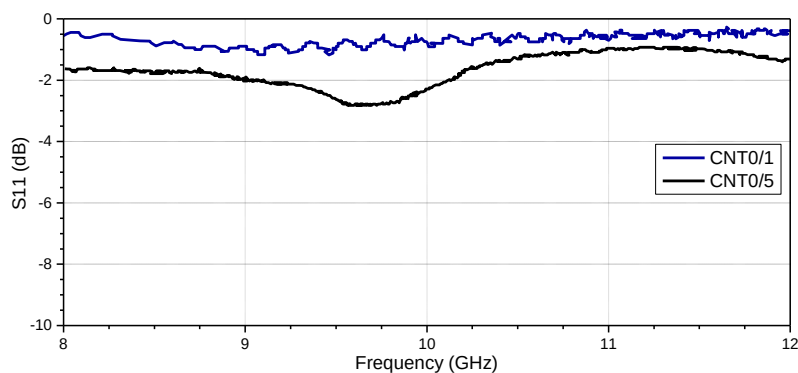
شکل ۲ نمودار مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای نمونه‌ی کامپوزیتی CNT-0/5



شکل ۳ طیف محافظت موثر امواج الکترومغناطیس نمونه‌ی کامپوزیتی CNT0/1 در باند ایکس



شکل ۴ نمودار پارامتر S_{12} برای نمونه‌های کامپوزیتی CNT0/5 و CNT0/1 در باند ایکس



شکل ۵ نمودار پارامتر S_{11} نمونه‌های کامپوزیتی CNT0/5 و CNT0/1 در باند ایکس

باند فرکانسی ایکس (۸ تا ۱۲ گیگاهرتز) برای دو نمونه‌ی کامپوزیتی CNT0/5 و CNT0/1 آورده شده است. با توجه

در شکل (۴) طیف پارامتر S_{12} که نشان‌دهنده‌ی حفاظت موثر امواج الکترومغناطیس کامپوزیت می‌باشد، در

حفاظت موثر توسط سایر مکانیسم‌های شده است. برای اندازه‌گیری میزان محافظت ماده از حفاظت موثر استفاده می‌شود. حفاظت موثر مواد بر حسب نسبت توان امواج عبوری (P_i) به توان امواج برخوردی (P_o) تعریف می‌گردد. بنابراین، حفاظت موثر (SE) طبق رابطه (۱) به دست می‌آید:

$$SE = 10 \log \left(\frac{P_i}{P_o} \right) \quad (1)$$

با جایگذاری مقدار متوسط S_{21} در نمونه‌های CNT0/1 و CNT0/5 میزان افت امواج الکترومغناطیس به ترتیب برابر ۷۷/۸۶ و ۸۶/۴۷ درصد می‌باشد، که به معنای افزایش میزان محافظت موثر ماده در برابر امواج الکترومغناطیس هست.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کامپوزیت لایه‌ای نانوکامپوزیت اپوکسی/نانولوله کربنی تقویت‌شده با آلیاژ آمورف آمورف فاینمت به منظور محافظت در برابر امواج الکترومغناطیسی تهیه شد. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده دارای درصدهای ۰/۱ و ۰/۵ درصد نانولوله کربنی می‌باشند. جهت شناسایی آمورف بودن لایه‌های آلیاژ آمورف از تست پراش پرتوی ایکس استفاده شد. نتایج آزمایش، حاکی از آمورف بودن و غالب بودن عنصر آهن در ریبان بود. از آزمون ارتعاش مغناطیسی به منظور شناسایی مغناطیس بودن ماده کامپوزیتی تهیه‌شده استفاده گردید. کم‌بودن میزان مقاومت ماده در برابر تغییرات میدان مغناطیسی خارجی دلیلی بر رفتار فرومغناطیس نرم نمونه کامپوزیتی تهیه شده، می‌باشد. در نهایت نمونه‌ها تحت آزمون محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس با استفاده از استاندارد WR90 در باند فرکانسی ۸ تا ۱۲ گیگاهرتز (باند ایکس) با استفاده از موج‌بر مستطیلی شکل قرار گرفتند. نمونه‌های کامپوزیتی CNT0/1 و CNT0/5 به ترتیب توان موج برخوردی را به میزان ۱۵ و ۲۰ دسی‌بل کاهش دادند. نتایج نشان داد،

به شکل، میزان حفاظت موثر برای نمونه کامپوزیتی CNT0/5 برابر ۲۰- دسی‌بل می‌باشد. با افزایش درصد نانولوله کربنی میزان محافظت موثر ماده در برابر امواج الکترومغناطیس افزایش پیدا کرده است. علت آن را می‌توان مرتبط با افزایش میزان رسانایی ماده کامپوزیتی با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی دانست. با افزایش نانولوله کربنی، میزان رسانایی ماده کامپوزیتی افزایش یافته که این امر منجر به افزایش برخورد امواج الکترومغناطیس با مسیرهای رسانایی داخل نمونه کامپوزیتی می‌گردد، که سبب محافظت بیشتر در برابر امواج الکترومغناطیس می‌شود. ژيانگ و يانگ در پژوهشی میزان محافظت موثر کامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانولوله کربنی را انجام دادند. آنها ادعا نمودند که با افزایش کسر حجمی نانولوله کربنی در کامپوزیت، میزان محافظت موثر افزایش یافته است، که به سبب افزایش رسانایی ماده کامپوزیتی در حضور نانولوله کربنی می‌باشد [19-28]. علاوه بر این نتایج آنها نشان داد که میزان محافظت موثر در کامپوزیت به کسر حجمی نانولوله کربنی وابسته است [28].

در شکل (۵) طیف پارامتر S_{11} که نشان دهنده بازتاب امواج الکترومغناطیس می‌باشد، در باند فرکانسی ایکس (۸ تا ۱۲ گیگاهرتز) برای دو نمونه کامپوزیتی CNT0/5 و CNT0/1 آورده شده است. به توجه به شکل، میزان پارامتر S_{11} برای نمونه کامپوزیتی CNT0/5 برابر ۲- دسی‌بل می‌باشد. با توجه به پارامترهای S_{11} و S_{12} نمونه کامپوزیتی CNT0/5 مشابه نمونه CNT0/1 مکانیسم غالب جهت محافظت بازتاب امواج الکترومغناطیس توسط آلیاژ آمورف فاینمت و با سهم کمتر، توسط نانولوله کربنی می‌باشد.

با مقایسه داده‌های S_{11} دو نمونه کامپوزیتی CNT0/5 و CNT0/1 مشاهده می‌شود که میزان بازتاب امواج الکترومغناطیس با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی کاهش یافته است، اما از آنجایی که حفاظت موثر در نمونه CNT0/5 نسبت به CNT0/1 روند افزایشی داشته است، می‌توان ادعا نمود که حضور نانولوله کربنی سبب افزایش

CNT0/5 در معادله‌ی محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس، میزان افت امواج به ترتیب برابر ۷۷/۸۶ و ۸۶/۴۷ درصد بدست آمد که به معنای افزایش میزان محافظت موثر ماده‌ی کامپوزیتی در برابر امواج الکترومغناطیس هست.

مکانیسم غالب جهت حفاظت در برابر امواج الکترومغناطیس، مکانیسم بازتاب توسط آلیاژ آمورف فاینمت و نانولوله‌های کربنی بود. حضور نانولوله‌ی کربنی در ماده‌ی کامپوزیتی، منجر به افزایش میزان رسانایی شده بود که به علت افزایش برخورد امواج الکترومغناطیس با مسیرهای رسانایی داخل نمونه‌ی کامپوزیتی، محافظت بیشتر در برابر امواج الکترومغناطیس افزایش پیدا کرد. با جایگذاری مقدار متوسط S_{21} در نمونه‌های CNT0/1 و

مراجع

1. Cheng K., Ramakrishna S., Lee K., "Electromagnetic shielding effectiveness of copper/glass fiber knitted fabric reinforced polypropylene composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 31, No. 10, pp. 1039-1045, (2000).
2. Ozimek M., Gaworska-Koniarek D., Wilczyński W., "Shields of Electromagnetic Wave Based on Amorphous and Nanocrystalline Soft Magnetic Materials", *International Conference on Environment and Electrical Engineering (EEEIC 2009)*: Karpacz, Polan, (2009).
3. Verma P., et. al., "Excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties of high loading carbon-nanotubes/polymer composites designed using melt recirculation equipped twin-screw extruder", *Carbon*, Vol. 89, pp. 308-317, (2015).
4. Gupta A., Choudhary V., "Electromagnetic interference shielding behavior of poly (trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 71, No. 13, pp. 1563-1568, (2011).
5. Jia L.-C., et. al., "Electrically conductive and electromagnetic interference shielding of polyethylene composites with devisable carbon nanotube networks", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 3, No. 36, pp. 9369-9378, (2015).
6. Singh A.P., et. al., "Probing the engineered sandwich network of vertically aligned carbon nanotube-reduced graphene oxide composites for high performance electromagnetic interference shielding applications", *Carbon*, Vol. 85, pp. 79-88, (2015).
7. Zhang L., et. al., "Preparation and characterization of graphene paper for electromagnetic interference shielding", *Carbon*, Vol. 82, pp. 353-359, (2015).
8. Su C.-I., Chern J.-T., "Effect of stainless steel-containing fabrics on electromagnetic shielding effectiveness", *Textile Research Journal*, Vol. 74, No. 1, pp. 51-54, (2004).
9. Huber R., et. al., "Exposure to pulsed high-frequency electromagnetic field during waking affects human

- sleep EEG", *Neuroreport*, Vol. 11, No. 15, pp. 3321-3325, (2000).
10. Yuping D., Shunhua L., Hongtao G., "Investigation of electrical conductivity and electromagnetic shielding effectiveness of polyaniline composite", *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 6, No. 5, pp. 513-518, (2005).
 11. Neelakanta P.S., "Handbook of electromagnetic materials: monolithic and composite versions and their applications", *CRC press*, (1995)
 12. Chung D., "Materials for electromagnetic interference shielding", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 9, No. 3, pp. 350-354, (2000).
 13. Shahzad F., et. al., "Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)", *Science*, Vol. 353, No. 6304, pp. 1137-1140, (2016).
 14. Cao M.-S., et. al., "Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 3, No. 26, pp. 6589-6599, (2015).
 15. Yang S., et. al. "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites", *Composites Part A: applied science and manufacturing*, Vol. 36, No. 5, pp. 691-697, (2005).
 16. Jou W.-S., Cheng H.-Z., Hsu C.-F., "The electromagnetic shielding effectiveness of carbon nanotubes polymer composites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 434, pp. 641-645, (2007)
 17. Yan D.X., et. al., "Structured Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites for Ultra-Efficient Electromagnetic Interference Shielding", *Advanced Functional Materials*, Vol. 25, No. 4, pp. 559-566, (2015).
 18. Shi S.-L., Liang J., "The effect of multi-wall carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding of ceramic composites", *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 25, pp. 255707, (2008).
 19. Yang Y., et. al., "Novel Carbon Nanotube–Polystyrene Foam Composites for Electromagnetic Interference Shielding", *Nano Letters*, Vol. 5, No. 11, pp. 2131-2134, (2005).
 20. Kong K., et. al., "Effect of processing methods and functional groups on the properties of multi-walled carbon nanotube filled poly (dimethyl siloxane) composites", *Polymer bulletin*, Vol. 69, No. 8, pp. 937-953, (2012).
 21. Mathur R., et. al., "Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites", *Polymer Composites*, Vol. 29, No. 7, pp. 717-727, (2008).
 22. Micheli D., et. al., "Electromagnetic characterization and shielding effectiveness of concrete composite reinforced with carbon nanotubes in the mobile phones frequency band", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 188, pp. 119-129, (2014).
 23. Hayashida K., Matsuoka Y., "Electromagnetic interference shielding properties of polymer-grafted carbon nanotube composites with high electrical resistance", *Carbon*, Vol. 85, pp. 363-371, (2015).

24. Kotsilkova R., et. al., "Effects of sonochemical modification of carbon nanotubes on electrical and electromagnetic shielding properties of epoxy composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 106, pp. 85-92, (2015).
25. Liu Z., Chen Y., "Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites", *Carbon*, Vol. 45, No. 4, pp. 821-827, (2007).
26. Al-Saleh M.H., "Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites", *Synthetic Metals*, Vol. 205, pp. 78-84, (2015).
27. Chen Y., et. al., "Enhanced electromagnetic interference shielding efficiency of polystyrene/graphene composites with magnetic Fe_3O_4 nanoparticles", *Carbon*, Vol. 82, pp. 67-76, (2015).
28. Xiang C., Pan Y., Guo J., "Electromagnetic interference shielding effectiveness of multiwalled carbon nanotube reinforced fused silica composites", *Ceramics international*, Vol. 33, No. 7, pp. 1293-1297, (2007).

مشخصه‌یابی پوشش‌های شیشه-سرامیک آپاتیت بر سطح زیرلایه فلزی آلیاژ Ti-6Al-4V به روش سل-ژل جهت کاربردهای پزشکی*

سارا شوروزی^(۱) علیرضا کیانی رشید^(۲) سحر ملازاده بیدختی^(۳) عباس یوسفی^(۴)

چکیده

پوشش‌های شیشه-سرامیک آپاتیت-آنورتیت توسط غوطه‌وری زیرلایه Ti-6Al-4V در سل‌هایی با مقادیر مناسب به صورت تک لایه و دولایه، تهیه گردیدند. سپس تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. از آنالیز پراش اشعه ایکس و آنالیز حرارتی تفاضلی، به ترتیب جهت تعیین ترکیبات تشکیل شده و بررسی تحولات صورت گرفته استفاده گردید. سختی و زبری پوشش‌ها، نیز به ترتیب توسط دستگاه میکروسختی و آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی، انجام گرفت. میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز یکنواختی و چسبندگی پوشش‌های تک لایه را نشان می‌دهند. نتایج نشان دادند که پوشش‌های دولایه دارای سختی بیش‌تری نسبت به پوشش‌های تک لایه می‌باشند. زبری تمامی پوشش‌ها در محدوده مناسب جهت کاربردهای دندانپزشکی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی پوشش‌های تک لایه آپاتیت و دولایه آپاتیت-آنورتیت؛ سل-ژل؛ سختی؛ زبری

Characterization of Apatite Glass-Ceramic Coatings on Ti-6Al-4V Substrate by Sol-Gel Method for Medical Application

S. Shoorvazi A. R. Kiani-Rashid S. Mollazadeh beidokhti Abbas Yousefi

Abstract

A single- and double-layer apatite-anorthite glass-ceramic coating was produced by dip coating sol-gel method on Ti-6Al-4V substrate. Heat treatment was performed at 800°C. DTA analysis was performed to determine the appropriate heat treatment temperatures. XRD analysis confirmed the intended crystalline compounds; and the morphology of the coated layer was investigated using a SEM. Hardness and roughness of each layer was measured by micro hardness test and AFM, respectively. SEM micrographs confirm the adhesion and uniformity of the first apatite layer. Micro hardness of the second (top) layer showed an increase compared to the first layer. The roughness of the coatings is in the appropriate limit for dental applications.

Key Words Apatite-anorthite double layer coatings; Sol-Gel; Microhardness; Roughness

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۱۱/۲۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۳/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۲) استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۳) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

Email: mollazadeh.b.stu@gmail.com

(۴) دکترای فیزیک مواد (شیشه و سرامیک)، موسسه تحقیقاتی پرتاووس، شرکت لعاب مشهد

مقدمه

موادی که در ایمپلنت‌ها و پروتزهای پزشکی استفاده می‌گردند، محدوده وسیعی دارند. آن‌ها عمدتاً شامل فازهای غیرآلی همانند شیشه‌ها، شیشه سرامیک‌ها و ترکیبات کلسیم فسفات می‌شوند که معمولاً به صورت پوشش بر روی زیرلایه‌های فلزی اعمال می‌گردند [1-5]. این زیرلایه‌ها معمولاً از جنس آلیاژهای تیتانیوم، فولادهای زنگ نزن و آلیاژهای کروم - کبالت می‌باشند [6] که در این میان، آلیاژهای تیتانیوم کاربرد فراوانی یافته‌اند [1,4,7-10]. آلیاژهای تیتانیوم خواص شیمیایی و مکانیکی خوبی دارند، اما به دلیل کمبود خواص زیست سازگاری و بایواکتیو بودن، کاربرد آن‌ها به عنوان ایمپلنت و یا پروتز بدون پوشش دهی، محدود می‌باشد و معمولاً آن‌ها با مواد بایواکتیو و زیست سازگار پوشش داده می‌شوند [6-8,10]. همچنین استفاده از پوشش‌های بایواکتیو علاوه بر خواص زیست سازگاری موجب بهبود دیگر خواص سطحی ایمپلنت نظیر سایش، اصطکاک، خستگی، خوردگی و ناپایداری شیمیایی می‌شوند [12-14]. از طرفی دیگر، استفاده از مواد پوشش دهنده کاشتنی‌ها همانند شیشه‌ها و شیشه سرامیک‌ها نیز به دلیل چقرمگی شکست ضعیف در برابر بارهای مکانیکی، به صورت بالک، محدود می‌باشد [8]. بنابراین ایمپلنت‌ها و پروتزها، استحکام و چقرمگی شکست را از زیرلایه فلزی و خواص زیست سازگاری، بایواکتیو و آنتی باکتریال بودن، مقاومت به خستگی، خوردگی و سایش را از پوشش‌های شیشه-سرامیک می‌گیرند [14]. تا کنون ترکیبات و سیستم‌های مختلفی از شیشه‌های بایواکتیو سنتز شده است [15-27]؛ اما تحقیقات در زمینه حضور شیشه و سرامیک در کنار یکدیگر محدود می‌باشد [28-31]. یکی از ترکیبات سرامیکی با ساختاری شبیه به بافت استخوان، هیدروکسی آپاتیت $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ ، می‌باشد که کاربرد وسیعی به عنوان یک ماده پوششی زیست سازگار و بایواکتیو بر روی کاشتنی‌ها دارد. استفاده از ایمپلنت‌های پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت موجب تهییج ترمیم استخوان می‌شوند که به بهبود نرخ رشد استخوان و استحکام پیوستگی ایمپلنت کمک می‌کنند. بنابراین این فاز موجب پیوند بین بافت استخوان و ایمپلنت و پایداری آن می‌شود [6]. آنورتیت با

فرمول شیمیایی $Ca[Al_2Si_2O_8]$ و سختی موس ۶/۵-۶، گروهی از مواد معدنی موجود در سنگ‌ها است که به وفور در طبیعت یافت می‌شود و دارای کاربردهای متعددی از جمله مواد اتصال دهنده پروتزها یا ریشه دندان می‌باشد. حضور آنورتیت در کنار فاز آپاتیت خواص مکانیکی و زیست سازگاری را بهبود می‌بخشد. ترکیب خاصی از آپاتیت و آنورتیت ویژگی‌های ظاهری شیشه تشکیل شده، نظیر شفافیت را ارتقا می‌بخشد [32]. از طرف دیگر حضور فاز آنورتیت در ساختار شیشه موجب افزایش سختی می‌گردد، یکنواختی ساختار را کنترل می‌کند و ضریب انبساط حرارتی را کاهش می‌دهد [33]. روش‌های متفاوتی جهت اعمال این پوشش‌های شیشه سرامیکی بر روی سطوح ایمپلنت‌ها وجود دارند که شامل روش ذوب، امولسیون چنگدانه، هیدروترمال، رسوب بیومیمتیک، رسوب الکتروفوریتیک، سل-ژل و ... می‌شوند [34-36]. روش سل-ژل به دلیل دمای پایین سنتز نسبت به سایر روش‌های قدیمی سنتز شیشه - سرامیک‌ها، کنترل دقیق شیمی و ساختار مواد در سطح مولکولی، ایجاد تخلخل در ابعاد نانو و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، در نتیجه کاهش هزینه‌های تولید، بسیار مورد توجه می‌باشد [37-38]. در این پژوهش، پوشش‌های تک لایه آپاتیت و پوشش‌های دولایه با ترکیب شیمیایی متفاوت لایه اول آپاتیت و لایه دوم آپاتیت-آنورتیت به روش سل-ژل تهیه گردیدند. اعمال پوشش‌های دو لایه جهت بررسی افزایش خواص مکانیکی نظیر میکروسختی و زبری سطح انجام گردید و در نهایت مورفولوژی و خواص مکانیکی پوشش‌های تک لایه و دو لایه با یکدیگر مقایسه گردیدند.

مواد و روش تحقیق

نخست جهت اطمینان حاصل کردن از تشکیل ترکیبات آپاتیت و آنورتیت در زمینه شیشه سیلیس، سیستم SiO_2 با ترکیب شیمیایی $61.3SiO_2-22.3CaO-9.3Al_2O_3-4.4P_2O_5-2.3ZnO$ با استفاده از پیش واکنش گره‌های مندرج در جدول (۱) به صورت زیر تهیه گردید:

جدول ۱ مواد اولیه مورد استفاده جهت سنتز شیشه-سرامیک حاوی آپاتیت و آنورتیت

ماده اولیه	نام تجاری	ترکیب شیمیایی	شرکت تولیدی
تترا اتیل اورتوسیلیکات	TEOS	$(C_2H_5O)_4Si$	مرک
تری اتیل فسفات	TEP	$C_6H_{15}O_4P$	مرک
نیتрат روی هگزا هیدراته		$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	مرک
کلسیم نیترات تتراهیدراته		$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	مرک
آلومینیوم نیترات نونا هیدراته	ANN	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	مرک
اسید نیتریک		HNO_3	مرک
اتانول		C_2H_5OH	فرشید طب ساز
آب دیونیزه	DI	H_2O	ایرانی
آمونیاک	NH_3 solution	NH_4OH	ایرانی

جهت بررسی توپوگرافی و ریزساختار پوشش ها استفاده گردید. از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با مدل Full Plus جهت بررسی میزان زبری سطوح پوشش ها و از دستگاه میکروسختی مدل BUEHLER 1600-6125 به منظور تعیین میکروسختی نمونه ها استفاده گردید.

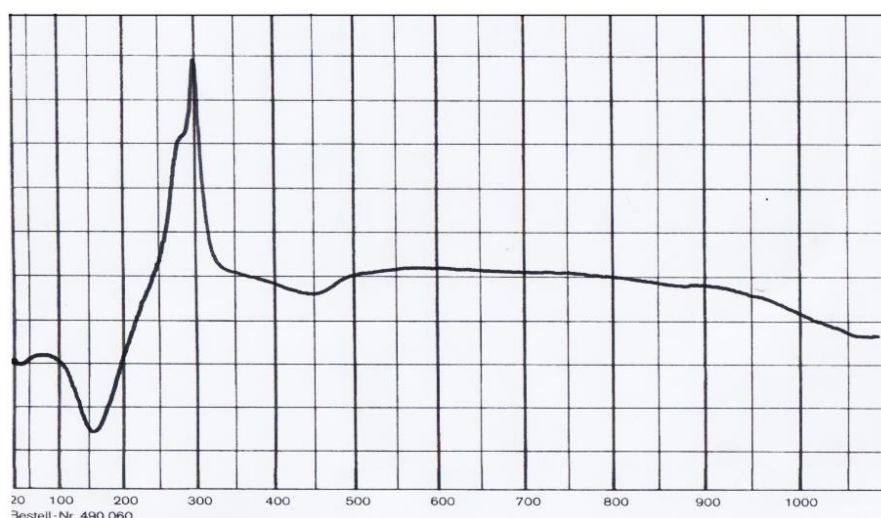
نتایج و بحث

آنالیز حرارتی تفاضلی نمونه S0 در شکل (۱) آورده شده است. شکل ۱(الف)، نتیجه آنالیز را پس از خشک کردن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه نشان می دهد و شکل ۱(ب)، نمودار آنالیز حرارتی افتراقی نمونه S0، پس از خشک کردن در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه می باشد. پیک های گرماگیر در دماهای بین ۲۰۰ - ۲۰ درجه سانتیگراد در تمامی نمونه ها مربوط به خروج آب و الکل می باشد. همچنین پیک های گرمازا در محدوده دمایی ۴۰۰ - ۲۰۰ درجه سانتیگراد، مربوط به فرآیند اکسیداسیون و تولید مواد آلی باقی مانده از تجزیه پیش واکنش گر ها می باشد. پیک های گرماگیر که در دماهای بین ۵۵۰ - ۴۵۰ درجه سانتیگراد مشاهده می شوند مربوط به تجزیه گروه های نیتراتی به ویژه کلسیم نیترات می باشند. کلسیم نیترات تا دمای ۴۷۵ درجه سانتیگراد، پایدار است و از همین دما خروج NO_2 آغاز می گردد [39]. پیک گرمازای مربوط به بلورینگی که در دمای

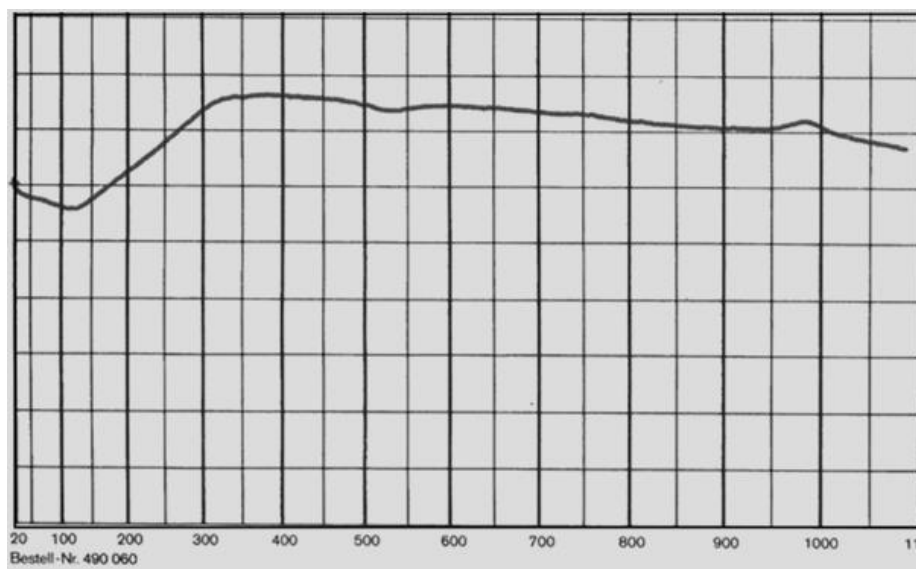
ابتدا تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) در مقادیر مناسبی از آب، اتانول و اسید نیتریک به مدت ۱ ساعت و در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد هیدرولیز گردید. سپس TEP به محلول فوق اضافه گردید و به مدت ۴۵ دقیقه هیدرولیز شد. کلسیم نیترات تترا هیدراته و نیترات روی هگزا هیدراته به صورت جداگانه در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شدند و محلول حاصل به محلول حاوی آلکوکسیدها اضافه گردید. ۴۵ دقیقه بعد، آلومینیوم نیترات حل شده در ۶ گرم آب دیونیزه به محلول فوق اضافه گردید. مقدار pH سل توسط آمونیاک به ۱۰ رسانده شد. سپس زمان کافی به منظور فرآیند ژل سازی اعمال گردید. ژل های بدست آمده به مدت ۸ روز پیرسازی شده و سپس به ترتیب در دماهای ۷۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد هر کدام به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. پودر های بدست آمده تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد، تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. از روش آنالیز حرارتی تفاضلی (Differential Thermal Analysis)، جهت بررسی تحولات فازی انجام شده با تغییر دما استفاده گردید. از دستگاه NETZSCH Gerätebau (Selb, Fed. Rep. Of Germany) برای این منظور استفاده گردید. آزمون پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction) با مدل PW1730 نیز به منظور اطمینان حاصل کردن از تشکیل ترکیبات مورد نظر به کار برده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) مدل VP 1450

درجه سانتیگراد (T_g) به مدت سه ساعت عملیات حرارتی شده است. دو ساعت زمان جهت بالابردن دمای نمونه تا ۹۷۰ درجه سانتیگراد صرف شده است، سپس نمونه به مدت سه ساعت در این دما نگه داشته شده است و در نهایت، در کوره خاموش، سرد گردیده است.

حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد دیده می‌شود می‌تواند مربوط به تشکیل فاز آپاتیت یا جوانه زنی کریستوبالیت باشد [29-40-41]، و آنورتیت هم می‌تواند در دماهای ۹۷۰-۱۰۵۰ درجه سانتیگراد تشکیل گردد [32].
شکل (۲)، برنامه عملیات حرارتی نمونه S0 نشان می‌دهد. همان طور که شکل ۲ نشان می‌دهد، ابتدا نمونه تا دمای ۶۰۰

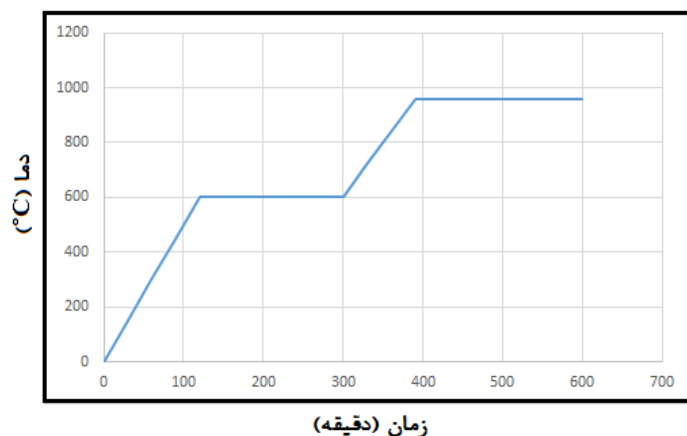


(الف)

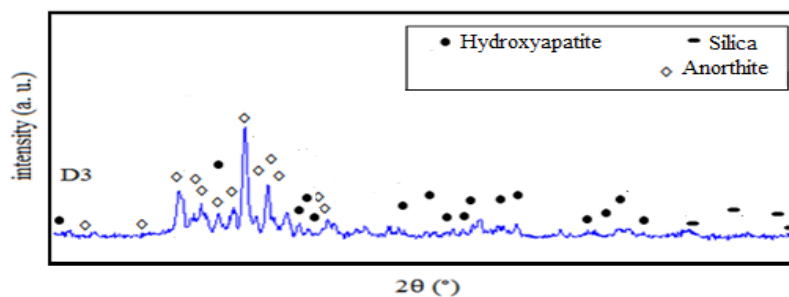


(ب)

شکل ۱ آنالیز DTA نمونه S0. (الف) نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه، پس از خشک کردن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد، (ب) نرخ گرمایش ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه، پس از خشک کردن در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۲ برنامه عملیات حرارتی نمونه S0



شکل ۳ آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه S0 پس از عملیات حرارتی

جدول ۲ مواد اولیه و مراحل سنتز پوشش‌های تک لایه آپاتیت (S1)^[۲]

مواد اولیه	تری اتیل فسفات (ml)	کلسیم نیتрат تتراهیدراته (g)	نیترات روی هگزا هیدراته (g)	آب (ml)	اتانول (ml)	آمونیاک (ml)
مراحل سنتز	۱. هیدرولیز TEP در اتانول و آب ۲. انحلال کلسیم نیترات تترا هیدراته و نیترات روی هگزا هیدراته در ۱۰ ml اتانول ۳. افزودن بشر مرحله ۲ به بشر مرحله ۱ ۴. افزایش pH به مقدار ۱۰ توسط آمونیاک					

نمونه ها با کاغذ سنباده‌های SiC، ۱۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ آماده سازی گردیدند. سپس نمونه ها ۲۵ دقیقه به ترتیب در استون و اتانول در حمامอัลتراسونیک قرار گرفتند و با آب مقطر شسته و خشک گردیدند. در ادامه به منظور انجام عملیات سطحی و ایجاد یک لایه با زبری مناسب و یکنواخت، جهت برقراری پیوند پوشش و زیرپایه، نمونه ها در محلول یک مولار سدیم هیدروکسید در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، به مدت یک ساعت قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها در سل S1 به مدت ۱۵ ثانیه غوطه ور گردیده و سپس در

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه S0 پس از عملیات حرارتی در شکل (۳)، نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، فازهای آپاتیت و آنورتیت در زمینه شیشه ای جوانه زنی کرده اند. پس از اطمینان حاصل کردن از تشکیل ترکیبات مورد نظر، به منظور اعمال پوشش های تک لایه (S1) سلی با مشخصات مندرج در جدول (۲)، تهیه گردید. برای اعمال لایه نشانی، ابتدا تعدادی نمونه تیتانیومی Ti-4V با ابعاد ۵×۵×۳ میلی متر توسط وایرکات بریده شدند.

باشد. هر لایه پس از عملیات خشک کردن لایه زیرین بر سطح آن اعمال گردیده اند. بنابراین تحت عملیات حرارتی قرار نگرفته اند و لایه ها به صورت آمورف می باشند. پس از اعمال لایه های بعد، سطح آمورف زیرلایه در تماس با سل تر قرار گرفته و هنگام انجام عملیات حرارتی به صورت غیر تعادلی رشد می نمایند. همان طور که اگر پودرهای کلسیم فسفاتی در در کوره خاموش سرد شوند دارای مورفولوژی آپاتیت کروی و اگر پس از کلسیناسیون، از کوره بیرون آورده و در هوای آزاد سرد شوند دارای مورفولوژی آپاتیت سوزنی می باشند [42,43]. ترکیب هر دو مورفولوژی کروی و سوزنی در نمونه S2، موجب بهبود هر دو خاصیت مکانیکی و زیست سازگاری می شود. چرا که خواص مکانیکی و زیست سازگاری فوق العاده سطح به دلیل تشکیل فازهای آنورتیت و آپاتیت در زمینه شیشه می باشد. مورفولوژی سوزنی لایه زیرین، موجب بهبود خواص مکانیکی [44] و حضور فاز آپاتیت در لایه زیرین موجب بهبود خواص زیست سازگاری و بایواکتیویته می شود.

نتایج تست میکروسختی ویکرز زیرلایه و پوشش های S1 و S2 در جدول ۴، قابل مشاهده می باشد.

دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، به مدت ۲۴ ساعت خشک و تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شدند.

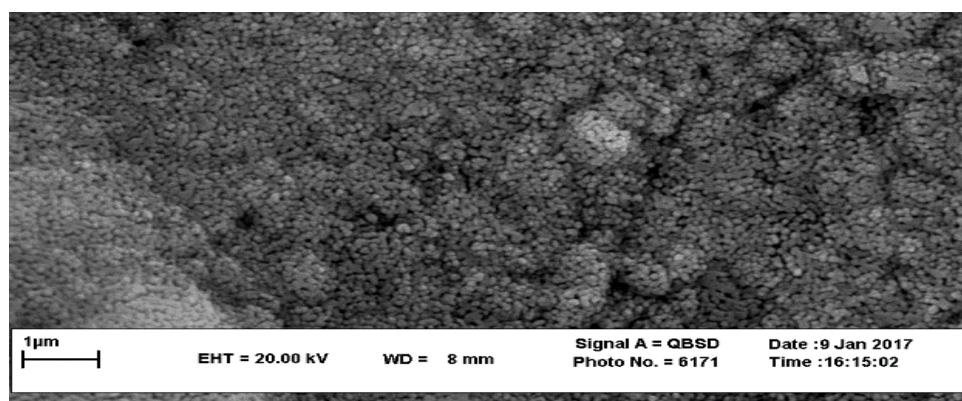
برای ایجاد پوشش های دو لایه گروه اول (S2)، لایه نخست این گروه مطابق نمونه S0 تهیه گردید. اما قبل از عملیات حرارتی و بعد از خشک شدن لایه اول، نمونه در سلی با مشخصات درج شده در جدول (۳)، به مدت ۱۵ ثانیه غوطه ور گردید.

پس از غوطه وری، نمونه S2 در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، به مدت ۲۴ ساعت خشک گردیده و سپس تحت عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، قرار گرفت و در کوره خاموش سرد شدند.

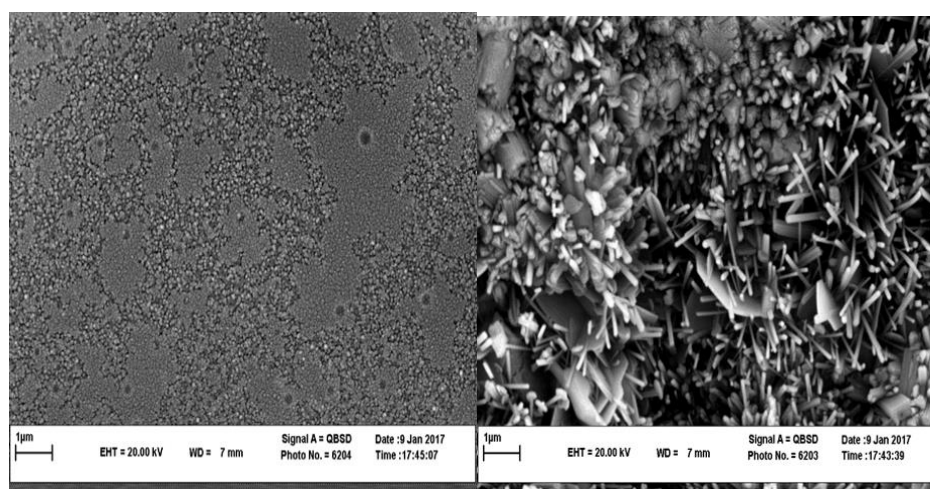
مورفولوژی پوشش های S1 و S2 تهیه شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (۴) آورده شده است. همانطور که تصاویر شکل (۴) نشان می دهند، هیدروکسی آپاتیت در نمونه S1 با داشتن پوشش تک لایه، به صورت کروی متبلور گردیده است (شکل ۴(الف)). زیرا تمام سطح زیرلایه دارای انرژی یکسان جهت جوانه زنی آپاتیت به صورت هم محور می باشد و هیچ گونه مکان ترجیحی (همانند سطح بالایی) برای جوانه زنی وجود ندارد. در شکل های ۴(ب) و ۴(ج) نیز مورفولوژی سطح به صورت کروی و مورفولوژی لایه زیرین بیش تر به صورت سوزنی می

جدول ۳ مواد اولیه و مراحل سنتز لایه دوم نمونه S2 [۳۲]

مواد اولیه	تترا اتیل اورتوسیلیکات (ml)	تری اتیل فسفات (ml)	کلسیم نیتрат تتراهیدراته (g)	آلومینیوم نیترات نوناھیدراته (g)	نیترات روی هگزاهیدراته (g)	آب (ml)	اتانول (ml)
مقدار	۵	۱/۱	۳/۹	۵/۰۷	۰/۱۸	۲	۵۰
مراحل سنتز	۱. هیدرولیز TEOS در اتانول و آب ۲. افزودن TEP به محلول مرحله ۱ ۳. انحلال کلسیم نیترات تتراهیدراته و نیترات روی هگزاهیدراته در ۱۰ ml اتانول ۴. افزودن محلول بشر مرحله ۲ به بشر مرحله ۱ ۵. انحلال ANN در ۶ g آب دیونیزه ۶. افزودن بشر مرحله ۵ به بشر مرحله ۱						



(الف)



(ب)

(ج)

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) نمونه S1 با پوشش تک لایه، (ب) لایه اول نمونه S2، (ج) لایه دوم نمونه S2

جدول ۴ نتایج تست میکروسختی ویکرز زیرلایه تیتانیومی پس از آماده سازی

سطحی و پوشش های S1 و S2

نوع پوشش	بار اعمالی	زیرلایه تیتانیوم پس از آماده سازی سطحی	S1	S2
میکرو سختی (ویکرز)	۵۰ gf	۳۴۵/۶۶	۵۰۳/۳۳	۷۵۰/۴
	Min E.	۳۲/۶۶	۱۴۱/۳۳	۱۳۶/۴
	Max E.	۱۶/۳۳	۱۴۰/۶۶	۱۲۳/۶

نتایج نشان می دهند که اعمال پوشش لایه اول موجب افزایش سختی زیرلایه اولیه می شود. پوشش دو لایه، سختی بیشتری را نسبت به لایه اول و همچنین زیرلایه، دارا می باشد. این پدیده به علت حضور فاز آنورتیت در کنار فاز آپاتیت می - باشد که در لایه دوم نمونه S2 تشکیل می گردد و همان طور

که قبلا ذکر شد، حضور این فاز در کنار آپاتیت، سختی را افزایش می دهند. میزان سختی می تواند معیاری برای سنجش مقاومت به سایش پوشش ها باشد [۴۵، ۴۶]. بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرآیند پوشش دهی موجب بهبود خواص مکانیکی زیرلایه گردیده است که با توجه به جدول (۴)،

نسبت به لایه‌های سطحی می‌باشد. کما این که این مقادیر اختلاف قابل ملاحظه‌ای با یکدیگر ندارند. بنابراین تمامی لایه‌های پوششی دارای زبری متناسب جهت پیوند بیش تر استخوان با سطح ایمپلنت می‌باشند [۴۷].

نتیجه گیری

بررسی‌ها نشان دادند که اعمال پوشش‌های سرامیکی چند فازی در زمینه شیشه و بر سطح زیرلایه آلایز Ti-6Al-4V، با ترک‌های ماکروسکوپی و عدم چسبندگی پوشش و زیرلایه همراه می‌باشد. بنابراین از یک لایه زیست سازگار (آپاتیت) با قدرت چسبندگی بالا و تر شونده‌گی خوب به عنوان لایه میانی استفاده گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش‌های نمونه S2 به دلیل حضور هر دو فاز کروی و سوزنی، از مورفولوژی و خواص مکانیکی بهتری نسبت به پوشش‌های تک لایه نمونه S1 برخوردار می‌باشند. نتایج تست میکروسختی نشان دادند که پوشش‌دهی موجب افزایش میزان سختی و به تبع آن افزایش مقاومت به سایش زیرلایه می‌گردد. سختی نمونه S2 به دلیل تشکیل ترکیبات سخت آپاتیت و آنورتیت در کنار یکدیگر، بیش تر از نمونه تک لایه حاوی آپاتیت می‌باشد. میزان زبری در هر دو نوع پوشش در محدوده مناسب جهت کاربردهای دندان‌دانی می‌باشد.

پوشش‌های دولایه S2 از خواص مکانیکی بهتری برخوردار می‌باشند.

منظور از $\min E.$ و $\max E.$ در جدول (۴)، به ترتیب مقادیر خطای حداقل و خطای حداکثر در تعیین میکروسختی نمونه‌ها می‌باشند.

نتایج زبری متوسط و انحراف معیار پوشش‌های تک لایه S1 و دولایه S2 بر حسب نانومتر، در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵ میانگین زبری (mean) و انحراف معیار (SD)

پوشش‌های تک لایه S1 و دولایه S2 بر حسب نانومتر

نوع پوشش	ابعاد تصویر (میکرومتر)	S1	S2
میانگین زبری (mean) و انحراف معیار (SD) بر حسب nm	۱۰×۱۰	۶۳/۲۳۴ SD=۱۵/۳۳	۵۳/۸۴۹ SD=۲۹/۹۰

همانطور جدول (۵) نشان می‌دهد، مقادیر زبری تمامی لایه‌ها در محدوده مناسب زبری پوشش‌های ایمپلنت‌ها جهت بهبود و ارتقاء سطح کیفی آن‌ها می‌باشد. بیش تر بودن مقدار زبری و کم تر بودن انحراف معیار در پوشش‌های تک لایه S1، نشان دهنده یکنواختی بیشتر مورفولوژی و زبری این لایه

مراجع

1. Jun S.-H., et al., "A bioactive coating of a silica xerogel/chitosan hybrid on titanium by a room temperature sol-gel process", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, pp. 302-307, (2010).
2. Wu C., et al., "Novel sphene coatings on Ti-6Al-4V for orthopedic implants using sol-gel method", *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, pp. 569-576, (2008).
3. Durán A., et al., "Sol-gel coatings for protection and bioactivation of metals used in orthopaedic devices", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, pp. 2282-2290, (2004).
4. Catauro M., Papale F., Bollino F., "Coatings of titanium substrates with $x\text{CaO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ sol-gel materials: characterization, bioactivity and biocompatibility evaluation", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 58, pp. 846-851, (2016).
5. Bibby J. K., et. al., "Fluorapatite-mullite glass sputter coated Ti6Al4V for biomedical applications", *Journal of*

- Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 16, pp. 379-385, (2005).
6. Ong, Joo L., and Daniel CN Chan, "Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: a review", *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, Vol. 28(5-6), pp.667-707, (2000).
 7. Tadashi K., Yamaguchi S., "Novel bioactive titanate layers formed on Ti metal and its alloys by chemical treatments", *Materials*, Vol. 3, pp. 48-63, (2009).
 8. Velten D., et. al., "Preparation of TiO₂ layers on cp- Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol- gel coating techniques and their characterization", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 59, pp. 18-28, (2002).
 9. Catauro M., et al., "Silica-polyethylene glycol hybrids synthesized by sol-gel: Biocompatibility improvement of titanium implants by coating", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 55, pp. 118-125, (2015).
 10. Catauro, Michelina, Flavia Bollino, and Ferdinando Papale, "Surface modifications of titanium implants by coating with bioactive and biocompatible poly (ϵ -caprolactone)/SiO₂ hybrids synthesized via sol-gel", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 4(7), (2015).
 11. Bansiddhi, Ampika, "Processing and properties of porous nickel titanium", *ProQuest Dissertations and Theses; Thesis (Ph.D.)*, No. AAI3331084; ISBN: 9780549883265, Northwestern University, (2008).
 12. Wang X., et. al., "Fabrication and corrosion resistance of calcium phosphate glass-ceramic coated Mg alloy via a PEG assisted sol-gel method", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 3389-3398, (2014).
 13. Bhola R., et. al., "Corrosion in titanium dental implants/prostheses-a review", *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, Vol. 25, pp. 34-46, (2011).
 14. Holmberg, Kenneth, and Allan Matthews, "Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering", Elsevier Science; 2 edition , Amsterdam ; London, Vol. 56. Pp. 142-162, (2009).
 15. Sato T., et. al., "Preparation of TiO₂-Na₂O glass by sol-gel method and structural characterization", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 353, pp. 2832-2836, (2007).
 16. Durgalakshmi D., Ajay R., Balakumar S., "Stacked Bioglass/TiO₂ nanocoatings on titanium substrate for enhanced osseointegration and its electrochemical corrosion studies", *Applied Surface Science*, Vol. 349, pp. 561-569, (2015).
 17. Ge F., et. al., "Preparation and drug release behavior of TiO₂ nanorod films with incorporating mesoporous bioactive glass", *Thin Solid Films*, Vol. 584, pp. 2-8, (2015).
 18. Delben J.R.J., et. al., "Bioactive glass prepared by sol-gel emulsion", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 361 pp. 119-123, (2013).
 19. Luz, Gisela M., and João F. Mano, "Preparation and characterization of bioactive glass nanoparticles prepared by sol-gel for biomedical applications", *Nanotechnology*, Vol. 22.49, pp. 494014, (2011).
 20. Kumar, Anil, and Sevi Murugavel, "Influence of textural properties on biomineralization behavior of

- mesoporous bioactive glasses", *Biomedical glasses*, Vol. 1.1, pp. 12-19, (2015).
21. Abbasi Z., et. al., "Bioactive glasses in dentistry: a review", *Journal of Dental Biomaterials*, Vol. 2, pp. 1-9, (2015).
 22. Bahniuk, Markian S., et al., "Bioactive glass 45S5 powders: effect of synthesis route and resultant surface chemistry and crystallinity on protein adsorption from human plasma", *Biointerphases*, Vol. 7.1, pp. 41, (2012).
 23. Zhong J., Greenspan D.C., "Processing and properties of sol-gel bioactive glasses", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 53, pp. 694-701, (2000).
 24. Mezahi F., et. al., "Reactivity kinetics of 52S4 glass in the quaternary system $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$: Influence of the synthesis process: Melting versus sol-gel", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 361, pp. 111-118, (2013).
 25. Nychka, John A., et al., "Dissolution of bioactive glasses: The effects of crystallinity coupled with stress", *Jom*, Vol. 61.9, pp. 45-51, (2009).
 26. Bellucci D., et. al., "Sol-gel derived bioactive glasses with low tendency to crystallize: Synthesis, post-sintering bioactivity and possible application for the production of porous scaffolds", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 43, pp. 573-586, (2014).
 27. Chen X., et. al., "Investigation on bio-mineralization of melt and sol-gel derived bioactive glasses", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 562-564, (2008).
 28. Padilla S., et. al., "The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol-gel glass ceramics", *Biomaterials*, Vol. 26, pp. 475-483, (2005).
 29. Chatzistavrou X., et. al., "Sol-gel based fabrication of novel glass-ceramics and composites for dental applications", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 30, pp. 730-739, (2010).
 30. Cai S., et. al., "Microstructural characteristics and crystallization of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$ glass ceramics prepared by sol-gel method", *Journal of Non-crystalline Solids*, Vol. 355, pp. 273-279, (2009).
 31. Shu C., et. al., "Dissolution behavior and bioactivity study of glass ceramic scaffolds in the system of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$ prepared by sol-gel technique", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 30, pp. 105-111, (2010).
 32. Agathopoulos S., et. al., "The fluorapatite-anorthite system in biomedicine", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 1317-1331, (2003).
 33. Khater, G. A. et al., "Spodumene- Nepheline- Anorthite Glass Ceramics for Dental Applications", *Journal of Applied Sciences Research*, Vol. 9 (1), pp. 821-825, (2013).
 34. Wei, Daqing, and Yu Zhou, "Bioactive Microarc Oxidized TiO_2 -based Coatings for Biomedical Implication", *Asian Pacific Conference for Materials and Mechanics*, Yokohama, Japan, (2011).
 35. Wren A.W., et. al., "A preliminary investigation into the structure, solubility and biocompatibility of solgel $\text{SiO}_2\text{-CaO-Ga}_2\text{O}_3$ glass-ceramics", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 148, pp. 416-425, (2014).

36. Nayak A.K., "Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview", *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 2, pp. 903-907, (2010).
37. Roach P., et. al., "Modern biomaterials: a review—bulk properties and implications of surface modifications", *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, Vol. 18, pp. 1263-1277, (2007).
38. Attia Y., "Sol-gel processing and applications", *Springer Science & Business Media*, (2012).
39. Izquierdo-Barba I., Salinas A. J., Vallet-Regí M., "In vitro calcium phosphate layer formation on sol-gel glasses of the CaO-SiO₂ system", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 47, pp. 243-250, (1999).
40. Sopyan I., Naqshbandi A., "Zinc-doped biphasic calcium phosphate nanopowders synthesized via sol-gel method", *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, Vol. 53, pp. 152-158, (2014).
41. Braem A., et. al., "Biofunctionalization of porous titanium coatings through sol-gel impregnation with a bioactive glass-ceramic", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 32, pp. 2292-2298, (2012).
42. Nabian N., et al., "Quenched/unquenched nanobioactive glass-ceramics: Synthesis and in vitro bioactivity evaluation in Ringer's solution with BSA", *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, Vol. 19, pp. 231-239, (2013).
43. Olmo N., et. al., "Bioactive sol-gel glasses with and without a hydroxycarbonate apatite layer as substrates for osteoblast cell adhesion and proliferation", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 3383-3393, (2003).
44. Lakshmi, R., and S. Sasikumar, "Influence of needle-like morphology on the bioactivity of nanocrystalline wollastonite—an in vitro study", *International journal of nanomedicine*, Vol. 10(Suppl 1, pp. 129-136, (2015).
45. Luyckx S., Love A., "The relationship between the abrasion resistance and the hardness of WC-Co alloys", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 104, pp. 579-582, (2004).
46. Emamian, Ali, "A Study on Wear Resistance, Hardness and Impact Behaviour of Carburized Fe-Based Powder Metallurgy Parts for Automotive Applications", *Materials Sciences and Applications*, Vol. 3(08), pp.519, (2012).
47. Oshida Y., et. al., "Dental implant systems", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 11, pp. 1580-1678, (2010).

تعیین مقدار فلاکس اکسیدی بهینه در جوشکاری A-TIG فولاد HSLA-100*

نصرت اله ابدالی^(۱)علیرضا ابراهیمی^(۲)

چکیده

فولاد HSLA-100 فولادی نسبتاً جدید است که به دلیل استحکام بالا و چقرمگی دما پایین، کاربرد های فراوانی در محیط های دریایی دارد. در این مطالعه اثر میزان فلاکس های اکسیدی بر هندسه جوش، ولتاژ قوس و ریزسختی مناطق مختلف جوش ورق فولادی HSLA-100 با ضخامت ۵/۴ میلیمتر مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا فلاکس های اکسیدی SiO_2 و TiO_2 در محدوده چگالی سطحی بین $0-55 \text{ mg/cm}^2$ بر سطح اتصال اعمال شدند و سپس فرایند جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی به صورت گرده بر روی ورق انجام شد. جهت بررسی امکان صنعتی شدن روش جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی به همراه فلاکس فعال کننده سطحی و همچنین جهت اعمال یکنواخت پوشش، فلاکس ها با استفاده از روش اسپری بر سطح اتصال اعمال شدند. نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که با افزایش چگالی سطحی فلاکس های SiO_2 و TiO_2 ، نسبت عمق به پهنا ابتدا به سرعت افزایش و سپس به مقداری ثابت رسید که این مقادیر به ترتیب برابر ۱/۱۴ و ۰/۵۱ می باشد. شرایط بهینه چگالی سطحی مربوط به فلاکس SiO_2 در محدوده $5-10 \text{ mg/cm}^2$ بدست آمد که بیشترین مقدار عمق نفوذ در این شرایط برابر ۶/۱۸ میلیمتر می باشد. همچنین در هنگام افزایش چگالی سطحی فلاکس SiO_2 ولتاژ جوشکاری نیز از مقدار ۱۳ ولت در حالت بدون فلاکس به ۱۶/۶ ولت افزایش یافت که به دنبال آن حرارت ورودی افزایش و سختی حاصل مقداری کاهش یافت. در مقابل در هنگام استفاده از فلاکس TiO_2 ولتاژ قوس مقداری کاهش یافت و تغییر محسوس دیده نشد.

واژه های کلیدی جوشکاری A-TIG، فلاکس های اکسیدی و فولاد HSLA-100

Determining the Optimal Amount of Oxide Flux in A-TIG Welding of HSLA-100 Steel

N. Abdali

A. R. Ebrahimi

Abstract

The HSLA-100 steel is a newcomer steel produced by USA navy that have many applications in the marine environment structures due to its high strength and toughness. In present study the effect of SiO_2 and TiO_2 fluxes content on weld geometry, arc voltage and micro hardness of weld different regions of HSLA-100 steel with 5.4 mm were studied. At first oxide fluxes SiO_2 and TiO_2 with surface density in the range of $0-55 \text{ mg/cm}^2$ was applied on joint, then bead on plate TIG welds are carried out. Due to determine the feasibility of industrialization and applying a uniform coating, fluxes were applied to the connection by spraying method. The results showed that depth to width ratio for SiO_2 and TiO_2 fluxes initially increases sharply with surface flux density increase and subsequently becoming approximately constant (1.14 and 0.51 were obtained respectively). Maximum penetration depth of 6.18 mm for A-TIG is obtained for SiO_2 flux in surface flux density range 5.5 to 10 mg/cm^2 . Also, by increase of SiO_2 surface flux density sharp arc voltage increase was observed from 13 to 16.6 V that causes heat input increase and subsequently hardness decrease. When using TiO_2 flux arc voltage value fell, there was no significant change.

Keywords Oxide surface flux density, Activated TIG welding, HSLA-100 steel

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۱۲/۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۷/۶/۱۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی (گرایش جوشکاری) دانشگاه صنعتی سهند.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

Email: arebrahimi@aut.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v30i2.62331

مقدمه

نیاز روز افزون به مواد با عملکرد مطلوب برای استفاده در کاربردهای ساختمانی و نظامی منجر به توسعه چندین دسته از فولادهای آلیاژی، به طور ویژه فولادهای نوع کم آلیاژ استحکام بالا (HSLA) شد [1]. استحکام بالا و چقرمگی دما پایین فولاد کم آلیاژی HSLA-100 سبب گردیده است این نوع فولاد به عنوان جایگزینی برای فولاد HY-100 در کاربردهای دریایی و ساختمانی مورد استفاده قرار بگیرد. همچنین به دلیل پایین بودن میزان کربن فولاد HSLA-100، این فولاد از جوش پذیری بهتری نسبت به فولاد HY-100 برخوردار است که به تبع آن هزینه ساخت با استفاده از این فولاد را به دلیل عدم نیاز به پیش گرم کردن کاهش می یابد [2,3].

فرایند جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی (TIG) روشی بسیار مناسب برای جوشکاری فلزات و آلیاژهای به شمار مانند فولادهای زنگ نزن، آلومینیم، منیزیم، مس و مواد واکنش پذیری نظیر تیتانیوم و تانتالیم می باشد. همچنین فرایند جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی اتصال به خوبی فلز پایه از لحاظ ترکیب، استحکام و خواص سرویس ایجاد می کند. به همین دلیل این فرایند برای جوشکاری ورق، صفحه و لوله در صنایع هسته ای، هوافضا، تولید قدرت، کشتی سازی و غیره مورد استفاده قرار می گیرد [4,5]. محدودیت اصلی جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی راندمان پایین آن است که از نرخ رسوب و عمق نفوذ کم این روش ناشی می شود. بنابراین با این روش صفحات با ضخامت کمتر از ۳ میلیمتر را جوشکاری می کنند [6,7]. برای حل این مشکل اخیراً یک نوع جدید فرایند جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی به همراه فلاکس فعال کننده سطحی (A-TIG) توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. این فرایند توسط موسسه جوشکاری الکتریکی پاتون اوکراین در سال ۱۹۶۰ به منظور جوشکاری تیتانیوم ابداع شد [8-10]. در این روش یک لایه نازک از فلاکس های اکسیدی، هالیدی (فلوریدی و هالیدی) و سولفیدی بر سطح فلز پایه اعمال می شود. بدین

طریق که قبل از جوشکاری فلاکس مخلوط شده با استون به شکل سوسپانسیون در آمده و بر سطح قطعه کار اعمال می شود و سپس فرایند جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی بر روی آن اجرا می شود. نتایج مطالعات انجام شده در این زمینه بیانگر این امر است که با استفاده از این روش می توان صفحات فولادی و فولاد زنگ نزن تا ضخامت ۱۰ تا ۱۲ میلیمتر را در یک پاس و بدون آماده سازی لبه جوشکاری کرد. به عبارت دیگر با استفاده از این روش افزایش ۳۰٪ در عمق نفوذ جوش نسبت به جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی مرسوم ایجاد می شود. بنابراین در پروسه ای که از فرایند جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی به همراه فلاکس فعال کننده سطحی استفاده می شود می توان قطعات ضخیم را با سرعت بیشتری جوشکاری کرد که به دنبال آن هزینه های حاصل از جوشکاری به کمتر از نصف کاهش می یابد [5,11-14]. فلاکس فعال کننده بر اساس دو مکانیزم باعث افزایش عمق نفوذ جوش می شوند، یکی بر اساس نیروی مارانگونی معکوس [15-17] و دیگری با اساس رفتار قوس جوشکاری [18-20]. در نظریه اول عناصر فعال سطحی در حوضچه مذاب باعث تغییر ضریب حرارتی کشش سطحی از منفی به مثبت می شود. بنابراین جهت جریان مارانگونی از برون سو به درون سو تغییر کرده و باعث افزایش عمق نفوذ می شود. در نظریه بعدی، تمرکز و انقباض قوس در حضور عناصر فعال باعث افزایش عمق نفوذ می شود. نتایج حاصل از آزمایشات سندر و همکارانش [21] در زمینه فلاکس های اکسیدی نشان داد که بیشترین تغییر در بین داده های بدست آمده برای جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی و جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی به همراه فلاکس فعال کننده سطحی، مربوط به میزان اکسیژن فلز جوش است. در نتیجه اکسیژن حل شده در جوش به عنوان دلیل اصلی در افزایش عمق نفوذ بیان شد. از آنجاییکه جابجایی مارانگونی معکوس در حضور اکسیژن تغییر جهت می دهد، بنابراین آن ها بر آن شدند که یک رابطه بین چگالی سطحی فلاکس و جابجایی مارانگونی معکوس

SiO_2 و TiO_2 مورد استفاده قرار گرفت. بدین طریق که ابتدا این فلاکس‌ها توسط مخلوط کردن در یک مایع با درجه تبخیر متوسط مانند استون به شکل سوسپانسیون درآمده (۸ گرم پودر در ۲۰۰ میلی لیتر استون) و بر روی سطح اتصال اعمال شدند. برای اعمال دقیق مقدار پودر، از روش اسپری کردن فلاکس استفاده شد که مشخصه مهم آن یکنواختی پوشش ایجاد است. به علت ضخامت پایین ورق فولادی مورد استفاده، در تمامی آزمایش‌ها از جریان جوشکاری A ۱۵۰ استفاده شد.

برای بررسی عمق نفوذ و نسبت عمق به پهنای جوش-ها، از نمونه‌های جوشکاری شده مقاطع عرضی تهیه گردید. برای تهیه نمونه‌ها از اره نواری و کاتر استفاده شد تا حرارت وارد شده به نمونه مورد آزمایش کمترین باشد. سپس این نمونه‌ها تا مش ۱۲۰۰ سمباده زنی شده و در محلول ۴٪ نیتال به مدت ۱۰ ثانیه حکاکی (ماکرواچ) شدند. مطالعه مقاطع به صورت چشمی و با میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی $\times 50$ انجام شد. سپس از مقاطع جوش عکس تهیه گردید. ولتاژ قوس جوش‌های ایجاد شده با و بدون فلاکس فعال کننده سطحی توسط دستگاه ولت‌متر اندازه‌گیری شد. برای اینکار ولت‌متر به دو قطب دستگاه جوشکاری متصل گردید و مقدار ولتاژ حین جوشکاری توسط دوربین ثبت و ضبط شد. همچنین جهت بررسی هندسه قوس از دوربین فیلم برداری با بزرگنمایی مناسب استفاده شد. جهت انجام آزمون ریزسختی ابتدا نمونه‌ها تا مش ۱۲۰۰ سمباده زنی شدند تا صافی سطح مطلوب حاصل شود و سپس این آزمون با اعمال بار ۱۰۰ گرمی به مدت ۱۵ ثانیه توسط دستگاه ریزسختی سنجی مدل LECO-M۴۰۰-G۱ ساخت شرکت LECO انجام شد. تمامی داده‌های موجود در منحنی‌های حاصل میانگین سه بار آزمایش می‌باشد.

پیدا کنند. آن‌ها در محاسبات خود به این نتیجه رسیدند، برای اینکه جابجایی مارانگونی معکوس ایجاد شود حداقلی از چگالی سطحی فلاکس لازم است. به دلیل کاربرد فراوان فولاد HSLA-۱۰۰ در صنایع مختلف و نبودن اطلاعاتی در مورد جوش با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی به همراه فلاکس فعال کننده سطحی این فولاد، بررسی تاثیر فلاکس‌ها بر روی جوش حاصله ضروری می‌باشد. در این مطالعه تاثیر میزان فلاکس‌های SiO_2 و TiO_2 بر روی هندسه جوش، ولتاژ قوس و میکروسختی مناطق مختلف جوش ورق فولادی HSLA-۱۰۰ مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه از ورق فولادی HSLA-۱۰۰ با ضخامت ۵/۴ میلیمتر استفاده شد که ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی آن در جدول (۱) آورده شده است. به منظور انجام جوشکاری، ورق‌هایی در ابعاد 100×100 میلیمتر مورد استفاده قرار گرفت. از فرایند جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی برای جوشکاری ورق‌های فولاد HSLA-۱۰۰ استفاده شد. جوشکاری به صورت اتوماتیک و بر روی میز متحرک با قابلیت تنظیم سرعت حرکت انجام شد. در این مطالعه از یک الکتروود تنگستنی با ۲٪ توریم (ThO_2) به قطر ۳/۲ میلیمتر و زاویه نوک ۶۰ درجه استفاده شد. از قطبیت جریان مستقیم با الکتروود منفی (DCEN) استفاده شد. به منظور انجام جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ با شارش ۱۰ لیتر بر دقیقه استفاده گردید. سایر شرایط جوشکاری مورد استفاده در جدول (۲) آورده شده است. در ابتدا به منظور دستیابی به جوش باکیفیت بهتر و همچنین جهت حذف ناخالصی‌های سطحی، ابتدا نمونه‌ها با کاغذ سمباده از جنس کاربید سیلیسیم با مش ۴۰۰ سمباده زنی شده و سپس توسط استون تمیز شدند. در این مطالعه به منظور بررسی اثر میزان فلاکس بر عمق نفوذ و نسبت عمق به پهنای چگالی‌های سطحی بین $0-55 \text{ mg/cm}^2$ برای دو نوع فلاکس

جدول ۱ ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی فولاد HSLA-۱۰۰

ازد یاد طول	استحکام کششی	استحکام تسلیم	N	V	Ti	Nb	Cu	Ni	Mo	Cr	S	P	Mn	Si	C	عنصر
۲۲	۸۵۹	۷۰۷	۰/۰۱۳	۰/۰۱۴	۰/۰۱۵	۰/۰۴۴	۱/۷	۳/۳۵	۰/۷۱	۰/۷۱	۰/۰۰۸	۰/۰۰۵	۰/۸۲	۰/۲۷	۰/۰۶۱	درصد وزنی

جدول ۲ شرایط و پارامترهای جوشکاری

الکتروود	
نوع	W-۲ ThO _۲
قطر	۳/۲ (mm)
زاویه نوک الکتروود	۶۰°
قطبیت	DCEN
گاز محافظ	
نوع	آرگون خالص
شارش	۱۰ (L/min)
جریان جوشکاری	۱۵۰ (A)
سرعت جوشکاری	۲ (mm/s)
طول قوس	۳ (mm)

نتایج و بحث

تاثیر میزان فلاکس بر هندسه جوش

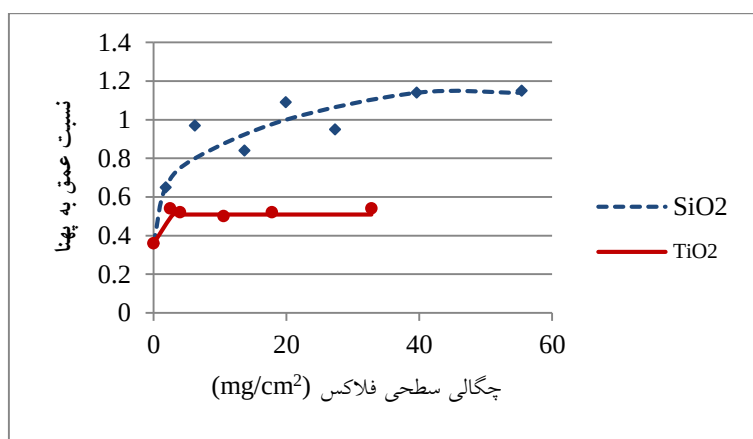
حفاظت گاز خنثی مرسوم به بیش از سه برابر افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به شکل (۲) که منحنی تغییرات عمق نفوذ با میزان فلاکس می‌باشد؛ مقدار پودر بهینه برای دست یابی به بیشینه عمق نفوذ برای فلاکس SiO_۲ در محدوده ۷/۱۸ میلی‌متر ۵/۵-۱۰ بدست آمد که بیشینه عمق نفوذ برابر ۶/۱۸ میلی‌متر می‌باشد (شکل ۳). دلیل افزایش عمق نفوذ و نسبت عمق به پهنای جوش‌های ایجاد شده با فلاکس‌های SiO_۲ و TiO_۲ را می‌توان به تجزیه این اکسیدها زیر حرارت قوس مرتبط دانست.

با افزایش میزان فلاکس اکسیدی برای جوشکاری، میزان اکسیژن حل شده در فلز جوش نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه با افزایش دما و میزان اکسیژن، مقدار گرادیان کشش سطحی $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ افزایش می‌یابد و در یک محدوده مناسبی از میزان اکسیژن، از منفی به مثبت تغییر کرده و به دنبال آن جریان درون سو تقویت شده و باعث ایجاد جوش عمیق و باریک می‌شود [17]. از طرف دیگر، هنگامی که مقدار فلاکس خیلی زیاد باشد فلاکس زیر قوس به طور کامل تجزیه نمی‌شود و

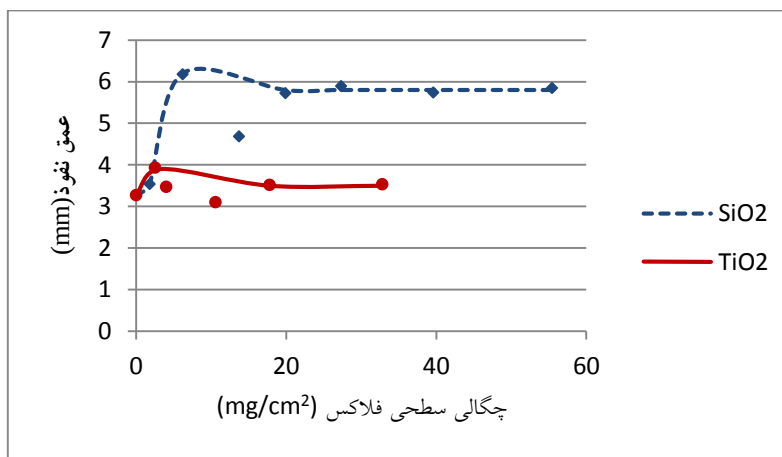
منحنی تغییرات نسبت عمق به پهنای چگالی سطحی برای این دو فلاکس در شکل (۱) رسم شده است. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود نسبت عمق به پهنای جوش برای هر دو فلاکس با افزایش چگالی سطحی فلاکس ابتدا به سرعت افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر میزان فلاکس به یک مقدار ثابت رسیده است. نسبت عمق به پهنای جوش در جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی مرسوم مطابق با چگالی سطحی فلاکس صفر، برابر ۰/۳۶ می‌باشد که با افزایش میزان فلاکس برای فلاکس SiO_۲ و TiO_۲ به ترتیب به مقادیر ثابت ۱/۱۴ و ۰/۵۱ افزایش یافته است. بدین ترتیب می‌توان با استفاده از فلاکس SiO_۲ با چگالی سطحی ۳۹/۶ mg/cm^۲ به بالاتر از ۲۲۰٪ افزایش در نسبت عمق به پهنای جوش دست یافت. به عبارت دیگر در هنگام استفاده از فلاکس SiO_۲ با چگالی معین، نسبت عمق به پهنای در مقایسه با جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت

بیانگر این است که در سرتاسر این محدوده چگالی، نیروی مارانگونی معکوس شده است. همچنین با توجه به شکل (۱) می‌توان نتیجه گرفت که از شدت نیروی مارانگونی معکوس شده، کاسته نشده است و میزان اکسیژن حل شده درون فلز جوش در محدوده ذکر شده در تئوری لو و همکاران قرار دارد. همچنین فلاکس SiO_2 نسبت عمق به پهنا را به طور چشم‌گیری بیشتر از فلاکس TiO_2 افزایش داده است. دلیل آن نیز به ترمودینامیک اکسیدها مربوط می‌شود که اکسید سیلیسیم ناپایدارتر از اکسید تیتانیم است و به راحتی زیر حرارت قوس به اکسیژن تجزیه می‌شود و اکسیژن فلز جوش را افزایش می‌دهد [37,42,43].

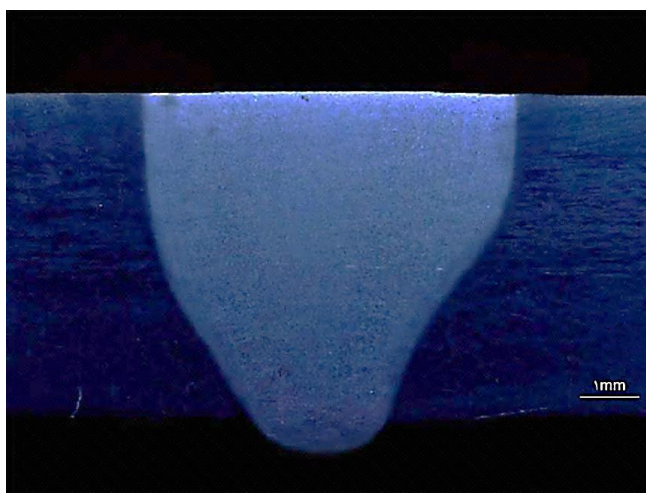
برخی ذرات اکسیدی جامد در سطح حوضچه مذاب شناور شده و در لبه حوضچه و یا مرکز آن تجمع می‌یابند. این ذرات اکسیدی جامد در حوضچه مذاب مانع جریان سیال شده و به طور چشم‌گیری از سرعت حرکت سیال می‌کاهند. بنابراین میزان بیش از حد فلاکس با جلوگیری از جریان یافتن مذاب در حوضچه جوش، جلوی افزایش نسبت عمق به پهنا را می‌گیرند [22]. در اثر برهم کنش بین جابجایی مارانگونی معکوس ایجاد شده توسط افزایش اکسیژن و ذرات اکسیدی جامدی که مانع حرکت سیال در حوضچه می‌شوند نسبت عمق به پهنا با افزایش بیشتر فلاکس به یک مقدار ثابت می‌رسد. با توجه به شکل (۴)، با افزایش چگالی سطحی فلاکس همچنان شاهد کاهش پهنای جوش می‌باشیم. این مطلب



شکل ۱ تغییرات نسبت عمق به پهنا با چگالی سطحی فلاکس

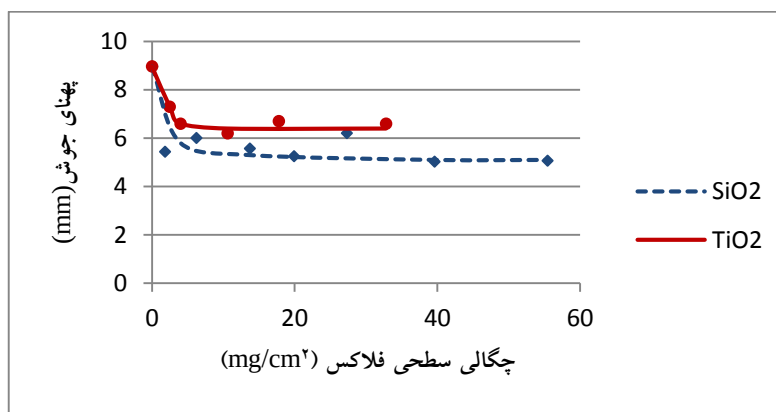


شکل ۲ تغییرات عمق جوش با چگالی سطحی فلاکس



$$D = 6/18, W = 6/02, D/W = 0/97$$

شکل ۳ سطح مقطع جوش با فلاکس SiO_2 با چگالی سطحی $6/2 \text{ mg/cm}^2$



شکل ۴ تغییرات عرض جوش با چگالی سطحی فلاکس

گاز خنثی معمول برابر ۱۳ ولت می‌باشد که با افزایش فلاکس SiO_2 به ۱۶/۶ ولت رسیده است. اما در حضور فلاکس TiO_2 و با افزایش فلاکس ولتاژ قوس مقداری کاهش یافته و به میزان ۱۲ ولت رسیده است. همانطور که از شکل (۶-ب) مشاهده می‌شود در هنگام جوشکاری با فلاکس SiO_2 یک کشیدگی قوس به سمت عقب الکترود دیده شد این در حالیست که هنگام استفاده از فلاکس TiO_2 چنین پدیده‌ای رخ نداد (۶-ه). اکسید سیلیسیم یک اکسید غیر فلزی است که مقاومت ویژه الکتریکی آن بیشتر از اکسید تیتانیم است. بنابراین شکل‌گیری کانال رسانا بین الکترود تنگستن و قطعه کار فقط در نقاطی که فلاکس ذوب و یا تبخیر شده باشد برقرار می‌شود. از آنجاییکه پوشش SiO_2 پشت قوس

تاثیر میزان فلاکس بر ولتاژ قوس

در جهت بررسی تاثیر میزان فلاکس‌های اکسیدی SiO_2 و TiO_2 بر روی ولتاژ قوس، فرایند جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی در شرایط یکسان (جریان جوشکاری، سرعت حرکت، طول قوس، شارش گاز و شکل الکترود ثابت است) با تغییر میزان فلاکس بر روی ورق فولادی HSLA-100 انجام شد. شکل (۵) منحنی تغییرات ولتاژ قوس را با چگالی سطحی فلاکس برای پودرهای SiO_2 و TiO_2 نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود با افزایش چگالی سطحی فلاکس SiO_2 ، ولتاژ قوس ابتدا با شیب بیشتر و سپس با شیب کمتری افزایش می‌یابد. ولتاژ قوس در حالت جوشکاری با الکترود تنگستن تحت حفاظت

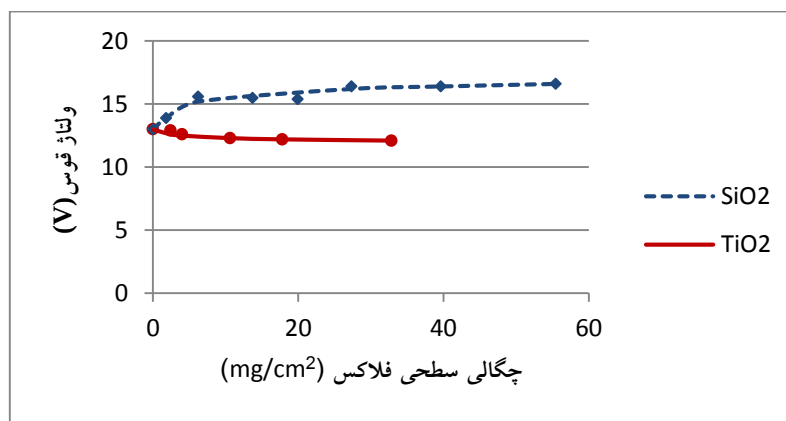
به افزایش حرارت ورودی متناسب با افزایش ولتاژ قوس در نمونه با فلاکس SiO_2 مربوط دانست. بدین معنی که با افزایش حرارت ورودی سرعت سرمایش کم شده و ریزساختار به سمت ایجاد فازهای نرمتر سوق می‌یابد. متوسط سختی بدست آمده برای نمونه های جوش بدون و با استفاده از فلاکس TiO_2 و SiO_2 در فلز جوش به ترتیب برابر ۳۰۵، ۳۰۹ و ۲۸۵ ویکرز و در منطقه متأثر از حرارت درشت دانه ۳۴۰، ۳۲۵ و ۳۲۵ ویکرز می‌باشد. همچنین سختی اندازه‌گیری شده برای فلز پایه تقریباً ۳۰۰ ویکرز بدست آمده است.

ریزساختار فلز پایه دانه ریز و شامل مخلوطی از مارتنزیت کوئنچ-تمپر، بینیت دانه‌ای و فریت چند وجهی می‌باشد. شکل (۸) تصاویر میکروسکوپ نوری منطقه متأثر از حرارت درشت دانه نمونه با فلاکس SiO_2 با بیشترین حرارت ورودی و بدون فلاکس را نشان می‌دهد. اندازه دانه‌های آستنیت اولیه در نمونه با فلاکس SiO_2 بزرگتر از نمونه بدون فلاکس است. دلیل این اختلاف در اندازه دانه آستنیت اولیه، به افزایش حرارت ورودی در اثر اضافه کردن فلاکس، مربوط می‌شود. با افزایش اندازه دانه های آستنیت اولیه مقدار مرزدانه‌ها که مکان‌های مناسب برای جوانه زنی فریت می‌باشد کاهش می‌یابد بنابراین کسر حجمی فاز سخت تر (مارتنزیت) بیشتر می‌شود و به دنبال آن سختی افزایش می‌یابد.

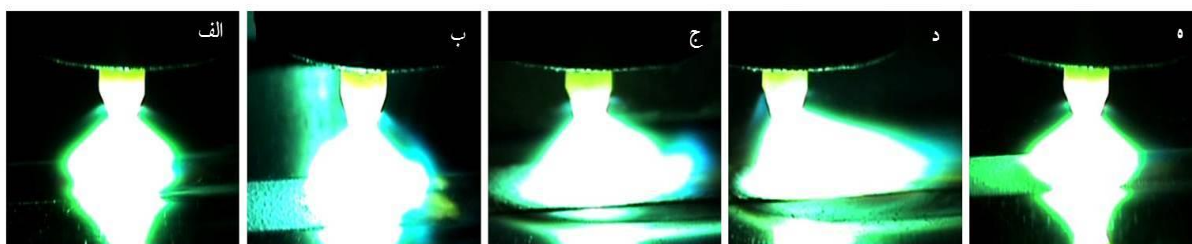
جوشکاری ذوب و یا تبخیر می‌شود، قوس در اثر ایجاد کانال رسانا به عقب کشیده می‌شود. در نتیجه طول موثر قوس و ولتاژ قوس افزایش می‌یابد. همانطور که از شکل (۶-الف تا د) مشاهده می‌شود با افزایش فلاکس SiO_2 کشیدگی قوس به سمت عقب الکتروود بیشتر می‌شود. هنگامی که چگالی سطحی فلاکس افزایش می‌یابد برقراری قوس الکتریکی توسط فلاکس ذوب نشده ممانعت می‌شود و انرژی حرارتی بیشتری برای غلبه بر سد ضخامت فلاکس مورد نیاز است. در نتیجه قوس جوشکاری بیشتر به سمت عقب الکتروود کشیده می‌شود [9] و طول قوس نیز بیشتر می‌شود. اما اکسید تیتانیم یک اکسید فلزی است که هادی جریان می‌باشد بنابراین کانال رسانا بین الکتروود و قطعه کار به راحتی برقرار می‌شود. با افزایش چگالی سطحی فلاکس TiO_2 ضخامت فلاکس افزایش و طول قوس کاهش می‌یابد بنابراین پدیده کاهش ولتاژ در هنگام افزایش فلاکس TiO_2 را می‌توان به ضخامت فلاکس مربوط دانست.

تاثیر میزان فلاکس بر ریزسختی و ریزساختار

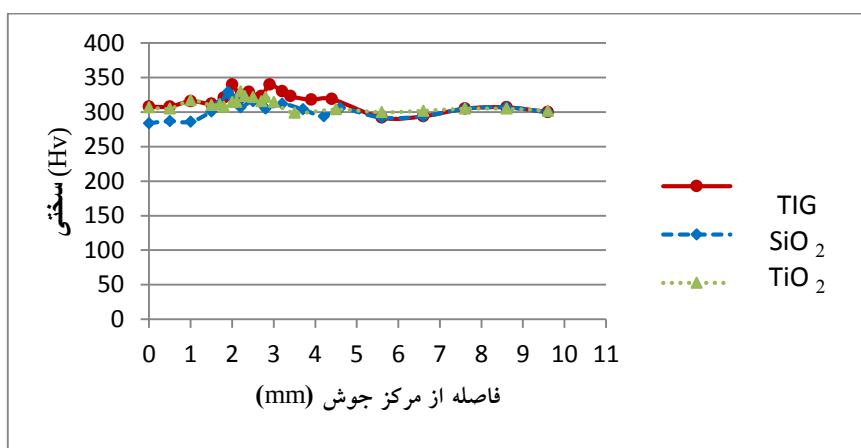
در شکل (۷) نتایج حاصل از آزمون ریزسختی سنجی نمونه‌های جوش داده شده بدون و با استفاده از فلاکس ارائه شده است. همانطور که از شکل مشخص است سختی جوش برای نمونه جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی با فلاکس SiO_2 در همه نواحی جوش کمتر از دو نمونه دیگر می‌باشد. دلیل این تفاوت را می‌توان



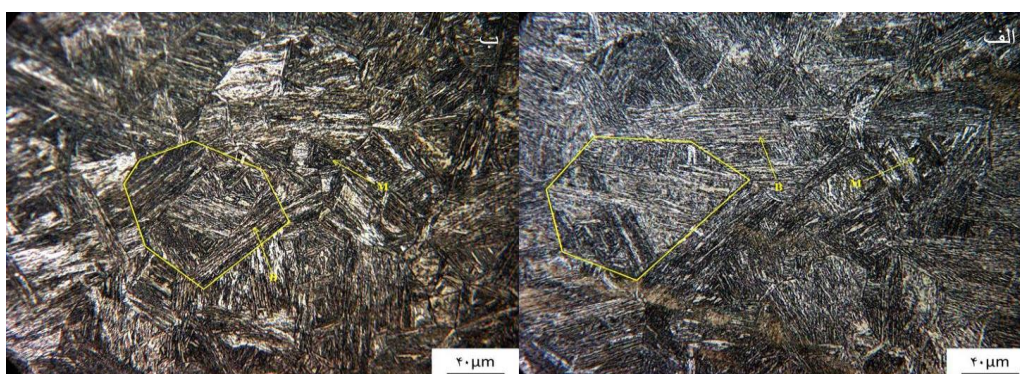
شکل ۵ تغییرات ولتاژ قوس با چگالی سطحی فلاکس



شکل ۶ نمای جانبی قوس در جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی و جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی به همراه فلاکس فعال کننده سطحی، (الف) با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی مرسوم، (ب) با SiO_2 با چگالی $1/8$ ، (ج) با چگالی $6/2$ ، (د) با چگالی $27/3$ و (ه) با TiO_2 با چگالی $2/5 \text{ mg/cm}^2$



شکل ۷ تغییرات سختی در مناطق مختلف جوش



شکل ۸ تصاویر ریز ساختار منطقه متأثر از حرارت درشت دانه جوش (الف) با فلاکس SiO_2 و (ب) بدون فلاکس

نتیجه گیری

در این مطالعه جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی به همراه فلاکس فعال کننده سطحی فولاد ۱۰۰-HSLA مورد بررسی قرار گرفت. پودرهای اکسیدی SiO_2 و TiO_2 به عنوان فلاکس های اکسیدی فعال کننده سطحی استفاده شد تا تاثیر آنه بر روی هندسه جوش، ولتاژ قوس و

خواص مکانیکی بررسی شود. نتایج اصلی به شرح زیر می باشد:

۱. چگالی سطحی فلاکس ها به عنوان اصلی ترین پارامتر در جوشکاری با الکتروود تنگستن تحت حفاظت گاز خنثی به همراه فلاکس فعال کننده سطحی می باشد. نسبت عمق به پهنای جوش برای هر دو فلاکس با

۳. ولتاژ قوس با افزایش چگالی سطحی فلاکس SiO_2 ابتدا به سرعت افزایش و سپس شیب افزایش کاهش یافت که این مقدار برای فلاکس SiO_2 از ۱۳ به ۱۶/۶ ولت رسید. در حالیکه در هنگام استفاده از فلاکس TiO_2 این عدد به ۱۲ ولت کاهش یافت.

۴. در جوش استفاده شده از فلاکس SiO_2 میزان ریز سختی در تمام مناطق جوش کمتر از حالت بدون فلاکس است. دلیل این اختلاف مربوط به افزایش حرارت ورودی در اثر افزایش ولتاژ قوس می باشد.

افزایش میزان چگالی سطحی ابتدا به سرعت افزایش و سپس به یک مقدار ثابت رسید. با استفاده از فلاکس SiO_2 نسبت عمق به پهنا در مقایسه با حالت بدون فلاکس ۲۲۰٪ افزایش یافت که در نتیجه راندمان بهبود می یابد.

۲. بیشترین مقدار عمق نفوذ در حالت با استفاده از فلاکس SiO_2 با چگالی سطحی بین $5/5-10 \text{ mg/cm}^2$ و برابر $6/18$ میلیمتر می باشد.

مراجع

1. Stoudt M., Ricker R., "Characterization of the hydrogen induced cold cracking susceptibility at simulated weld zones in HSLA-100 steel", DTIC Document, (1994).
2. Shome M., Mohanty O., "Continuous cooling transformation diagrams applicable to the heat-affected zone of HSLA-80 and HSLA-100 steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 37, pp. 2159-2169, (2006).
3. Dhua S., Mukerjee D., Sarma D., "Effect of cooling rate on the As-quenched microstructure and mechanical properties of HSLA-100 steel plates", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34, pp. 2493-2504, (2003).
4. Tseng K.H., "Development and application of oxide-based flux powder for tungsten inert gas welding of austenitic stainless steels", *Powder Technology*, Vol. 233, pp. 72-79, (2012).
5. Maduraimuthu V., Vasudevan M., Muthupandi V., Bhaduri A., Jayakumar T., "Effect of Activated Flux on the Microstructure, Mechanical Properties, and Residual Stresses of Modified 9Cr-1Mo Steel Weld Joints", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 43, pp. 123-132, (2012).
6. Chern T.S., Tseng K.H., Tsai H.L., "Study of the characteristics of duplex stainless steel activated tungsten inert gas welds", *Materials Design*, Vol. 32, pp. 255-263, (2011).
7. Tseng K.H., Chuang K.J., "Application of iron-based powders in tungsten inert gas welding for 17Cr-10Ni-2Mo alloys", *Powder Technology*, Vol. 228, pp. 36-46, (2012).
8. Modenesi P.J., Apolinário E.R., Pereira I.M., "TIG welding with single-component fluxes", *Journal of Materials Processes and Technology*, Vol. 99, pp. 260-265, (2000).
9. Tseng K.H., Chen K.L., "Comparisons Between TiO_2 and SiO_2 Flux Assisted TIG Welding Processes", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, pp. 6359-6367, (2012).
10. Zhao Y., Shi Y., Lei Y., "The study of surface-active element oxygen on flow patterns and penetration in A-TIG welding", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 37, pp. 485-493, (2006).

11. Rückert G., Huneau B., Marya S., "Optimizing the design of silica coating for productivity gains during the TIG welding of 304L stainless steel", *Materials Design*, Vol. 28, pp. 2387-2393, (2007).
12. Lu S., Fujii H., Nogi K., "Marangoni convection and gas tungsten arc weld shape variations on pure iron plates", *ISIJ International*, Vol. 46, pp. 276-280, (2006).
13. Leconte S., Paillard P., Chapelle P., Henrion G., Saindrenan J., "Effects of flux containing fluorides on TIG welding process", *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 12, pp. 120-126, (2007).
14. Arunkumar V., Vasudevan M., Maduraimuthu V., Muthupandi V., "Effect of Activated Flux on the Microstructure and Mechanical Properties of 9Cr-1Mo Steel Weld Joint", *Materials Manufacturing Processes*, Vol. 27, pp. 1171-1177, (2012).
15. Heiple C.R., Roper J.R., Stagner R.T., Aden R.J., "Surface active element effects on the shape of GTA, laser and electron beam welds", *Welding Journal*, Vol. 62, pp. 72-77, (1983).
16. Tanaka M., Shimizu T., Terasaki T., Ushio M., Koshiishi F., Yang C.L., "Effects of activating flux on arc phenomena in gas tungsten arc welding", *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 5, pp. 397-402, (2000).
17. Shanping L., Hidetoshi F., Manabu T., Kiyoshi N., "Oxide flux quantity and size effects on the penetration depth in A-TIG welding", *Transactions of JWRI*, Vol. 31, pp. 187-192. (2002).
18. Dong C., Zhu Y., Chai G., Zhang H., Katayama S., "Preliminary Study on the Mechanism of Arc Welding with the Activating Flux", *Aerospace Manufacturing Technology*, pp. 271-278, (2004).
19. Howse D., Lucas W., "Investigation into arc constriction by active fluxes for tungsten inert gas welding", *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 5, pp. 189-193, (2000).
20. Lowke J., Tanaka M., Ushio M., "Mechanisms giving increased weld depth due to a flux", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 38, pp. 3438-3445, (2005).
21. Sándor T., Mekler C., Dobránszky J., Kaptay G., "An Improved Theoretical Model for A-TIG Welding Based on Surface Phase Transition and Reversed Marangoni Flow", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44, pp. 351-361, (2013).
22. Xu Y.L., Dong Z.B., Wei Y.H., Yang C.L., "Marangoni convection and weld shape variation in A-TIG welding process", *Theoretical Applications of Fracture Mechanics*, Vol. 48, pp. 178-186, (2007).

تأثیر تعداد و عرض بافل ها بر زمان اختلاط در میکسر دینامیکی استخراج حلالی مس: شبیه سازی CFD و تصویربرداری مستقیم*

سروش پرویزی^(۱) اسکندر کشاورز علمداری^(۲) سید سروش الدین رضوی^(۳)

چکیده

میکسر مشابه میکسر استخراج حلالی مس طراحی و مش بندی شد و جهت صحت سنجی، نمونه آزمایشگاهی آن ساخته شد. از مدل $k-\epsilon$ و روش مش متحرک برای شبیه سازی استفاده شد. خواص مایعات آلی و آبی، از آنالیز محلول های مجتمع مس سرچشمه بدست آمد. زمان اختلاط از توزیع اندازه قطرات توسط مدل بالانس جمعیت محاسبه شد. برای صحت سنجی از نتایج تجربی و تصویربرداری مستقیم استفاده شد. با افزایش تعداد و عرض بافل ها، فرایند اختلاط بهبود یافت و زمان اختلاط به شدت کاهش پیدا کرد. معادله ریاضی برای محاسبه زمان اختلاط تحت تأثیر تعداد و عرض بافل ها با استفاده از بسط نتایج آزمایش ها بدست آمد.

واژه های کلیدی میکسر دینامیکی، استخراج حلالی مس، زمان اختلاط، عرض و تعداد بافل، معادله بالانس جمعیت، دینامیک سیالات محاسباتی

The Effect of Number and Width of Baffles on Mixing Time in Copper Solvent Extraction Dynamic Mixers: CFD Simulation and Direct Photography

S. Parvizi E. Keshavarz Alamdari S. S. Razavi

Abstract

The dynamic mixer has been designed and meshed according to copper solvent extraction mixer. Validation of data has been done by the experimental setup. $k-\epsilon$ turbulent model and sliding mesh have been used for fluid flow simulation. Organic and aqueous liquids have been provided from the solvent extraction unit of Sarcheshmeh copper complex, Iran. The mixing time has been calculated using population balance model outputs analysis. According to the results, by increasing the number and width of baffles, mixing process is improved and mixing time is decreased. Increasing turbulent flow intensity made to improve the efficiency in this situation. An equation has been developed for calculating mixing time. The variables of the equation are baffles number and width.

Keywords Dynamic Mixer, Copper Solvent Extraction, Mixing Time, Width and Number of Baffle, Population Balance Model, Computational Fluid Dynamics

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۱/۱۳ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۷/۳۰ به دفتر نشریه رسیده است.

Email: parvizi@sru.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، دانشکده مهندسی مواد و فناوری های نوین.

(۲) دانشیار، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی.

(۳) دانشجوی دکتری مهندسی متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی.

مقدمه

زمان اختلاط به عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به یک درجه خاصی از همگنی از اهمیت خاصی برخوردار است. زمان اختلاط به عنوان یک پارامتر کلیدی برای ارزیابی عملکرد سیستم استفاده می شود. از نقطه نظر تجربی، چندین تکنیک برای اندازه گیری زمان اختلاط توسعه یافته است. بسته به نوع اطلاعات تولید شده، می توان زمان اختلاط را به اندازه گیری در سیستم اویلری و لاگرانژی تقسیم بندی کرد. انتخاب روش وابسته به عوامل مختلف از جمله دقت، تکرار پذیری، هزینه، سرعت نمونه برداری، نوع داده ها و زمان پردازش متفاوت است [1].

بر اساس پژوهش آسکانیو [1]، روش هایی مانند کالریمتری و PLIF (Planar laser-induced fluorescence) با پردازش تصویر دیجیتال در سال های اخیر با روش های اندازه گیری قوی تر و دقیق تکمیل شده است. از سوی دیگر، روش های نسبتاً جدید بر اساس ردیابی رادیواکتیو مانند ردیابی ذرات ایجاد شده است.

مونتاته و پاگلیانی [2] اقدام به بررسی اثر نوع پروانه بر زمان اختلاط و اعداد بدون بعد در میکسر گاز مایع کردند. هدف اصلی آنها تجزیه و تحلیل نرخ جریان گاز و سرعت چرخش پروانه در رژیم های مختلف دمش گاز بود. آنها داده های آزمایشگاهی را با استفاده از روش های آنالیز نوری بدست آوردند. این داده ها می تواند برای ارائه مدل های شبیه سازی CFD مورد استفاده قرار گیرد. با استفاده از آنالیز ERT (Electrical Resistance Tomography) توزیع گاز و زمان اختلاط و خصوصیات محلی سیستم بر اساس شرایط هندسی سیستم بررسی شده است. یک رویکرد ساده شده برای ارزیابی زمان اختلاط به صورت یک تابع اصلاح شده، برای پروانه های مختلف ارائه شد.

لو و همکاران [3]، اقدام به بررسی اثرات عرض و تعداد تیغه ی پروانه راشتون برای سیستم های با و بدون هوا دهی کردند. بکارگیری تعداد مناسب تیغه به وضوح میزان اختلاط را بهبود می بخشد. با این حال، آشفتگی بیش از حد به وسیله پروانه، سبب افزایش طول زمان اختلاط می شود. از روش های عددی برای بررسی اثر بافل ها بر زمان

اختلاط استفاده شد. با تعمیم نتایج به دست آمده، روش های عددی برای شبیه سازی یک سیستم با پروانه سه گانه استفاده شد. روند زمان اختلاط بسیار شبیه به سیستم تک پروانه است. در نهایت رابطه (۱) برای پیش بینی زمان اختلاط در میکسر، با یک پروانه راشتون ارائه شد.

$$Nt_M = 55.7(n_b)^{-0.30}(B/T)^{-0.1535}(Q_g/ND^3)^{0.0296} \quad (1)$$

در صورتی که از سه پروانه استفاده شود رابطه (۲) استفاده می شود.

$$Nt_M = 46.5(n_b)^{-0.295}(B/T)^{-0.327}(Q_g/ND^3)^{0.010} \quad (2)$$

امر و همکاران [4] اقدام به بررسی اثر طول بافل در جریان آشفته در مخازن اختلاط کردند. رفتار هیدرودینامیکی یک توربین راشتون (RT6) را به صورت عددی با حل معادلات ناویر استوکس و مدل اغتشاشی k-ε پیش بینی شد. این معادلات با استفاده از روش حجم محدود گسسته حل شد. براساس نتایج عددی بدست آمده از دینامیک سیالات محاسباتی، مقدار مصرف برق محاسبه شد. میزان مصرف انرژی به شدت تابع عرض بافل است. بنابراین، حضور بافل ها در مخزن تا حد زیادی سبب بهبود کیفیت مخلوط می شود. بنابراین مخزنی با عرض بافل بهینه شده بر مبنای مصرف انرژی طراحی شد.

ماسیوک و همکاران [5] اقدام به اندازه گیری مصرف برق و زمان اختلاط در میکسر ها نمودند. روابط تجربی برای پیش بینی مصرف برق، زمان اختلاط و انرژی مورد نیاز برای رسیدن به درجه همگنی مورد نظر، ارائه شد. سرعت چرخش پروانه تاثیر محسوسی بر زمان اختلاط و انرژی لازم برای اختلاط می گذارد. همچنین این دو پارامتر را می توان بر اساس عدد رینولدز محاسبه کرد. معادله (۳) برای محاسبه انرژی لازم برای اختلاط ارائه شد.

$$Pt = 14 Re^{0.5} \left(\frac{W}{d}\right)^{-0.15} \left(\frac{S}{d}\right)^{0.3} \quad (3)$$

ساخت تجهیزات و طراحی آزمایش

با توجه به مطالعات انجام شده توسط بروها و همکاران [6]، مخزن میکسر با توجه به شکل (۱) در نرم افزار گمبیت

واحد استخراج حلالی مجتمع مس سرچشمه تهیه شد. همچنین جهت بررسی زمان اختلاط از یک دوربین مخصوص با قابلیت فیلمبرداری ۱۰۰۰ فریم بر ثانیه و سیستم نورپردازی مناسب با قابلیت تابش نورهای پلاریزه و با طول موج مشخص ۶۴۰ نانومتر استفاده شد.

نتایج و بحث

با توجه به روش های مختلف اشاره شده برای محاسبه زمان اختلاط، در این پژوهش نتایج از طریق شبیه سازی بدست آمده است و توسط فیلمبرداری مستقیم صحت سنجی شده است.

محاسبه زمان اختلاط در روش شبیه سازی

برای محاسبه زمان اختلاط از تابع واریانس در زمانهای مختلف استفاده می شود، گام زمانی ۰,۰۵ ثانیه در نظر گرفته شده است، ابتدا میانگین داده ها برای هر زمان، بر اساس رابطه ی (۴) محاسبه می شود.

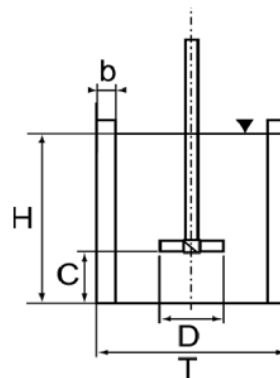
$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i * N(v)_i}{\sum_{i=1}^n N(v)_i} \quad (4)$$

در این معادله n تعداد بازه های مورد بررسی و $N(v)_i$ تعداد قطرات در بازه i ام و $\bar{D}$ میانگین اندازه قطرات است. واریانس توزیع اندازه قطرات از میانگین اندازه ی قطرات، بر اساس رابطه ی (۵) محاسبه می شود.

$$\text{Var}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 \quad (5)$$

در این معادله D_i میانگین اندازه قطره در بازه i ام است. پس از رسیدن به زمان اختلاط، نرخ شکست برابر با نرخ به هم پیوستن است و توزیع اندازه قطرات ثابت خواهد بود. بنابراین تغییرات واریانس به صفر خواهد رسید. با محاسبه واریانس، زمان اختلاط محاسبه می شود (شکل ۲).

شبیه سازی و مش بندی شد. در این پژوهش برای شبیه سازی جریان آشفته از مدل $k-\epsilon$ و برای حرکت پروانه درون مخزن میکسر از روش مش بندی، مش متحرک استفاده شد. همچنین در بخش حل معادلات بالانس جمعیت، از روش DM برای بررسی و دستیابی به توزیع اندازه قطرات درون میکسر استفاده شد.



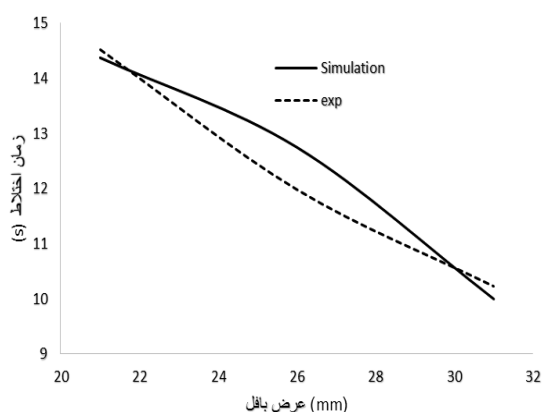
شکل ۱ هندسه میکسر (با نسبت $H=T=10b=3D=3C$)

در پژوهشی که توسط لو و همکارانش در سیستم مایع با پروانه راشتون صورت گرفته بود، تعداد بافل های بیشتر از ۸ و نسبت عرض بافل به قطر تانک (b/T) بیشتر از ۰/۲ به عنوان بافل گذاری اضافی (Excessive baffling) در نظر گرفته شده بود [3]. در پژوهش فعلی برای بررسی عرض بافل، مخزن میکسر دارای ۴ بافل با عرض های ۲۱، ۲۶ و ۳۱ میلی متر مورد بررسی قرار گرفت. و برای بررسی تعداد بافل، تعداد ۳، ۴ و ۶ بافل برای میکسر در نظر گرفته شد. سرعت پروانه ۲۰۰ دور بر دقیقه و پروانه با فاصله ۷ سانتیمتر از کف مخزن در نظر گرفته شد. همچنین نوع پروانه RT با قطر ۷ سانتیمتر انتخاب شد.

برای صحت سنجی شبیه سازی های انجام گرفته در این پژوهش، ابتدا سعی شد با استفاده از پژوهش های سایر محققان میکسر در ابعاد آزمایشگاهی طراحی و ساخته شود. برای ساخت میکسر به دلیل نوع آنالیز انتخاب شده (تصویر برداری در محل) از شیشه پیرکس جهت ساخت مخزن و از پلیمر مقاوم در برابر اسید برای ساخت بافل ها استفاده شده است. مواد آلی و آبی مورد استفاده به صورت مستقیم از

نحوی که در این پژوهش سعی شده است علاوه بر مباحث شبیه سازی و مدل سازی اختلاط، تاثیر پارامترهای مهمی از جمله pH و غلظت عناصر آلیاژی که در واحدهای استخراجی از اهمیت فراوانی برخوردار است، در نظر گرفته شود، این پارامترها با اعمال خواص محلولهای آلی و آبی بدست آمده از واحدهای استخراجی مس در مجتمع مس سرچشمه در نظر گرفته شد. در پژوهش اخیر تاثیر عرض بافل بر زمان اختلاط از روش ذکر شده در بخش قبلی از رابطه (۸) محاسبه شده است.

$$M_t = 1.81 \left(\frac{b}{T} \right)^{-0.9} \quad (8)$$



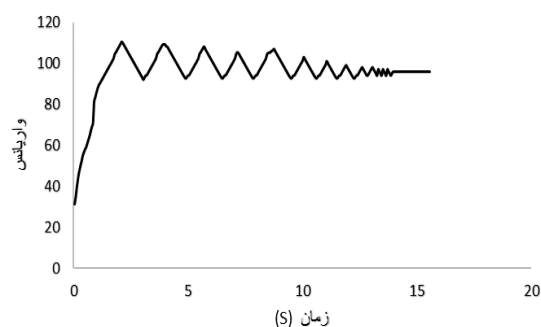
شکل ۳ تاثیر عرض بافل ها بر زمان اختلاط (مقایسه نتایج شبیه سازی و روش آزمایشگاهی)

تاثیر پارامتر تعداد بافل بر زمان اختلاط

همانطور که در شکل (۴) مشاهده می شود افزایش تعداد بافل ها منجر به زمان اختلاط کمتر خواهد شد. لو و همکاران [3] در پژوهشی مشابه بین تعداد بافل و زمان اختلاط معادله (۹) را بدست آوردند، که نشانگر رابطه ی معکوس بین زمان اختلاط و تعداد بافل است.

$$M_t \propto 55.7 (n_b)^{-0.30} \quad (9)$$

در این رابطه N_{tm} زمان اختلاط و n_b تعداد بافل است. در سیستم مورد بررسی در این پژوهش زمان اختلاط از رابطه (۱۰) بدست می آید.



شکل ۲ واریانس اندازه قطرات

محاسبه ی زمان اختلاط در روش آزمایشگاهی

برای بررسی زمان اختلاط در روش آزمایشگاهی و صحت سنجی شبیه سازی های انجام گرفته، ابتدا تعداد ۱۰ ویدئو با تعداد ۴۸۰ فریم بر ثانیه برای هر یک از سیستم های مورد نظر تهیه شد. سپس با استفاده از فیلمهای بدست آمده، از زمان شروع به حرکت پروانه تا زمان پایداری جریانهای هیدرودینامیکی، به عنوان زمان اختلاط در نظر گرفته شد، بر این اساس و با توجه به رابطه (۶) زمان اختلاط محاسبه شد.

$$M_t = \frac{t_{exp}}{16} \quad (6)$$

در این رابطه t_{exp} میانگین زمان اختلاط محاسبه شده است.

تاثیر افزایش عرض بافل بر زمان اختلاط

بر اساس شکل (۳) با افزایش عرض بافل ها زمان اختلاط کاهش می یابد. به نظر می رسد افزایش سرعت جریانهای اختلاطی و ابعاد این جریانها از عوامل موثر هستند. در پژوهش لو و همکاران نیز عرض بافل مطابق رابطه ی (۷) تاثیر معکوس بر زمان اختلاط دارد و تاثیر آن در مقایسه با تعداد بافل ها کمتر است [3].

$$M_t \propto (b/T)^{-0.1535} \quad (7)$$

در این رابطه N_{tm} زمان اختلاط، b عرض بافل و T قطر مخزن است. تفاوت اساسی پژوهش انجام شده با تحقیقات لو و همکاران نوع سیستم مورد بررسی است، به

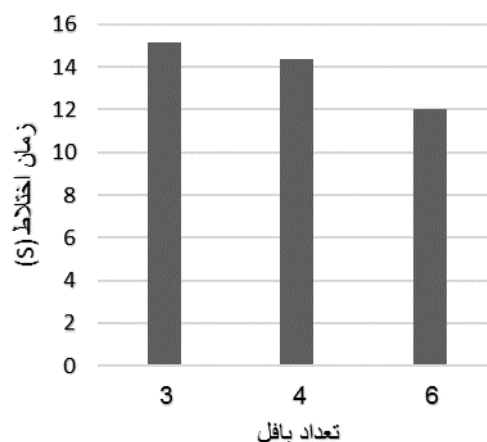
۲. افزایش ابعاد بافل ها در محدوده مورد بررسی، سبب افزایش اندازه و قدرت جریانهای اغتشاشی شده که این پارامتر نیز مانند تعداد جریانهای اغتشاشی سبب کاهش زمان اختلاط در محدوده مورد بررسی می شود.

۳. دلیل عدم انطباق نتایج تجربی و شبیه سازی عدم پوشش دهی کل مخزن میکسر توسط دوربین و احتمال خطای انسانی در اندازه گیری ها می باشد. حین فرایند فیلم برداری تنها از بخشی از مخزن (حدود ۱۵ درصد) قابلیت ثبت با دوربین را دارد.

۴. افزایش تعداد و عرض بافل ها در محدوده مورد بررسی سبب کاهش زمان اختلاط بر اساس معادله (۱۱) می شود.

$$M_t = 2.4922 * \left(\frac{b}{T}\right)^{-0.9} * \exp(-0.08n_b) \quad (11)$$

$$M_t = 19.4 \exp(-0.08n_b) \quad (10)$$



شکل ۴ تاثیر تعداد بافل بر زمان اختلاط

نتیجه گیری

۱. با افزایش تعداد بافل ها در محدوده مورد بررسی، جریان های اغتشاشی افزایش می یابد که سبب کاهش زمان اختلاط در مخزن میکسر می شوند.

مراجع

1. Ascanio G., "Mixing time in stirred vessels: A review of experimental techniques", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23, pp. 1065-1076, (2015).
2. Montante G., Paglianti A., "Gas hold-up distribution and mixing time in gas-liquid stirred tanks", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 279, pp. 648-658, (2015).
3. Lu W.-M., Wu H.-Z., Ju M.-Y., "Effects of baffle design on the liquid mixing in an aerated stirred tank with standard Rushton turbine impellers", *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, pp. 3843-3851, (1997).
4. Ammar M., Driss Z., Chtourou W., Abid M., "Effects of baffle length on turbulent flows generated in stirred vessels", *Open Engineering*, Vol. 1, pp. 401-412, (2011).
5. Masiuk S., Lacki H., Strek F., "Power consumption and mixing times for liquid mixing in a ribbon mixer", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 48, pp. 135-140, (1992).
6. Brůha O., Brůha T., Fořt I., Jahoda M., "Dynamics of the flow pattern in a baffled mixing vessel with an axial impeller", *Acta Polytechnica*, Vol. 47, (2007).

جوشکاری همزن اصطکاکی فولاد زنگ نزن فریتی ۴۳۰*

سجاد امامی^(۱) توحید سعید^(۲) رسول آذری خسروشاهی^(۳)

چکیده

جوش بدون درزی بر روی ورق ۲ میلیمتری فولاد زنگ نزن فریتی ۴۳۰ با فرایند جوشکاری همزن اصطکاکی با سرعت چرخشی ۴۰۰ دور بر دقیقه و سرعت پیشروی ۵۰ میلیمتر بر دقیقه ایجاد گردید. مشاهدات ریزساختاری نشان داد که در ناحیه ریزساختاری متأثر از عملیات ترمومکانیکی جوش در اثر وقوع مکانیزم بازیابی دینامیکی کسر بزرگی از مرز دانه های کوچک زاویه تشکیل شده است. از طرف دیگر در ناحیه همزده جوش در اثر وقوع تبلور مجدد دینامیکی دانه های بسیار ریز به همراه کسر بزرگی از مرز دانه های بزرگ زاویه ایجاد شده است. همچنین، تصویر قطبی محاسبه شده نشان داد که بافت برشی در ناحیه همزده توسعه یافته است.

واژه های کلیدی جوشکاری همزن اصطکاکی، فولاد زنگ نزن فریتی، بازیابی دینامیکی، تبلور مجدد دینامیکی، بافت برشی.

Friction Stir Welding of 430 Ferritic Stainless Steel

S. Emami

T. Saeid

R. Azari khosroshahi

Abstract

Friction stir welding was conducted on a 430 austenitic stainless steel plate with thickness of 2 mm. The welding procedure was performed at a welding speed of 50 mm/min and rotational speed of 400 rpm. Microstructure observations showed high fraction of low angle grain boundaries formed in the thermo mechanically affected zone through the occurrence of dynamic recovery. Severe grain refinement took place in the stir zone with the formation of high fraction of high angle grain boundaries through dynamic recrystallization. Calculated pole figure showed that shear texture developed in the stir zone.

Key words Friction stir welding, Ferritic stainless steel, Dynamic recovery, Dynamic recrystallization, Shear texture.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۴/۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۶/۲۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

(۳) استاد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

Email: tohid_saeid@yahoo.com

مقدمه

فولادهای زنگ نزن فریتی دسته‌ای از آلیاژهای مهندسی هستند که امروزه به خاطر خواص مکانیکی عالی و همچنین مقاومت بالا در برابر خوردگی به طور گسترده در صنایع مختلفی همچون خودروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند [1-7]. از این رو نیاز گسترده‌ای برای جوشکاری چنین آلیاژهایی در صنعت وجود دارد. اما متأسفانه به کارگیری روش‌های مرسوم ذوبی با ذوب و انجماد مجدد ریزساختار اولیه فلز را از بین برده و باعث شکل‌گیری ریزساختاری جدید به همراه عیوبی احتمالی مانند تشکیل دندریت‌های درشت، حساس شدن، تشکیل مارتنزیت و رشد دانه می‌شود [4,8,9]. لذا فرایند جوشکاری همزن اصطکاکی (FSW) با داشتن ویژگی‌های منحصر به فردی مانند حرارت ورودی پایین به نظر جایگزین مناسبی با روش‌های متداول ذوبی می‌باشد. در این روش نیز مانند سایر روش‌های تغییر شکل داغ، ریزساختار و بافت اولیه فلز به موجب تغییر شکل و یا رخداد مکانیزم‌های نرم شدن مانند بازیابی دینامیکی، تبلور مجدد دینامیکی دچار تغییر می‌شود [10,11]. در این راستا، چو (Cho) و همکارانش [5,12] نشان دادند که ریزساختار بسیار ظریفی در اثر تغییر شکل برشی شدید و وقوع تبلور مجدد دینامیکی در ناحیه همزده فولاد زنگ‌نزن فریتی ۴۰۹ شکل می‌گیرد.

با وجود اینکه در اندک کارهای صورت گرفته اطلاعات ارزشمندی در زمینه تحولات ریزساختاری فولادهای زنگ‌نزن فریتی در حین جوشکاری همزن اصطکاکی ارایه شده است، مطالعه حاضر سعی در تایید یافته‌های موجود و همچنین ارایه اطلاعات بیشتری در این زمینه با استفاده از آنالیز پراش الکترون‌های برگشتی (EBSD) می‌باشد.

روند آزمایشات

فولاد زنگ‌نزن دوفازی ۴۳۰ AISI به صورت ورق با ضخامت ۲ میلی‌متر در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت.

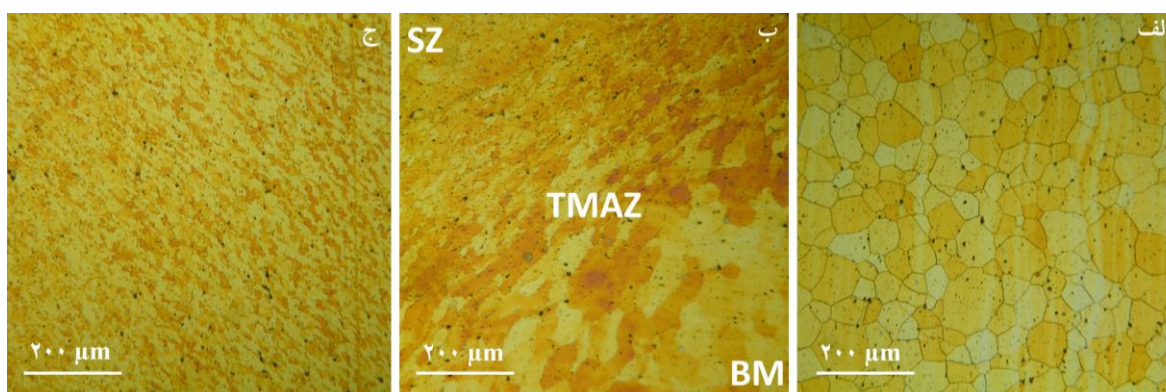
نمونه‌ها در ابعاد 100×100 میلی‌متر برای جوشکاری آماده شدند. فرایند جوشکاری در جهت نورد نمونه با سرعت جوشکاری ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه و سرعت چرخشی ۴۰۰ دور بر دقیقه به صورت بدون درز اعمال گردید. یک ابزار پایه کاربید تنگستنی با شانه ۱۶ میلی‌متر و پین مخروطی با قطر ریشه ۴/۵ میلی‌متر و قطر نوک ۳/۵ میلی‌متر با ارتفاع ۱/۷ میلی‌متر به کار گرفته شد. ابزار زاویه ۳ درجه با جهت نرمال صفحه تحت جوشکاری دارد. در حین جوشکاری عمق فروروی ابزار به داخل نمونه ثابت و برابر با ۱/۸ میلی‌متر در نظر گرفته شد. مشاهدات ریزساختاری عمدتاً با میکروسکوپ الکترون روبشی مجهز به پراش الکترون‌های برگشتی در سطح مقطع عمود بر جهت جوشکاری (صفحه WD) انجام گردید. نمونه‌ها برای مشاهدات نوری بعد از سنباده‌زنی و پولیش با محلول حاوی ۵۶ گرم NaOH رقیق شده با آب مقطر تا ۱۰۰ میلی‌لیتر به مدت ۳۰ ثانیه با ولتاژ ۳ ولت حکاکی الکترولیتی شدند. برای انجام آنالیز پراش الکترون‌های برگشتی ابتدا به صورت مکانیکی با خمیر الماسه ۱ و ۰/۲۵ میکرونی پولیش شدند و در نهایت با محلول ۷۰۰ میلی‌لیتر اتانول، ۱۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر، ۱۰۰ میلی‌لیتر گلیسرول و ۸۰ میلی‌لیتر پرکلریک اسید در دمای اتاق با ولتاژ ۳۵ ولت به مدت ۳۵ ثانیه به صورت الکترولیتی پولیش شدند.

نتایج

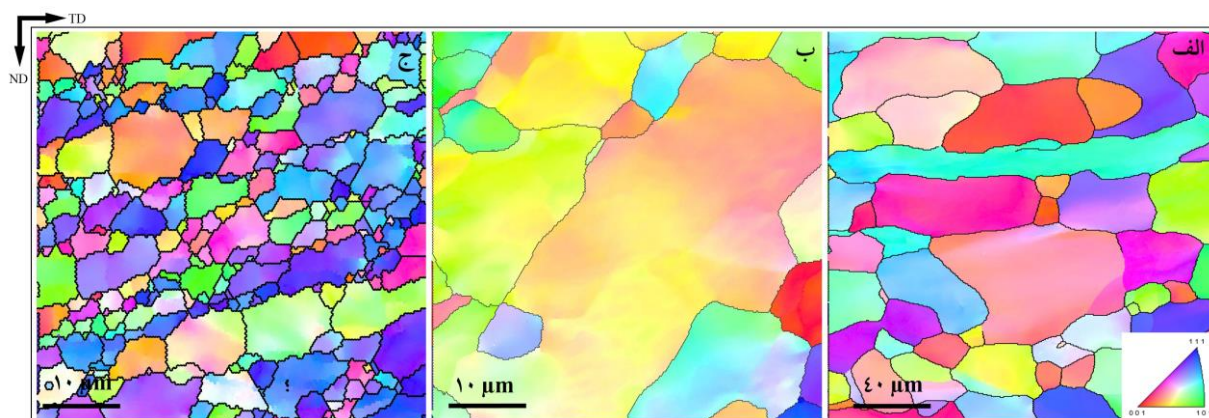
شکل (۱) نواحی مختلف ریزساختاری در سمت پیشرونده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل دیده می‌شود که ریزساختار فلز پایه در اثر تغییر شکل پلاستیک شدیدی که توسط ابزار به ماده وارد می‌شود در هم شکسته می‌شود و سه ناحیه ریزساختاری متمایز همزده (SZ)، ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی (TMAZ) و فلز پایه (BM) در ناحیه اتصال شکل می‌گیرد. در ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی دانه‌های درشت و هم‌محور فلز پایه در امتداد کرنش اعمالی کشیده می‌شوند. کشیدگی دانه‌ها از مشخصه-

سطح مقطع عمود بر جهت نورد (WD-ND) را نشان می‌دهد. مطابق با این شکل فریت در فلز پایه از دانه‌های هم‌محور با اندازه تقریباً ۵۶ میکرون تشکیل یافته است. رنگ هر دانه بر اساس جهتگیری کریستالی است که نسبت به جهت نورد (RD) دارد. همچنین با توجه به این شکل دیده می‌شود که ساختار لایه‌ای با دانه‌های کشیده ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی جای خود را به ریزساختاری هم‌محور ریز در ناحیه همزده می‌دهد. افزایش کرنش از ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی به سمت ناحیه همزده و دمای بالا در این ناحیه باعث شکل‌گیری دانه‌های تبلور مجدد ریز هم‌محور در این ناحیه می‌شود. شکل‌گیری چنین رفتاری در توافق کلی با یافته‌های محققان پیشین می‌باشد [12,19].

های بارز ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی می‌باشد که به علت ناکافی بودن کرنش اعمالی دانه‌ها عمدتاً تغییر شکل می‌یابند ولی آثاری از تبلور مجدد نشان نمی‌دهند. همچنین دیده می‌شود که ریزساختار هم‌محور بسیار ظریفی در ناحیه همزده در اثر وقوع تبلور مجدد شکل یافته است. وجود چنین ریزساختار ظریف در ناحیه همزده و ساختار دانه‌ای کشیده فلز پایه در ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی سبب شکل‌گیری مرز مشخصی بین آنها شده است. رفتار مشابهی در جوشکاری همزن اصطکاکی آهن خالص [13]، فولادهای زنگ‌نزن دوفازی [14-17]، فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی [18,19] و فریتی [5,12] نیز گزارش شده است. شکل (۲) داده‌های آنالیز پراش الکترون‌های برگشتی بدست آمده برای فلز پایه و ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی از



شکل ۱ تصاویر ریزساختاری بدست آمده از میکروسکوپ نوری (الف) فلز پایه، (ب) ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی و (ج) ناحیه همزده

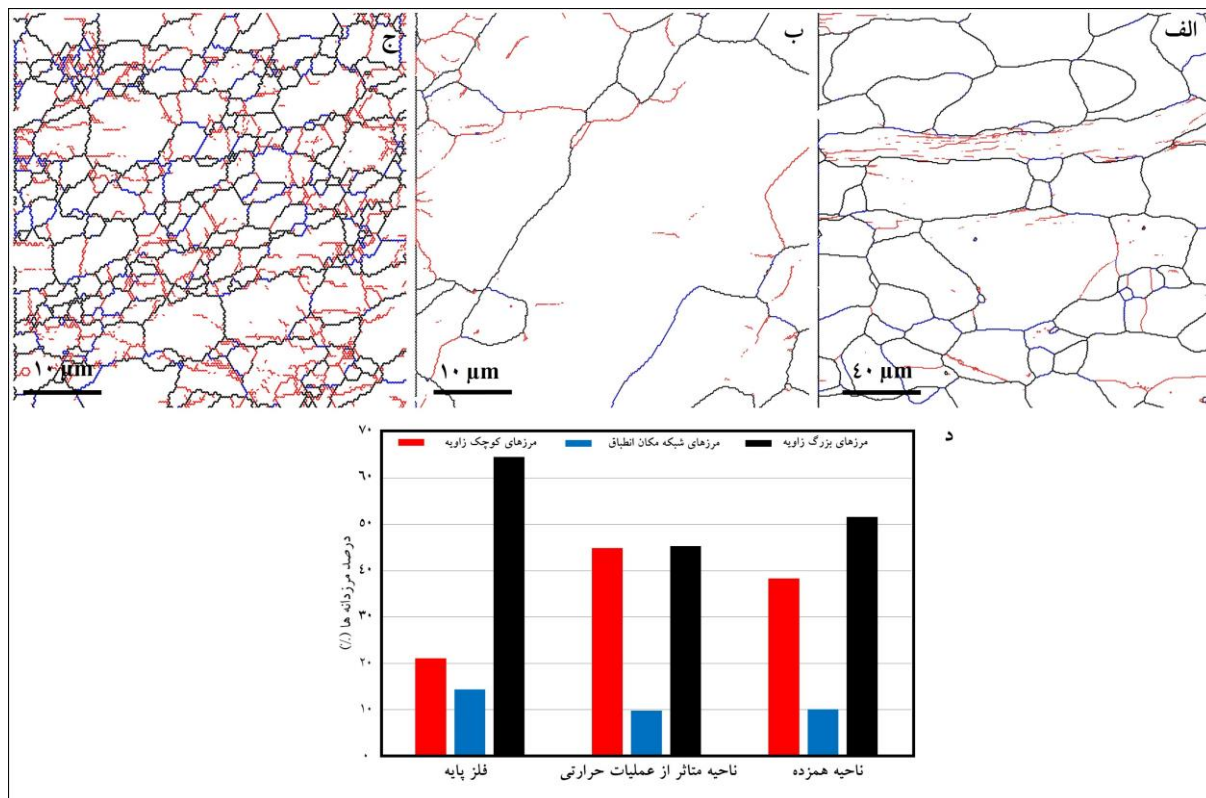


شکل ۲ نقشه‌های جهت‌گیری (الف) فلز پایه (ب) ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی (ج) ناحیه همزده

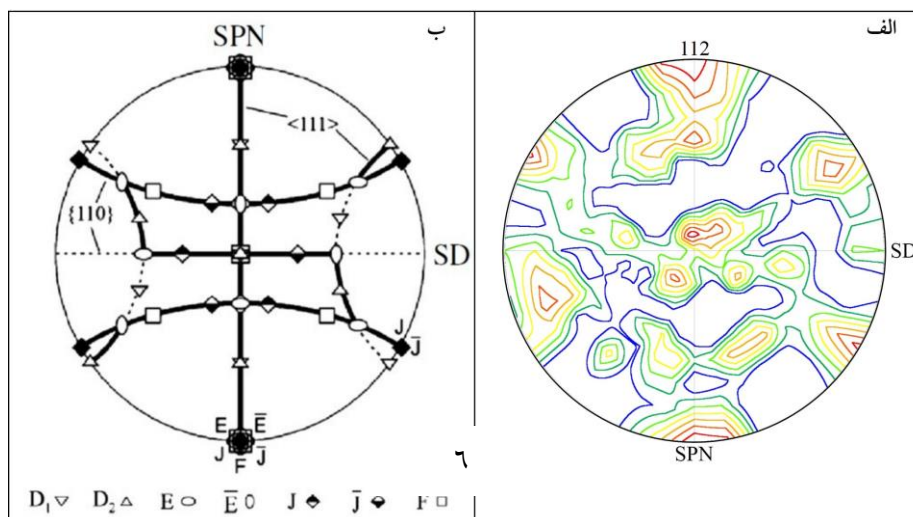
نقشه‌های مرزدانه‌ای و همچنین نحوه توزیع کسر نوع مرزدانه‌ها (GBCD) در فلز پایه، ناحیه متأثر از عملیات حرارتی و ناحیه همزده در شکل (۳) نشان می‌دهند که اکثر مرزدانه‌ها در فلز پایه تقریباً ۶۵٪ مرزدانه‌های بزرگ زاویه و ۱۴٪ مرزهای شبکه مکان انطباق هستند. وجود مقادیر قابل توجهی از مرزدانه‌های کوچک زاویه (حدود ۲۱ درصد) به همراه کسر بزرگی از مرزدانه‌های بزرگ زاویه نشان می‌دهند که فلز پایه در حین فرآوری احتمالاً دچار تبلور مجدد شده است [20]. مطابق با این شکل، در ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی میزان مرزدانه‌های بزرگ زاویه به ۴۵٪ کاهش یافته و کسر بزرگتری از مرزدانه‌های کوچک زاویه (تقریباً ۴۵٪) در ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی شکل گرفته است که با رنگ قرمز مشخص شده‌اند. شکل‌گیری کسر بالایی از چنین مرزدانه‌های فرعی کوچک زاویه به صورت ناگهانی به احتمال زیاد مربوط به وقوع فرآیند بازیابی دینامیکی می‌باشد. چنین رفتاری در ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی آهن خالص [13]، فولاد زنگ‌نزن دوفازی ۲۲۰۵ [14] و فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ [19] نیز گزارش شده است. ساختارهای فرعی (مرزدانه‌های کوچک زاویه) با شروع اعمال کرنش با برهمکنش نابجاییهای ایجاد شده در دمای بالای جوشکاری شکل می‌گیرند و نابجاییهای غیرهم علامت تولید شده در حین تغییر شکل همدیگر را حذف کرده و نابجاییهای هم علامت خود را دیواره از مرزهای فرعی با انرژی کم قرار می‌دهند [11,21]. همچنین، فراوانی مرزهای بزرگ زاویه و مرزهای شبکه مکان انطباق با ورود به ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی کاهش می‌یابند. در رابطه با توجیه این رفتار می‌توان گفت که ابزار در حال چرخش باعث درهم شکسته شدن ساختار فلز پایه در ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی شده است. همچنین داده‌های آماری مرزدانه‌ها در شکل (۳) نشان می‌دهد که فراوانی مرزدانه‌های بزرگ زاویه و کوچک زاویه در ناحیه همزده نسب به ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی به

ترتیب افزایش و کاهش یافته‌اند. این رفتار به طور ضمنی نشان می‌دهد که مرزدانه‌های بزرگ زاویه بواسطه مصرف مرزدانه‌های کوچک زاویه شکل یافته‌اند. در فرآیند جوشکاری همزن اصطکاکی، ابزار جوشکاری تغییرشکل شدیدی را بر ماده اعمال می‌کند. این تغییرشکل سبب چرخش شبکه بلوری و تغییر بافت اولیه ماده اولیه می‌شود. در این راستا شکل‌های قطبی ابزار مناسبی برای نمایش دادن و مطالعه بافت ماده به شمار می‌آیند [10]. شکل (۴) تصاویر قطبی مربوط به صفحات {۱۱۲} را در ناحیه ریزساختاری همزده بعد از اعمال چرخش‌های مناسب جهت انطباق با سیستم برشی را نشان می‌دهد. از این شکل می‌توان دریافت که بافت ایجاد شده در ناحیه همزده، مشابه با بافت فلزات bcc در آزمون پیچش، نتیجه تغییرشکل برشی ساده بوده که عمدتاً چرخش پین آن را به وجود آورده است. از آنجا که توسعه اجزای بافت تغییرشکلی به عنوان نشانه‌ای از فعال شدن سیستم‌های لغزشی در حین تغییرشکل تلقی می‌شود، مشاهدات فوق نتیجه می‌دهد که در ناحیه همزده، سیستم لغزشی فعال شده شامل صفحات و یا جهات {۱۱۲} می‌باشد. با توجه به قسمت ب شکل ۴ مشخص می‌شود که اجزای بافت برشی ساده در فلزات bcc در داخل رشته‌های ناقص $\{111\} \langle hkl \rangle$ و $\{110\} \langle uvw \rangle$ قرار دارد. بنابراین، سیستم‌های لغزشی فعال شده می‌تواند یکی از سیستم‌های $\{111\} \langle 112 \rangle$ و یا $\{110\} \langle 112 \rangle$ باشد [۱۰، ۱۱]. بافت برشی در نواحی همزده فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴L [22]، آهن خالص [13]، فولاد زنگ‌نزن دوفازی ۲۲۰۵ [14] و فولاد زنگ‌نزن فریتی ۴۰۹ [5,12] گزارش شده است. برای مطالعه بافت برشی، سیستم مختصات را از سیستم مختصات جوشکاری (ND-TD-WD) به سیستم مختصات برشی (SPN-SD) باید تغییر داد. به دلیل شکل هندسی ابزار ناحیه همزده دارای شکل مخروط ناقص است. سطح جانبی این مخروط به عنوان صفحه برشی و جهت برش مماس بر سطح جانبی و در جهت چرخش می‌باشد. لذا جهت برش

در مرز بین ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی و ناحیه همزده هر دو سمت ناحیه جوش در جهت جوشکاری قرار می‌گیرد و در مرکز ناحیه همزده در راستای TD قرار می‌گیرد [13,14].



شکل ۳ نقشه‌های مرزدانه‌ای: الف) فلز پایه، ب) متأثر از عملیات ترمومکانیکی، ج) همزده و د) نحوه توزیع کسر نوع مرزدانه‌ها (GBCD)



شکل ۴ الف) تصویر قطبی صفحات ۱۱۲ در مرکز ناحیه همزده ب) تصویر قطبی صفحات ۱۱۰ که جهت‌گیریهایی ایده‌آل در بافت برشی ساده برای فلزات bcc را نشان می‌دهد

نتیجه گیری

دانه‌های هم‌محور ریزی در اثر وقوع تبلور مجدد دینامیکی در این ناحیه توسعه یافتند. تصویر قطبی نشان داد که نوعی بافت برشی ساده در مرکز ناحیه ریزساختاری همزده در اثر تغییر شکل اعمال شده توسط ابزار ایجاد شده است.

ریزساختار ناحیه جوش فولاد زنگ‌نزن آستنیتی در فرآیند جوشکاری همزن اصطکاکی مطالعه گردید. کسر بزرگی از مرز دانه‌های کوچک زاویه در اثر وقوع بازیابی دینامیکی در ناحیه متأثر از عملیات ترمومکانیکی شکل گرفت. اصلاح ریزساختاری شدیدی در ناحیه همزده صورت گرفت و

مراجع

1. Lewis D.B., Pickering F.B., "Development of recrystallization textures in ferritic stainless steels and their relationship to formability", *Metals Technology*, Vol. 10, pp. 264-273, (1983).
2. Siqueira R.P., Sandima H.R.Z., Oliveira T.R., Raabe D., "Composition and orientation effects on the final recrystallization texture of coarse-grained Nb-containing AISI 430 ferritic stainless steels", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, pp. 3513-3519, (2011).
3. Yan H., Bib H., Li X., Xu Z., "Microstructure and texture of Nb+Ti stabilized ferritic stainless steel", *Materials Characterization*, Vol. 59, pp. 1741-1746, (2008).
4. Park S.H.C., Kumagai T., Sato Y.S., Kokawa H., Okamoto K., Hirano S., Inagaki M., "Microstructure and mechanical properties of friction stir welded 430 stainless steel", *International Society of Offshore and Polar Engineers*, Korea, (2005).
5. Cho H.H., Hana H.N., Hong S.T., Park J.H., Kwon Y.J., Kim S.H., Steel R.J., "Microstructural analysis of friction stir welded ferritic stainless steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528 pp. 2889-2894, (2011).
6. Mohandas T., Reddy G.M., Navee M., "A comparative evaluation of gas tungsten and shielded metal arc welds of a ferritic stainless steel", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 94, pp. 133-140, (1999).
7. Yana H., Bi H., Li X., Xu Z., "Effect of two-step cold rolling and annealing on texture, grain boundary character distribution and r-value of Nb+Ti stabilized ferritic stainless steel", *Materials Characterization*, Vol. 60, pp. 65-68, (2009).
8. Kou S., "Welding metallurgy second edition", Springer, New Jersey, pp. 446-450, (2003).
9. Bilgin M.B., Meran C., "The effect of tool rotational and traverse speed on friction stir weldability of AISI 430 ferritic stainless steels", *Materials and Design*, Vol. 33, pp. 376-383, (2012).
10. Suwas S., Ray R.K., "Crystallographic texture of materials", Springer, London, pp. 95-137, (2014).
11. Humphreys F.J., Hatherly M., "Recrystallization and related annealing phenomena", Springer, Oxford, pp. 67-86, (2004).
12. Cho H.H., Hong S.T., Roh J.H., Choi H.S., Kang S.H., Steel R.J., Han H.N., "Three-dimensional numerical

- and experimental investigation on friction stir welding processes of ferritic stainless steel”, *Acta Materialia*, Vol. 61, pp. 2649-2661, (2013).
13. Mironov S., Sato Y.S., Kokawa H., “Microstructural evolution during friction stir-processing of pure iron”, *Acta Materialia*, Vol. 56, pp. 2602-2614, (2008).
14. Saeid T., Abdollah-zadeh A., Shibayanagi T., Ikeuchi K., Assadi H., “On the formation of grain structure during friction stir welding of duplex stainless steel”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 6484-6488, (2010).
15. Sato Y.S., Nelson T.W., Sterling C.J., Steel R.J., Pettersson C.O., “Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 397, pp. 376-384, (2005).
16. Santos T.F.A., Torres E.A., Lippold J.C., Ramirez A.J., “Detailed Microstructural Characterization and Restoration Mechanisms of Duplex and Superduplex Stainless Steel Friction-Stir-Welded Joints”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, (2016).
17. Santos T.F.A., López E.A.T., Fonseca E.B., Ramirez A.J., “Friction stir welding of duplex and superduplex stainless steels and some aspects of microstructural characterization and mechanical performance”, *Materials Research*, Vol. 19, Issue 1, pp. 117-131, (2016).
18. Rezaei-Nejad S., Abdollah-zadeh A., Hajian M., Kargar F., Seraj R., “Formation of Nanostructure in AISI 316L Austenitic Stainless Steel by Friction Stir Processing”, *Procedia Materials Science*, Vol. 11, pp. 397-402, (2015).
19. Liu F.C., Nelson T.W., “In-situ grain structure and texture evolution during friction stir welding of austenite stainless steel”, *Materials & Design*, Vol. 115, pp. 467-478, (2017).
20. Mirzadeh H., Cabrera J.M., Najafizadeh A., Calvillo P.R., “EBSD study of a hot deformed austenitic stainless steel”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 538, pp. 236-245, (2012).
21. Jorge-Badiola D., Iza-Mendia A., Gutierrez I., “Study by EBSD of the development of the substructure in a hot deformed 304 stainless steel”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 394, pp. 445-454, (2005).
22. Sato Y.S., Nelson T.W., Sterling C.J., “Recrystallization in type 304L stainless steel during friction stirring”, *Acta Materialia*, Vol. 53, pp. 637-645, (2005).

بررسی سنتز و خواص آنتی اکسیدانی کلسیم هگزا بوراید*

سید مسعود حسینی میغان^(۱) رحیم نقی زاده^(۲) حمیدرضا رضایی^(۳) نگین مرادی یزدی^(۴) میلاد طالبیان^(۵)

چکیده

در این مطالعه، پودر کلسیم هگزا بوراید (CaB_6) از طریق سنتز احتراقی تهیه و خاصیت آنتی اکسیدانی آن بررسی شد. الگوهای پراش اشعه ایکس محصولات به دست آمده از فرآیند سنتز احتراقی بعد از شستشو با عوامل شیمیایی مناسب که در آن منیزیم به عنوان عامل احیا کننده استفاده شده بود فقط حضور کلسیم هگزا بوراید را نشان دادند، در حالی که وقتی از آلومینیوم و سیلیسیم به عنوان عوامل احیا کننده استفاده شد، علاوه بر کلسیم هگزا بوراید، اکسید مربوط به همان عناصر هم مشاهده شدند. کلسیم هگزا بوراید سنتز شده با عامل احیا کننده منیزیم مقاومت به اکسیداسیون بهتری داشت.

واژه‌های کلیدی کلسیم هگزا بوراید، سنتز احتراقی، دیر گداز منیزیا - گرافیتی، آنتی اکسیدان.

Investigation on Synthesis and Antioxidant Properties of Calcium Hexaboride

S. m. hostini mighan R. Naghizadeh H. R. Rezaie N. Moradi Yardi M. Talebian

Abstract

Calcium hexaboride has high melting point (2372K), high hardness (27 GPa), low density (2.45 g/cm³), high Young's modulus (379 GPa) and low thermal expansion. This material has capability for using in composite and as an antioxidant in Oxide-graphite refractories. Synthesis of calcium hexaboride by different processes as hydrothermal, solid state and combustion synthesis are done. CaB_6 as an antioxidant in MgO-C refractories can reduce the oxidation of graphite. In this study synthesis and application of CaB_6 as an antioxidant are investigated.

Keywords Calcium Hexaboride, Combustion Synthesis, Magnesia Carbon Brick, Antioxidant.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۹/۱۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۷/۲ به دفتر نشریه رسیده است.

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

Email: rnaghizadeh@iust.ac.ir

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

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

(۴) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران.

(۵) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده علوم و فن آوری های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن آوری پیشرفته، کرمان.

مقدمه

کلسیم هگزآبورايد (CaB_6) جزء هگزآبورایدهای مکعبی قلیایی خاکی می باشد که دارای خواص فوق العاده ای از جمله نقطه ذوب بالا (2373 K)، سختی بالا (27 GPa)، استحکام بالا، دانسیته کم (2.45 g/cm^3)، مدول ینگ بالا (379 GPa)، ضریب انبساط حرارتی پایین در بعضی محدوده های دمایی و پایداری شیمیایی بالا می باشد [1]. داشتن این خواص در کنار هم باعث شده که این ماده در محدوده وسیعی کاربرد داشته باشد که از آن جمله می توان به صنایع هسته ای، استفاده از کامپوزیت CaB_6 و B_4C به عنوان ابزار سایشی، همچنین استفاده به عنوان محافظ سطح و ماده ای مقاوم در محیط های خورنده، آنتی اکسیدان در تولید آجرهای منیزیا-گرافیتی و ماده اولیه برای سنتز نیتريد بور اشاره کرد [2]. بر روی سنتز پودر کلسیم هگزآبوراید از روشهای مختلف تحقیقاتی انجام شده است. به عنوان مثال پودر کلسیم هگزآبوراید توسط واکنش کربنات کلسیم و کاربید بور و کربن سنتز شده است [3]. همچنین Lin و همکارانش [4] پودر میکرونی کلسیم هگزآبوراید را از B_4C سنتز کردند. Yildiz و همکارانش [5] CaB_6 را از کلمانیت تهیه کرده و تغییر فاز B_4C به CaB_6 را مطالعه کرده اند. نیاز به دماهای بالا و مدت زمان طولانی نگهداری در این دماها و بالمیل های دراز مدت و همچنین فازهای میانی و ناخالصی هایی به وجود آمده در کنار محصول، استفاده از این روش ها را محدود می کنند [3]. در چند سال اخیر محققان موفق به تولید کلسیم هگزآبوراید از طریق سنتز احتراقی، به کمک یک عامل احیا کننده شدند. Huang و همکارانش [2] از منیزیم به عنوان عامل احیا کننده استفاده کردند. واکنش در دمای 700°C درجه سانتیگراد اتفاق افتاد و دمای آدیاباتیک تا 2200°C درجه سانتیگراد بالا رفت و هزینه های تولید به شدت کاهش پیدا کرد.

همانطور که ذکر شد یکی از کاربردهای CaB_6 استفاده به عنوان آنتی اکسیدان در آجرهای منیزیا-گرافیتی می باشد. آجرهای دیرگداز MgO-C به دلیل مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی و مقاومت در برابر سرباره، در صنایع تولید فولاد در

قسمت های کنورتور، پاتیل و خط سرباره کوره قوس کاربرد دارند. با توجه به حضور کربن، در این دیرگدازها لزوم افزایش مقاومت اکسیداسیونی حس می گردد که یکی از راه ها افزودن آنتی اکسیدان ها در طی فرآیند تولید آجر به بیج می باشد. آنتی اکسیدان هایی که اغلب در این دیرگدازها استفاده می شوند شامل: فلز/آلیاژ (مثل Al ، Mg ، Si ، Al/Mg)، کاربیدها (مثل B_4C و SiC) و ترکیبات بر پایه بور (مثل CaB_6 و ZrB_2) هستند. آنتی اکسیدان ها با مکانیزم های مختلف ترکیبات مختلفی را در درون حفره ها و یا پیرامون کربن می سازند و راه رسیدن اکسیژن به گرافیت یا کربن را کند می کنند [6,7].

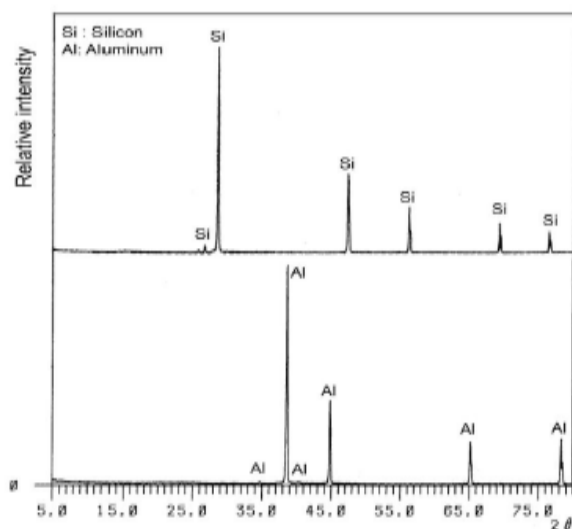
بر روی سنتز پودر کلسیم هگزآبوراید از CaB_6 از مواد اولیه و روش های ارزان قیمت مثل تهیه آن از بورات مربوطه مثل $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ به کمک عوامل احیا کننده فلزی و در نهایت کاربرد آن در دیرگدازهای حاوی گرافیت به عنوان آنتی اکسیدان، کار جدی صورت نگرفته است که در این پژوهش به آن پرداخته خواهد شد. بدین منظور ابتدا از روش هیدرو ترمال برای تهیه پیش سازنده ($n=4,5$) $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد و سپس کلسیناسیون انجام شد و در ادامه از روش سنتز احتراقی و از مواد احیاکننده مختلف شامل Si ، Al و Mg در دماهای متفاوت برای سنتز کلسیم هگزآبوراید (CaB_6) استفاده شد. به کمک آنالیز XRD دمای بهینه سنتز احتراقی بدست آمد. کلسیم هگزآبوراید سنتز شده به عنوان آنتی اکسیدان در آجرهای منیزیا-گرافیتی استفاده شد و خاصیت آنتی اکسیدانی آن با آلومینیوم مقایسه شد.

مواد و روش تحقیق

سنتز احتراقی کلسیم هگزآبوراید

مواد اولیه شامل اسید بوریک (خلوص 99.5%)، هیدروکسید کلسیم (خلوص 96%) و فلزات منیزیم (خلوص 99%)، آلومینیوم (خلوص 98%) و سیلیسیم (خلوص 98%) بودند. اسید بوریک، هیدروکسید کلسیم و منیزیم از شرکت مرک آلمان و آلومینیوم و سیلیسیم تجاری با الگوی پراش اشعه ایکس شکل (۱) بود. برای سنتز کلسیم هگزآبوراید (CaB_6)

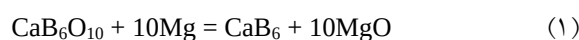
منیزیم در دماهای ۷۵۰، ۷۰۰، ۶۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد و قرص‌های حاوی سیلیسیم و آلومینیوم در دماهای مختلف ۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد درون کوره قرار داده شدند تا دمای بهینه برای سنتز احتراقی به دست آید. در نهایت، جهت خروج محصولات جانبی یعنی MgO ، SiO_2 و Al_2O_3 بر روی پودر سنتز شده شستشو انجام شد. برای شستشوی محصولات جانبی سنتز احتراقی که در آن‌ها منیزیم به عنوان عامل احیا کننده بود از اسید کلریدریک سه مولار در دمای ۱۱۰ سانتیگراد به مدت سی دقیقه استفاده شد و محصولات جانبی که در آن‌ها سیلیسیم و آلومینیوم به عنوان عامل احیا کننده بودند هیدروکسید سدیم سه مولار در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت سی دقیقه استفاده شد. شستشو و زدودن MgO قلیایی با اسیدها و شستشوی SiO_2 اسیدی و Al_2O_3 خنثی با قلیایی‌ها روش معمول حذف آنها از پودرهای سنتز شده می باشد [2,8]. سپس پودرهای شسته شده با اسید یا قلیا با آب یونیزه شده شسته شدند و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت خشک شدند و در نهایت پودر کلسیم هگزابوراید توسط سنتز احتراقی به دست آمد.



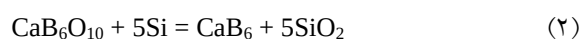
شکل ۱ الگوی پراش اشعه X آنتی اکسیدان‌های Al و Si

ابتدا کلسیم هگزابورایت ($CaB_6O_{10}.nH_2O$) سنتز و با عناصر احیا کننده مخلوط و پرس شد و در نهایت درون کوره قرار گرفت و با واکنش احتراقی ترکیب کلسیم هگزابوراید حاصل شد. مقدار مول لازم بورون شش برابر مقدار مول کلسیم می باشد. منبع تامین بورون، اسید بوریک و منبع تامین کلسیم، هیدروکسید کلسیم بود. با توجه حجم اتوکلاو مورد استفاده که ۱۸۰ سی سی بود، مقدار وزن لازم برای رسیدن به کلسیم هگزابورایت به دست آورده شد. کلسیم هگزابورایت توسط روش هیدروترمال و از مخلوط کردن ۲۷ گرم اسیدبوریک و ۴/۷ گرم هیدروکسید کلسیم در ۶۵ میلی لیتر آب یونیزه شده سنتز شد. مخلوط، درون اتوکلاو تحت فشار ۲ بار (دما حدود ۱۲۰ سانتیگراد) به مدت سه ساعت قرار داده شد تا واکنش انجام شود و سپس اجازه داده شد، فشار به صورت طبیعی کاهش یابد. کلسیم هگزابورایت آبدار به دست آمده توسط ۱۰۰ میلی لیتر آب یونیزه شده شسته شد و به مدت سه ساعت در دمای ۱۱۰ سانتیگراد قرار داده شد تا عملیات خشک شدن انجام شود. سپس جهت خروج آب های کریستالی، کلسیم هگزابورایت آبدار ($CaB_6O_{10}.nH_2O$) در دمای ۴۰۰ سانتیگراد به مدت دو ساعت کلسینه شد تا به کلسیم هگزابورایت بی آب (CaB_6O_{10}) تبدیل شود. در ادامه کلسیم هگزابورایت کلسینه شده بر اساس روابط زیر به صورت جداگانه با عناصر منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم که عوامل احیا کننده هستند مخلوط شد:

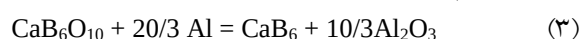
برای منیزیم:



برای سیلیسیم:



برای آلومینیوم:



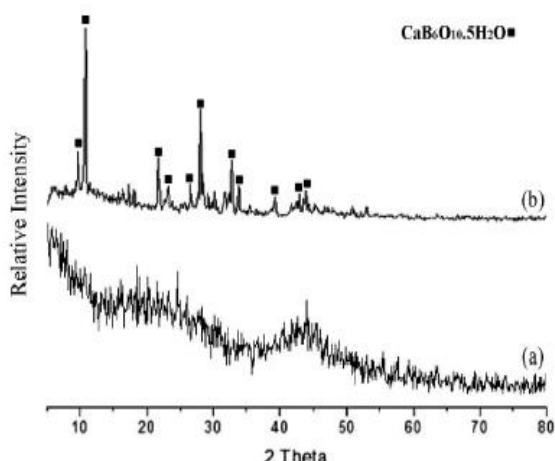
سپس مخلوط پودرها به صورت جداگانه تحت فشار ۳۰ مگا پاسکال پرس شدند و قرص هایی با ضخامت ۶ میلی متر و قطر ۱۵ میلی متر تهیه شدند. قرص ها پس از دفن در بستری از کربن و SiC حرارت داده شدند. قرص های حاوی

توسط رشته تنگستنی مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از قرار دادن نمونه در داخل دستگاه، در شرایط خلاء در ولتاژ ۱۵kV با آشکارسازی الکترون‌های ثانویه تصاویر میکروسکوپی از نمونه‌ها تهیه شدند.

نتایج و بحث

سنتز کلسیم هگزaborاید

پراش پرتو ایکس نمونه های پودری شکل قبل و بعد از کلسیناسیون در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود بعد از خشک شدن کلسیم هگزaborایت پنج آبه تشکیل شده است که در ادامه و با انجام کلسیناسیون، آب خارج شده و پودر آمورف تشکیل می شود. در تهیه CaB_6 از کلمنیت $2\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ نیز ذکر شده است که بدون کلسیناسیون کلمنیت در ۶۰۰ درجه سانتیگراد نمی توان CaB_6 تهیه کرد [9].



شکل ۲. پراش پرتو ایکس. (a) بعد از کلسیناسیون، (b) قبل از کلسیناسیون

برای سنتز کلسیم هگزaborاید ابتدا باید دمای بهینه واکنش برای شروع و فعال سازی سنتز احتراقی به دست آورده شود. جدول (۱) نشان دهنده تغییر انرژی آزاد بر اساس واحد مول اکسیژن می باشد [10]. بر اساس این جدول می توان حدس زد که دمای بهینه واکنش برای نمونه های حاوی منیزیم کمتر از نمونه های حاوی آلومینیوم و به همین ترتیب دمای بهینه واکنش برای این دو کمتر از نمونه های حاوی

بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی کلسیم هگزaborاید سنتز شده

جهت بررسی و مقایسه خاصیت آنتی اکسیدانی پودرها، اکسید منیزیم (۹۸٪) و گرافیت (۹۸٪) و رزین نووالاک (۹۸٪) به ترتیب با نسبت ۶۸ wt%، ۳۰/۵ wt% و ۰/۵ wt% مخلوط شدند، سپس به صورت جداگانه به مخلوط حاصل هگزaborایدهای کلسیم (CaB_6) سنتز شده توسط افزودنی-های احیاکننده مختلف Mg ، Al ، Si و همچنین پودر آلومینیوم (۹۸٪) جهت مقایسه، به میزان ۱ wt% افزوده گردید. رزین نووالاک جهت افزایش استحکام آجر به پیچ اضافه شد و ترکیب های بدست آمده تحت فشار 800 Kg/Cm^2 پرس شدند و قرص هایی با قطر ۴۰ میلی متر و ضخامت ۲۰ میلی متر ساخته شدند. سپس نمونه ها در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت بیست و چهار ساعت درون کوره قرار گرفتند تا عمل آوری (کیورینگ) باند رزینی نمونه ها انجام شود، در ادامه نمونه ها وزن شدند و هر کدام از نمونه ها به مدت چهار ساعت در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا قرار داده شد تا مقاومت اکسیداسیونی آنها ارزیابی گردد. در نهایت بعد از خروج از کوره دوباره نمونه ها وزن شدند تا مقدار کاهش وزن به دلیل اکسیداسیون گرافیت به دست آید. برای بررسی ریزساختاری از همین نمونه ها استفاده شد در حالی که برای شناسایی فازها نمونه ها دوباره درون کوره ۷۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند تا گرافیت به طور کامل خارج شود تا فازهای دیگر موجود در نمونه ها راحت تر قابل شناسایی باشند.

مشخصه یابی

به منظور شناسایی فازها آزمایش پراش پرتو ایکس بر روی نمونه ها انجام گرفت. برای این منظور از دستگاه پراش سنجی پرتو ایکس با هدف مسی و فیلتر نیکلی استفاده شد. در این دستگاه اشعه ایکس با طول موج ۰/۱۵۴ نانومتر، ولتاژ (kV) ۴۰ و جریان (mA) ۴۰ با سرعت ۰/۰۱ درجه بر ثانیه مورد استفاده قرار گرفت. فازشناسی الگوهای پراش سنجی پرتو ایکس نیز توسط نرم افزار X Pert HighScore انجام شد. ریز ساختار توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA11-TESCAN با منبع تأمین الکترون کاتد گرم

این فازها احتمالاً از کریستالیزاسیون فاز آمورف باقیمانده حاصل از کلسیناسیون و با واکنش آن با مقدار جزئی Mg باقیمانده به صورت غیراحتراقی حاصل شده است. Huang و همکارانش [2] پس از حرارت دادن مخلوط Mg و $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ در کوره مافلی در ۷۰۰ درجه سانتیگراد علاوه بر فاز CaB_6 و MgO فازهای فرعی $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ و $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ نیز مشاهده کردند. آنها مراحل واکنش را شامل تجزیه $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ به CaO و B_2O_3 و سپس تشکیل CaB_6 و MgO ذکر کردند. همچنین Zhang و همکارانش [۱۱] در سنتز CaB_6 از مخلوط B_4C و CaCO_3 فاز فرعی $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_8$ را مشاهده کردند.

در شکل (۴) الگوی پراش پرتو ایکس پیک های مربوط به قرص های هگزابورایت حاوی افزودنی های آلومینوم و منیزیم در دماهای ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد آورده شده است. همان طور که مشاهده می گردد در نمونه حاوی آلومینیم در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد علاوه بر فازهای حاصل از احیای آلومینوترمیک یعنی CaB_6 و Al_2O_3 مقداری Al باقیمانده و احتمالاً بورات آلومینیم به فرمول $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ موجود است. در نمونه حاوی سیلیسیم علاوه بر فازهای حاصل از احیا یعنی SiO_2 بفرم کوارتز و CaB_6 فاز باقیمانده Si نیز وجود دارد. با توجه به الگوهای پراش اشعه X دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه برای احیای کلسیم توسط Al و دمای ۹۰۰ درجه سانتیگرادی برای احیای آن توسط Si انتخاب گردید.

قرص های حاوی هگزابورایت کلسیم و افزودنی های Mg ، Al و Si که در دماهای بهینه ۷۵۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شده بودند پس از آسیاب تحت عملیات شستشو به منظور خروج محصولات جانبی و فرعی تشکیل شده قرار گرفتند.

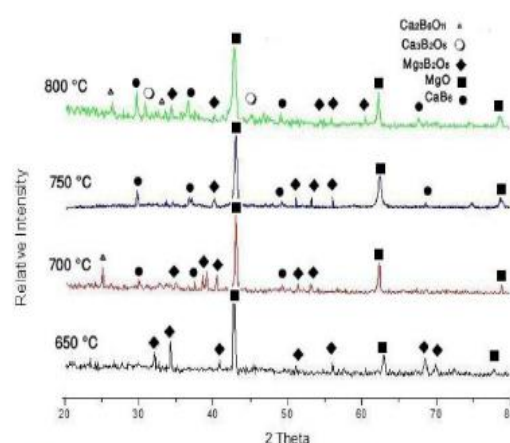
سیلیسیم می باشد. در عمل برای اینکه دمای بهینه برای سنتز کلسیم هگزابوراید به دست آید، قرص های حاوی عناصر مختلف در دماهای گوناگون قرار داده شدند.

قرص های حاوی منیزیم در دماهای ۶۵۰، ۷۰۰، ۷۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شدند و در شکل ۳ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس آن ها مشاهده می شوند.

جدول ۱ تغییرات انرژی آزاد فلز به اکسید به ازای مصرف یک مول

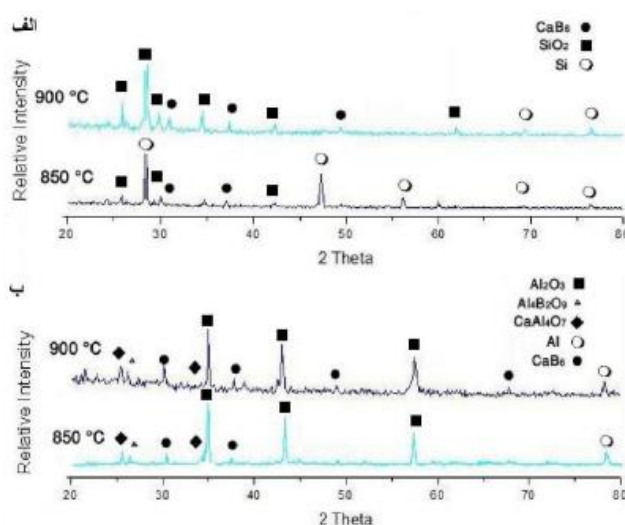
اکسیژن [8]

Metal	Oxide	Free Energy per mole Oxygen
Mg	MgO	-458
Al	Al_2O_3	-420
Si	SiO_2	-335

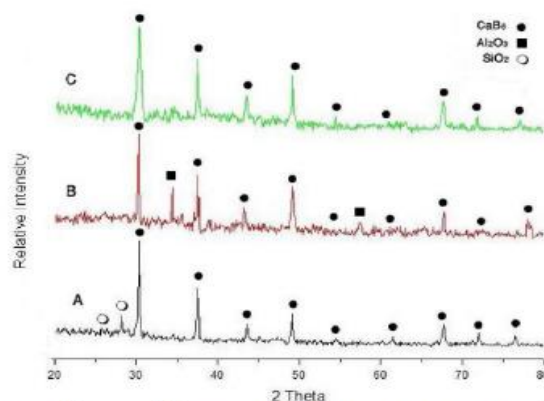


شکل ۳ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس برای قرص های حاوی منیزیم در دماهای مختلف

در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد پیک های مربوط به کلسیم هگزابوراید دیده نمی شود و در ۷۰۰ درجه سانتیگراد پیکهای مربوط به کلسیم هگزابوراید ظاهر شدند که در ۷۵۰ درجه سانتیگراد تقریباً تشکیل CaB_6 به حد مناسبی می رسد و بنابراین این دما برای نمونه های فوق به عنوان دمای بهینه سنتز CaB_6 از هگزابورایت کلسیم در حضور منیزیم در نظر گرفته شد. با افزایش دما از ۷۵۰ به ۸۰۰ درجه سانتیگراد فازهای بورات کلسیم و بورات منیزیم با فرمول های $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ و $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ و $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ نیز ظاهر می شوند که



شکل ۴ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس برای قرص های حاوی الف) Si و ب) Al در دماهای ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ۵ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نمونه های حاوی: الف) سیلیسیم، ب) آلومینیوم و ج) منیزیم پس از شستشو

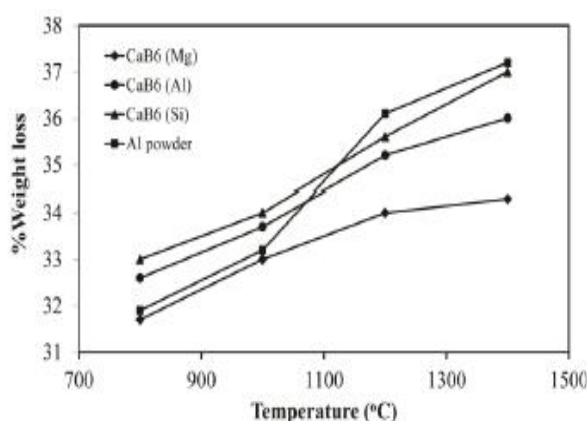
نمونه های حاوی سیلیسیم بود.

خاصیت آنتی اکسیدانی کلسیم هگزابوراید سنتز

در ادامه کلسیم هگزابوراید سنتز شده به عنوان آنتی اکسیدان در آجرهای منیزیا-گرافیتی استفاده شد. همچنین آنتی-اکسیدان رایج یعنی آلومینیوم جهت مقایسه خاصیت آنتی اکسیدانی کلسیم هگزابوراید سنتز شده به کار برده شد. آجرها در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت چهار ساعت در اتمسفر هوا (معمولی) قرار گرفتند مقدار تغییر وزن ملاک اکسید شدن قرار داده شد. شکل (۶) روند کاهش وزن نمونه ها را در دماهای مختلف نشان می دهد. به طور کلی برای همه آنتی اکسیدان ها با افزایش دما، درصد

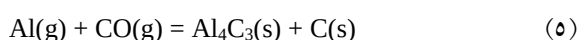
نمونه های حاوی منیزیم توسط اسیدکلریدریک ۳ مولار و نمونه های حاوی آلومینیوم و سیلیسیم توسط هیدروکسید سدیم ۳ مولار در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت سی دقیقه شستشو شدند. شکل (۵) نمودار پراش اشعه ایکس کلسیم هگزابوراید سنتز شده توسط این سه افزودنی بعد از شستشو را نشان می دهد، در هر سه نمونه کلسیم هگزابوراید تشکیل شده است، اما در نمونه های حاوی آلومینیوم و سیلیسیم به ترتیب پیک های مربوط به اکسید آلومینیوم و اکسید سیلیسیم نیز مشاهده می شود و شدت پیک های کلسیم هگزابوراید در نمونه های حاوی منیزیم بیشتر از نمونه های حاوی آلومینیوم و سیلیسیم بود و همچنین شدت پیک های مربوط به نمونه های حاوی آلومینیوم بیشتر از

کلی تفاوت در افت وزن را می توان به نوع آنتی اکسیدان ربط داد. وقتی از عناصر مختلف جهت سنتز CaB_6 استفاده می شود، مقدار و خلوص CaB_6 و همچنین سطح مخصوص و اندازه کریستالهای سنتز شده تحت شرایط و مواد مختلف، متفاوت است.



شکل ۶ درصد کاهش وزن آجرهای منیزیا- گرافیتی با آنتی اکسیدان های مختلف نسبت به دما

پراش اشعه ایکس آجرهای منیزیا-گرافیتی حاوی آنتی اکسیدان پودر آلومینیم در شکل ۷ نشان داده شده است که فازهای MgO ، Al_4C_3 و $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ قابل مشاهده است. می توان تشکیل این فازها را بر اساس واکنش های زیر توجیه کرد. این واکنش ها در گزارش های دیگر محققین نیز ذکر شده است [11,12].



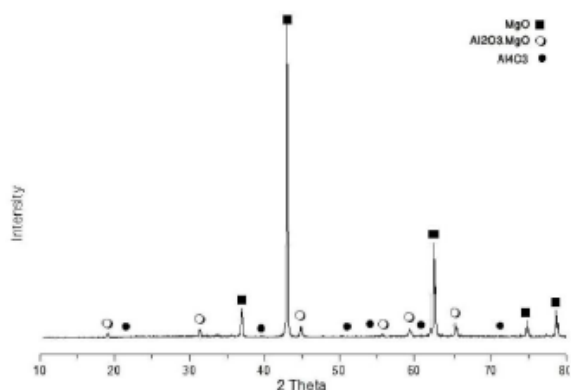
این واکنش ها که منجر به تشکیل Al_4C_3 ، Al_2O_3 و $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (اسپینل) می شوند، باعث افزایش حجم و کاهش تخلخل ها می شوند و بنابراین مقاومت به اکسیداسیون و استحکام دما بالا بهبود می یابد. آلومینیم همچنین می تواند CO را به C احیا می کند و سرعت مصرف کربن را کاهش دهد [7].

پراش اشعه ایکس آجرهای منیزیا-گرافیتی حاوی کلسیم هگزابوراید به عنوان آنتی اکسیدان که توسط منیزیم و آلومینیم

کاهش وزن افزایش می یابد. به عبارت دیگر با افزایش دما اکسیداسیون بیشتری اتفاق می افتد و مقاومت به اکسیداسیون کاهش می یابد. کمترین تغییرات افت وزن، با افزایش دما را کلسیم هگزابوراید سنتز شده توسط منیزیم و بیشترین تغییرات افت وزن را پودر آلومینیم بعد از دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد از خود نشان داد. در همه دماها بیشترین مقاومت به اکسیداسیون را CaB_6 سنتز شده توسط منیزیم از خود نشان داد هر چند در دماهای پایین پودر آلومینیم نیز مقداری نزدیک به آن داشت و بعد از این دو، CaB_6 سنتز شده توسط آلومینیم مقاومت به اکسیداسیون بیشتری نسبت به CaB_6 سنتز شده توسط سیلیسیم از خود نشان داد. اما در دماهای بالا اینگونه نبود و مقاومت به اکسیداسیون کلسیم هگزابوراید ها بیشتر از پودر آلومینیم بود و در بین کلسیم هگزابوراید ها، CaB_6 سنتز شده توسط منیزیم بیشترین مقاومت و کلسیم هگزابوراید سنتز شده توسط سیلیسیم کمترین مقاومت را از خود نشان داد. آلومینیم چون نقطه ذوب پایینی دارد (۶۶۰ درجه سانتیگراد) در دماهای پایین ذوب می شود و تشکیل فاز مایع می دهد و با واکنش با گرافیت تشکیل فاز Al_4C_3 می دهد و CO را به C احیا می کند و از اکسیداسیون جلوگیری می کند یا به عبارتی سرعت اکسید شدن را کاهش می دهد. اما وقتی دما افزایش پیدا می کند فاز Al_4C_3 تجزیه می شود و با اکسیژن واکنش می دهد و Al_2O_3 تشکیل می دهد، به همین دلیل پودر آلومینیم در دماهای پایین تر مقاومت به اکسیداسیون بهتری از خود نشان می دهد.

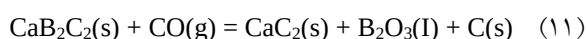
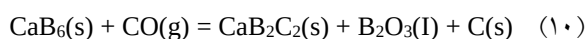
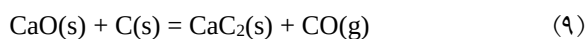
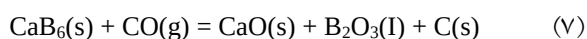
اما کلسیم هگزابوراید هم از لحاظ آنتی اکسیدانی نتایج یکسانی نشان ندادند. این موضوع را می توان این گونه توجیه کرد که برای سنتز کلسیم هگزابوراید باید اکسیژن کلسیم هگزابورایت توسط عناصر احیا کننده گرفته شود و جدا شدن اکسیژن به قدرت احیا کنندگی هر کدام از عناصر مربوط می شود و از آن جا که منیزیم نسبت به آلومینیم و سیلیسیم احیا کننده قوی تری است در نتیجه راحت تر می تواند کلسیم هگزابورایت را احیا کند و از آنجایی که واکنش در دماهای پایین تری اتفاق می افتد ماده حاصله سطح مخصوص بیشتر و اندازه کریستالیت های ریزتری خواهد داشت که می تواند در خاصیت آنتی اکسیدانی تاثیر بیشتری داشته باشد. به طور

آورده شده است. وقتی از کلسیم هگزaborاید استفاده می شود فازهای تشکیل شده عبارتند از CaB_6 ، MgO و $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ البته اگر CaB_6 توسط سیلیسیم سنتز شود پیک های کوچک SiO_2 ، 2MgO دیده می شود و به همین ترتیب وقتی از CaB_6 سنتز شده توسط آلومینیم استفاده شود پیک های کوچک $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ قابل رویت است.



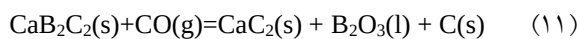
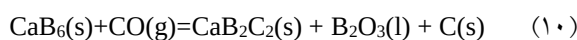
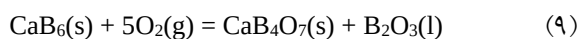
شکل ۷ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس آجرهای منیزیا-گرافیتی حاوی آنتی اکسیدان پودر آلومینیم پس از قرارگیری در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد

شکل (۸) پراش اشعه ایکس نمونه های حاوی کلسیم هگز بوراید سنتز شده توسط منیزیم را نشان می دهد و واکنش های محتمل برای تشکیل فازهای گفته شده در ادامه آمده است:



با واکنش CaB_6 با فاز Co فاز B_2O_3 تشکیل خواهد شد و با واکنش B_2O_3 با اکسید منیزیم فاز بورات منیزیم 2MgO

و سیلیسیم سنتز شده است مشابه هم بودند به همین دلیل فقط نمونه کلسیم هگزaborاید سنتز شده توسط منیزیم آورده شده است. وقتی از کلسیم هگزaborاید استفاده می شود فازهای موجود در نمونه های اکسید شده حاوی CaB_6 ، MgO و $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ بودند. البته اگر CaB_6 توسط سیلیسیم سنتز شود پیک های کوچک $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ دیده می شود و به همین ترتیب وقتی از CaB_6 سنتز شده توسط آلومینیم استفاده شود پیک های کوچک $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ قابل رویت است. شکل ۸ پراش اشعه ایکس نمونه های حاوی کلسیم هگزaborاید سنتز شده توسط منیزیم را نشان می دهد و واکنش های محتمل برای تشکیل فازهای گفته شده در ادامه آمده است که در منابع مختلف نیز آنها ذکر شده اند [13-15].

$$\text{CaB}_6(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + \text{C}(\text{s}) \quad (7)$$


با واکنش CaB_6 با فاز CO فاز B_2O_3 تشکیل خواهد شد و با واکنش B_2O_3 با اکسید منیزیم فاز بورات منیزیم $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (M_2B) تشکیل می شود، B_2O_3 و بورات منیزیم ذوب می شوند و به صورت مایع در می آیند و منافذ باز را پر می کنند و سطح کربن را می پوشانند و مانع از اکسیداسیون می شوند. Hanagiri و همکارانش [13] بر تشکیل فازهای CaC_2 و CaB_2C_2 و نقش آنها در اتصال ذرات تاکید کرده اند. همچنین آنها ذکر کرده اند در صورت وجود آنتی اکسیدان فلزی همزمان با CaB_6 احتمال تشکیل اسپینل MgAl_2O_4 همچنین $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ نیز وجود دارد.

پراش اشعه ایکس آجرهای منیزیا-گرافیتی حاوی کلسیم هگزaborاید به عنوان آنتی اکسیدان که توسط منیزیم و آلومینیم و سیلیسیم سنتز شده است مشابه هم بودند به همین دلیل فقط نمونه کلسیم هگزaborاید سنتز شده توسط منیزیم

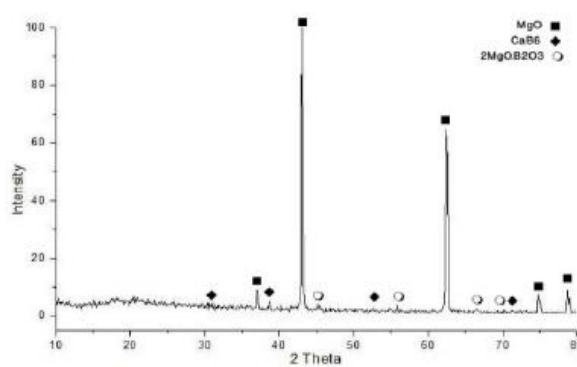
کاهش شدت پیک M_2B احتمالاً به دلیل تبدیل فازهای بوراتی دیگر و یا آمورف شدن خواهیم بود.

شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی آجر منیزیا-گرافیتی حاوی پودر آلومینیم و منیزیم در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. با مقایسه این اشکال با الگوی پراش اشعه X و با استفاده از EDX فازهای منیزیا (FM)، اسپینل (SP) و گرافیت (G) در نمونه حاوی آنتی اکسیژن Al و فازهای منیزیا، گرافیت و بورات منیزیم در نمونه حاوی آنتی اکسیدان CaB_6 قابل ملاحظه است.

شکل های (۹ و ۱۰) تغییرات شدت پیک فازهای تشکیل شده در آجرهای منیزیا-گرافیتی را وقتی از پودر آلومینیم و کلسیم هگزابوراید استفاده شود را در دماهای گوناگون نشان می دهد. وقتی از پودر آلومینیم استفاده شد، در ابتدا با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد شدت پیک Al_4C_3 افزایش می یابد و با افزایش بیشتر دما شدت کاهش می یابد، در حالی که شدت پیک اسپینل با افزایش دما، افزایش می یابد که این موضوع نمایش دهنده احتمالی تبدیل مقداری از Al_4C_3 به Al_2O_3 در دمای بالاتر و واکنش آن با سپس ذرات MgO می باشد. وقتی از کلسیم هگزابوراید استفاده شد، با افزایش دما شدت پیک کلسیم هگزابوراید کاهش می یابد، در حالی که شدت پیک بورات منیزیم با افزایش دما تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد و در دماهای بالاتر از آن کاهش می یابد که احتمالاً به دلیل آن به تبدیل فازهای بوراتی دیگر و یا آمورف شدن است.

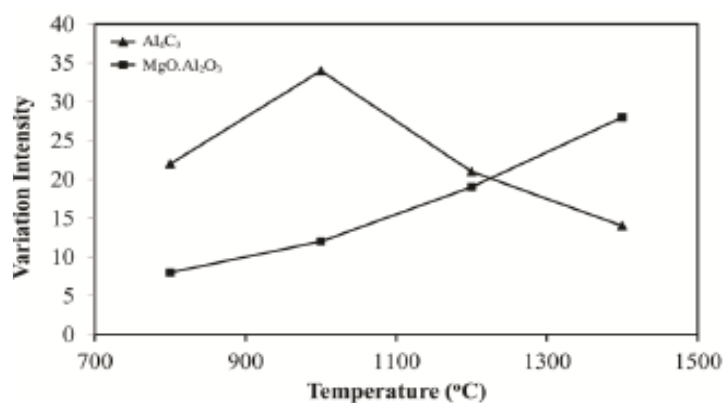
شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی آجر منیزیا-گرافیتی حاوی پودر آلومینیم و CaB_6 حاصل از منیزیم را پس از حرارت دادن در ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. با مقایسه این اشکال با الگوی پراش اشعه X و با استفاده از EDX فازهای منیزیا (FM)، اسپینل (SP) و گرافیت (G) در نمونه حاوی آنتی اکسیژن Al و فازهای منیزیا، گرافیت و بورات منیزیم در نمونه حاوی آنتی اکسیدان CaB_6 قابل مشاهده است.

$(M_2B)B_2O_3$ تشکیل می شود. B_2O_3 و M_2B ذوب می شوند و به صورت مایع در می آیند و منافذ باز را پر می کنند و سطح کربن را می پوشانند و مانع از اکسیداسیون می شوند. از طرف دیگر وجود مقداری فاز مایع باعث آزاد سازی تمرکز فشار در یک ناحیه می شود و کرنش مجاز و قابل قبول افزایش می یابد و در نتیجه موجب افزایش مقاومت به ضربه می گردد. همچنین وقتی واکنش های بالا انجام می شود، فازهای میانی CaB_2C_2 و CaC_2 تشکیل می شوند و این فازها موجب متراکم تر شدن ساختار آجر می گردند. علاوه بر موارد گفته شده B_2O_3 به عنوان مینرالایزر برای تشکیل M_2B نیز شناخته می شود.

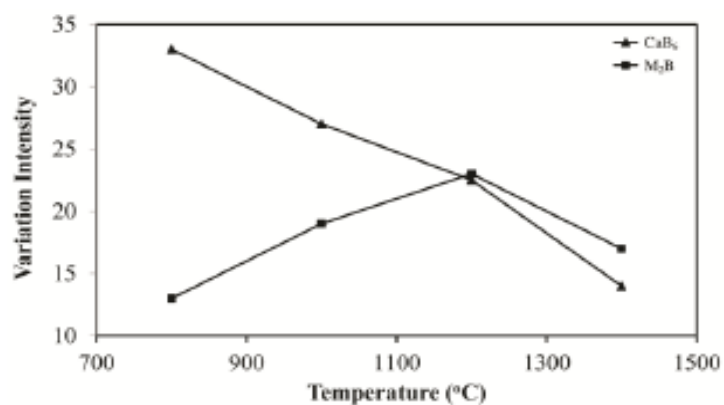


شکل ۸ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس آجرهای منیزیا-گرافیتی حاوی آنتی اکسیدان هگزابوراید کلسیم سنتز شده توسط منیزیم پس از قرارگیری در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد

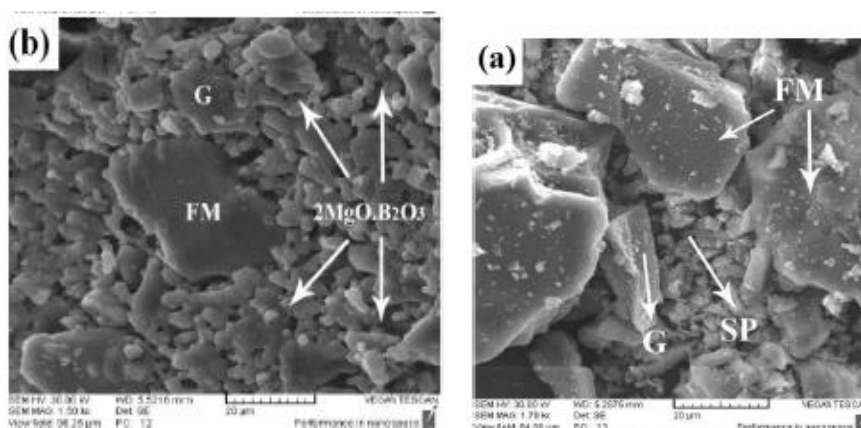
شکل های (۹) و (۱۰) تغییرات شدت پیک فازهای تشکیل شده در آجرهای منیزیا-گرافیتی را وقتی از پودر آلومینیم و کلسیم هگز ابوراید استفاده شود را در دماهای گوناگون نشان می دهد. وقتی از پودر آلومینیم استفاده شد، در ابتدا با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، شدت پیک Al_4C_3 افزایش می یابد و با افزایش بیشتر دما شدت کاهش می یابد، در حالی که شدت پیک اسپینل با افزایش دما، شدت افزایش می یابد. وقتی از کلسیم هگزا بوراید استفاده شد، با افزایش دما شدت پیک کلسیم هگزا بوراید کاهش می یابد، در حالی که شدت پیک M_2B با افزایش دما افزایش می یابد و در دماهای بالاتر از حدود ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد شاهد



شکل ۹ تغییرات شدت پراش اشعه ایکس آجر دیرگداز منیزیا- گرافیتی حاوی پودر آلومینیم



شکل ۱۰ تغییرات شدت پراش اشعه ایکس آجر دیرگداز منیزیا- گرافیتی حاوی پودر کلسیم هگزا بوراید



شکل ۱۱ تصویر SEM از ناحیه اکسید شده آجر منیزیا- گرافیتی حاوی: (الف) پودر آلومینیم، (ب) پودر کلسیم هگزا بوراید در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد

نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا کلسیم هگزابورایت ($\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) توسط روش هیدروترمال بدست آمد و سپس پس از کلسیناسیون آن در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد و مخلوط کردن آن با فلزات منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم در دماهای مختلف در بستر کربنی عملیات سنتز و تهیه CaB_6 انجام شد. در ادامه رفتار آنتی اکسیدانی هگزابوراید تولید شده در دیرگدازهای منیزیا-گرافیتی و در دماهای مختلف سنجیده شد که نتایج زیر به طور خلاصه بدست آمد:

۱. کلسیم هگزابوراید توسط عناصر افزودنی منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم، به روش سنتز احتراقی با موفقیت به ترتیب در دماهای ۷۵۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد سنتز گردید.
۲. در پراش اشعه ایکس بعد از شستشو با اسیدکلریدریک و محلول هیدروکسید سدیم نمونه-هایی که در آن‌ها از منیزیم برای سنتز استفاده شد،

فقط پیک CaB_6 مشاهده شد، در حالی که وقتی از آلومینیوم و سیلیسیم استفاده شد، علاوه بر پیک CaB_6 ، پیک اکسید عناصر نیز مشاهده شد.

۳. مقاومت به اکسیداسیون آجرهای منیزیا-گرافیتی که در آن‌ها از CaB_6 سنتز شده توسط منیزیم به عنوان آنتی اکسیدان استفاده شد، در تمامی دماها از سایر آنتی اکسیدان‌ها بهتر بود.

۴. در دماهای پایین‌تر (کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد)، آنتی اکسیدان پودر آلومینیوم نسبت به CaB_6 سنتز شده توسط آلومینیوم و سیلیسیم، مقاومت به اکسیداسیون بهتری از خود نشان داد در حالی که در دماهای بالاتر (بالای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) CaB_6 سنتز شده توسط آلومینیوم و سیلیسیم نسبت به آنتی اکسیدان پودر آلومینیوم مقاومت به اکسیداسیون مناسب‌تری نشان دادند.

مراجع

1. Matsushita, J., and Komarneni, S., "High temperature oxidation behavior of CaB_6 sintered body," *Journal of material science*, Vol. 34, pp. 3043-3046, (1999).
2. Huang, X., Zhong, J., Dou, L., and Wang, K., "Combustion synthesis of CaB_6 powder from calcium hexa borate and Mg," *Journal of refractory metals and hard materials*, Vol. 28, pp. 143-149, (2010).
3. Shughi, Zh., Guanghui, M., Zengda, Z., Huashun, Y., and Jiande, H., "Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon," *Communication of the American ceramic society*, Vol. 84, pp. 2725-2727, (2001).
4. Lin, Zh., Guanghui, M., and Huashun, Y., "Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boron carbide method," *Ceramic international*, Vol. 35, pp. 3533-3536, (2009).
5. Yildiz, O., Telle, R., Schmalzried, C., and Kaiser, A., "Phase transformation of transient B_4C to CaB_6 during production of CaB_6 from colemanite," *Journal of the European ceramic society*, Vol. 25, pp. 3375-3381, (2005).
6. Zhang, S., Marriott, N.J., and Lee, W.E., "Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants," *Journal of the European ceramic society*, Vol. 21, pp. 1037-1047, (2001).
7. Zhang, S., and Lee, W.E., "Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories," *Journal of the European ceramic society*, Vol. 21, pp. 2393-2405, (2001).

8. Jallay, M., Tamizifar, M., Bafghi, M. Sh., Gotor, F. J., "Mechanochemical synthesis of ZrB_2 -SiC- ZrC nanocomposite powder by metallothermic reduction of zircon" *Journal of alloys and composites*, 581, 782-787, (2013).
9. Yildiz, O., "The effect of heat treatment on colemanite processing: A ceramics application" *powder Technology*, Vol. 142, pp. 7-12, (2004).
10. Siljan, O. J., Hydro, N., Rian, G., Pettersen, D. T., Solheim, A., and Schønning, C., "Refractories for molten aluminum contact part 1: Thermodynamics and kinetics", *Refractories Applications and news*, Vol. 7, pp. 17-25, (2002).
11. Zhang, L., Guanghui, M., Huashun, Yu., "Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boron carbide method", *ceramic international*, Vol. 35, pp. 3533-3536, (2009)
12. Khezrabadi, M., N., Javadpour, J., Rezaie, H. R., Naghizadeh, R. "The effect of additives on the properties and microstructure of Al_2O_3 -C refractories" *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp. 3027-3032, (2006).
13. Hanagiri, S., Harada, T. Aso, S., Fujihara, S., "Effect of the addition of metal and CaB_6 to Magnesia carbon bricks for converters", *Taikabutsu overseas*, Vol. 44, No. 9, pp. 490-498, (1992).
14. Zheng, S. Q., Min, G. H., Zau, Z. D., Tatsuyama, C., "High temperature oxidation of calcium hexaboride powders" *materials letter*, Vol. 58, pp. 2586-2589, (2004)
15. Low, I. M., Lim, F. W., Slow, S., "Synthesis of highly leachable gel-derived alumina ceramic cores" *Journal of materials Science letter*, Vol. 12, pp. 1570-1573, (1993).

اثر فشار فشردن بر چگالش ذرات در تف جوشی فراجامد پودر پیش آلیاژی Cu-28Zn^{۱*}

سمیه قاسمی^(۱) مازیار آزادبه^(۲) احد محمدزاده^(۳)
(یادداشت پژوهشی)

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی تاثیر فشار فشردن بر چگالش و رفتار تف جوشی آلیاژ برنجی Cu-28Zn می باشد. بدین منظور نمونه هایی در فشار ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ مگاپاسکال ساخته و در دمای ۸۷۰ و ۸۹۰ درجه سانتیگراد و زمان ۳۰ دقیقه تف جوشی شدند. بررسی نتایج حاصل از آزمون هایی نظیر چگالی سنجی، میکروسختی و مطالعات ریز ساختاری در دمای ۸۷۰ درجه سانتیگراد نشان دهنده ی چگالش بیشتر در نمونه هایی با فشار ۳۰۰ مگاپاسکال می باشد که با افزایش دما به فشارهای پایین تر منتقل می شود. همچنین تحولات ریز ساختاری نشان دهنده وقوع خردایش و آرایش مجدد سریع تر ذرات در نمونه های فشارهای پایین تر می باشد.

واژه های کلیدی برنج تف جوشی شده، فشار فشردن، خردایش، آرایش مجدد و چگالش

Compacting Pressure Effect on Densification in Supersolidus Liquid Phase Sintering of Prealloyed Brass Powder

S. Ghasemi M. Azadbeh A. Mohammadzadeh

Abstract

The present study was aimed to evaluate the effect of compacting pressure on the densification and sintering behavior of Cu-28Zn prealloyed powder. For this purpose, samples were compacted at pressures of 100, 200, 300, 400, 500 and 600 MPa and then were sintered at 870 and 890 °C for 30 minutes. According to the obtained results from tests such as densification, hardness and microstructure studies, it was specified that the maximum densification at 870 °C occurred at 300 MPa. With increasing of sintering temperature, the maximum densification shifted to lower pressures. Also the microstructural changes represent the occurring fragmentation and rearrangement of particles is faster in the samples compacted at lower pressures.

Keywords Sintered brass, Compacting pressure, Fragmentation, Rearrangement, Densification

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۷/۱۹ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۱/۲۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند.

(۳) دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، اهر.

مقدمه

فشردن پودر برای حصول چگالی خام بیشینه یکی از روش‌های افزایش چگالش و بهبود خواص در متالورژی پودر می‌باشد. با افزایش فشار فشردن تعداد نقاط تماس در ذرات پودر افزایش یافته و تغییر شکل و بازآرایی مجدد ذرات سبب افزایش چگالی می‌شود. اما در مواردی فشار فشردن تاثیر معکوسی بر چگالش می‌گذارد. چگالی خام بالا ریزساختار را قفل و از آرایش مجدد جلوگیری می‌کند [1].

تفجوشی فاز مایع فراجامد (Supersolidus Liquid

Phase Sintering (SLPS)) روشی برای ساخت قطعات

برنجی تهیه شده از پودرهای از پیش‌آلیاژی می‌باشد که در

محدوده‌ی دمایی بین خطوط سالیدوس و لیکدوییدوس

صورت می‌گیرد [2,3]. در این نوع تفجوشی وقتی قطعه

بالاتر از سالیدوس حرارت داده می‌شود فاز مایعی در مناطق

گلویی بین ذرات، مرزدانه‌ها و داخل دانه‌های پودر بوجود

می‌آید [4].

جرمن و همکارانش [5] در تحقیقات خود نشان دادند

که در تفجوشی فاز مایع فراجامد دو نیروی موئینگی و

نیروی جاذبه زمین نقش اساسی دارند. در یک حد معینی از

فاز مایع چگالش در اثر نیروی موئینگی اتفاق می‌افتد ولی با

افزایش بیش از حد فاز مایع نیروی جاذبه زمین به نیروی

موئینگی غلبه کرده و باعث بروز تغییر شکل در نمونه تف-

جوشی شده می‌شود. نحوه تاثیر این نیروها به دمای

تفجوشی و میزان فاز مایع تشکیل شده بستگی دارد.

فرآیند تفجوشی فاز مایع فراجامد با موفقیت برای تف-

جوشی آلیاژهای برنجی بکار گرفته شده است. خواص

فیزیکی و مکانیکی این آلیاژها به شدت تحت تاثیر

پارامترهای مختلف ساخت و تولید می‌باشد. مطالعات اخیر

که بر روی آلیاژهای برنجی تکفاز آلفا انجام شده است، نشان

داده‌اند که تغییرات متغیرهای تفجوشی تاثیرات بالقوه‌ای

روی چگالش و به تبع آن خواص و ریزساختار دارند. طبق

نتایج محمدزاده و همکاران [6,7] که سازوکار تفجوشی فاز

مایع فراجامد را در مورد آلیاژ Cu-20Zn بررسی کردند

مشاهده شده است که چگالش و تحولات ریزساختاری

حساسیت بسیار بالایی به تغییرات دمای تفجوشی دارند،

بطوریکه با تفجوشی در دماهای پایین‌تر به دلیل تشکیل

کمتر فاز مایع چگالش بطور کامل انجام نمی‌شود و با تف-

جوشی در دماهای بالاتر به دلیل تشکیل بیش از حد فاز مایع

پدیده درشت شدن دانه‌ها و حفرات باعث به تاخیر افتادن

چگالش و عدم حصول خواص مطلوب می‌شود [8]. بنابراین

انتخاب دمای مناسب برای حصول چگالش بیشینه یکی از

ملزومات فرآیند تفجوشی فاز مایع فراجامد در آلیاژ Cu-

20Zn می‌باشد.

در مطالعه دیگری که توسط آزادبه و همکاران [9] بر

روی آلیاژهای Cu-20Zn و Cu-10Sn-10Pb انجام شده

است، بروز گرادیان ریزساختاری در دماهای تفجوشی نسبتاً

بالا (که در نتیجه تشکیل فاز مایع زیاد و تاثیر نیروی جاذبه

بر ته‌نشینی آن ایجاد می‌شود) علت اصلی کاهش خواص و

اجتناب از تفجوشی در دماهای بالاتر عنوان شده است.

علاوه بر آلیاژ Cu-20Zn مطالعاتی نیز بر روی آلیاژ Cu-28Zn

نیز انجام شده است. طبق نتایج [10,11] محدوده دمایی

مناسب برای تفجوشی فراجامد آلیاژهای برنجی حاوی ۲۸

درصد روی بازه ۸۶۰ - ۸۸۰ درجه سانتی‌گراد پیشنهاد شده

که نتایج با استفاده از آنالیز حرارتی تفاضلی روبشی (DSC)

تایید شده است.

زمان‌های طولانی و دماهای بالای تفجوشی موجب

تشدید تبخیر روی و افزایش شکل‌گیری حفرات ثانویه می‌-

شود [12] که در مراحل بعدی حفرات ثانویه با حفرات اولیه

باقی مانده به همدیگر متصل شده و حفرات بزرگ کروی

تولید می‌کند که توسط دانه‌های آونگی تطابق یافته

(pendular grains accommodated) احاطه می‌شوند [13].

با توجه به کارهایی که بر روی آلیاژ Cu-28Zn انجام شده

است، بررسی نحوه تاثیر تغییرات چگالی خام که با تغییرات

فشار فشردن ارتباط مستقیم دارد به نظر می‌رسد که دارای

اهمیت زیادی باشد. به همین منظور در این تحقیق نحوه

تاثیر تغییرات چگالی خام بر تغییر آرایش مجدد ذرات

بررسی شده است.

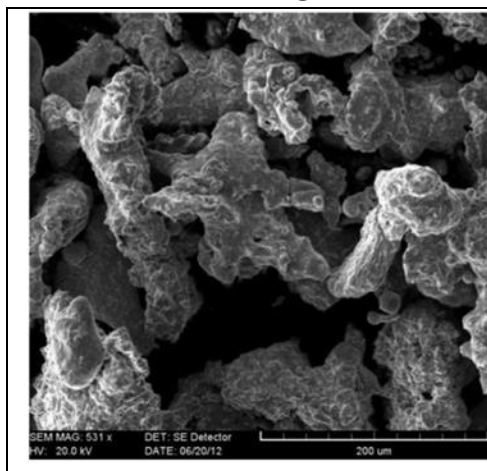
فشردن نمونه‌های آزمایشی در اشکال (۱) و (۲) آورده شده است. چگالی خام نمونه‌ها با اندازه‌گیری وزن و ابعاد نمونه‌های خام به روش هندسی بدست آمد. به منظور تف‌جوشی، نمونه‌ها در یک بوتله فولادی قرار گرفته و برای جلوگیری از چسبیدن نمونه‌ها به بوتله فولادی، کف بوتله با پودر آلومینا پوشیده شد. نمونه‌ها در کوره تیوبی مدل TFS/25-1250 که شامل سه منطقه دمایی و اتمسفر کنترل شده نیتروژن بود، تف‌جوشی شدند. برای خروج روانساز از نمونه‌ها بوتله حاوی نمونه‌ها ابتدا در منطقه پیش تف‌جوشی کوره در دمای ۵۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. سپس با در نظر گرفتن محدوده دمایی تف‌جوشی طبق نتایج آنالیز حرارتی در ۸۷۰ و ۸۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه تف‌جوشی شدند. پس از اتمام فرآیند تف‌جوشی، نمونه‌ها به منطقه سرمایش کوره منتقل شدند و در این منطقه تا رسیدن به دمای محیط باقی ماندند. در کلیه مراحل گاز نیتروژن (با خلوص ۹۹٪) با دبی ۲ لیتر بر دقیقه در کوره جاری بوده تا از اکسید شدن نمونه‌ها جلوگیری شود. پس از خروج نمونه‌ها از کوره چگالی آنها با استفاده از روش ارشمیدس مطابق استاندارد DIN ISO 3369 محاسبه گردید.

مواد و روش انجام آزمایشات

پودر از پیش‌آلایزی برنج با ترکیب Cu-28Zn تولید شده به روش اتمیزاسیون آبی از شرکت متالورژی پودر تبریز تهیه شد. برای تعیین دقیق ترکیب، پودر مصرفی تحت آنالیز فلورسان اشعه ایکس قرار گرفت که نتایج آنالیز شیمیایی و خواص پودر مصرفی در جدول (۱) آورده شده است. سپس آزمون الک مطابق با استاندارد ASTM E11 انجام گردید و پودرهایی با حداکثر اندازه زیر ۱۸۰ میکرون جداسازی شده و از این پودر برای ساخت نمونه‌ها استفاده گردید. سپس ۰/۷۵ درصد وزنی استئارات لیتیم بعنوان روانساز به پودر برنج الک شده اضافه شده و در همزن آزمایشگاهی V شکل با سرعت ۶۵ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط گردید. مخلوط همگن حاصل بعنوان پودر اولیه مصرفی برای ساخت کلیه نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. جهت ساخت نمونه‌ها از قالب فلزی استوانه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن با قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱۵ میلی‌متر و دستگاه پرس هیدرولیکی تک محوره مدل STA-10ton استفاده شد. نمونه‌هایی با وزن اولیه ۷ گرم با فشار فشردن ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ مگاپاسکالی ساخته شدند. تصویر قالب و شماتیک نحوه

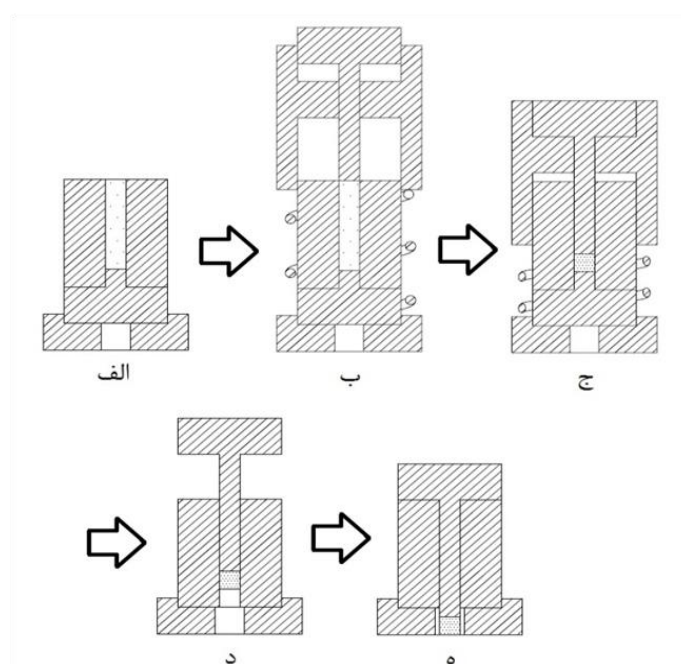
جدول ۱ مورفولوژی و مشخصات پودر برنج مصرفی

خواص پودر	
چگالی ظاهری (g/cm ³)	۳/۲
سیالیت (sec/50g)	۲۱
شکل ذرات	نامنظم
ترکیب شیمیایی (wt. %)	
Cu	باقی مانده
Zn	۲۸/۶
Al	۰/۱۴
Fe	۰/۰۸۵
S	۰/۰۶۲





شکل ۱ قالب و اجزاء آن



شکل ۲ طرحواره‌ای از نحوه فشردن پودر. (الف) پر کردن قالب توسط پودر، (ب) قرار دادن بترتیب فنر، قطعه راهنما و متحرک بر روی قالب، (ج) اعمال نیروی پرس، (د) حذف نیرو و جدا کردن قطعات فنر، قطعه راهنما و سنبه ثابت و (ه) قرار دادن قالب تحت نیروی پرس و نهایتاً خروج قطعه خام

$$\% V = \frac{V_{\text{Sinter}} - V_{\text{Green}}}{V_{\text{Green}}} \times 100 \quad (3)$$

در رابطه فوق ρ_{Sinter} چگالی تفجوشی، ρ_{Green} چگالی خام و ρ_{Theory} چگالی تئوری است که هر سه برحسب گرم بر سانتی متر مکعب بوده و چگالی تئوری نیز از رابطه (۴) محاسبه می‌شود.

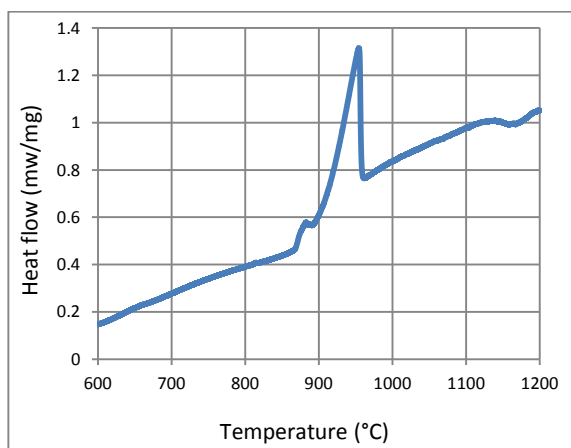
$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{\rho_i} \quad (4)$$

پارامتر چگالش ψ و درصد تخلخل و درصد تغییرات حجم نیز جهت بررسی مقایسه‌ای مطابق روابط (۱) و (۲) و (۳) محاسبه شدند [14]:

$$\psi = \frac{\rho_{\text{Sinter}} - \rho_{\text{Green}}}{\rho_{\text{Theory}} - \rho_{\text{Green}}} \times 100 \quad (1)$$

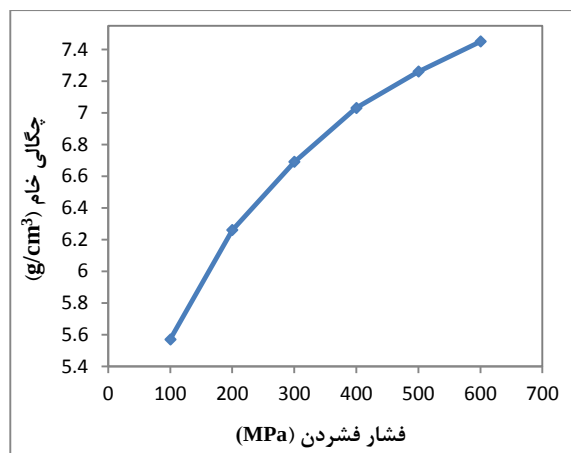
$$\% \text{ porosity} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Sinter}}}{\rho_{\text{Theory}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

محدوده‌ی دمایی مناسب برای تفجوشی ۸۶۰ - ۹۰۰ می- باشد که به همین دلیل دماهای ۸۷۰ و ۸۹۰ درجه سانتیگراد برای تفجوشی انتخاب شدند. به منظور مقایسه تاثیر فشار فشردن بر خواص آلیاژ شرایط تفجوشی برای همه نمونه‌ها یکسان در نظر گرفته شد.



شکل ۳ منحنی آنالیز DSC پودر برنج مصرفی (اتمیسفر N₂ و نرخ گرمایش ۱۰ °C/min)

نتایج چگالی خام نمونه‌های آزمایشی فشرده شده تحت فشارهای فشردن مختلف در شکل (۴) نشان داده شده است که مشاهده می شود با افزایش فشار فشردن چگالی خام نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد.



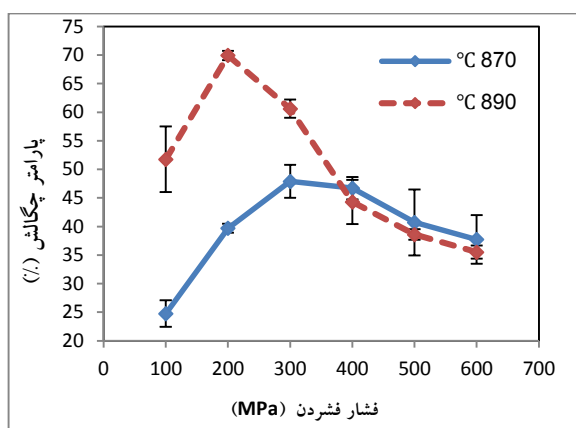
شکل ۴ چگالی خام در فشارهای مختلف

در این رابطه N تعداد عناصر موجود در ترکیب پودر از پیش- آلیاژی، W_i کسر وزنی عناصر و ρ_i دانسیته تئوری عناصر است. برای تایید صحت جواب‌ها و تکرار پذیر بودن آزمایشات از ۳ نمونه برای هر آزمایش استفاده گردید.

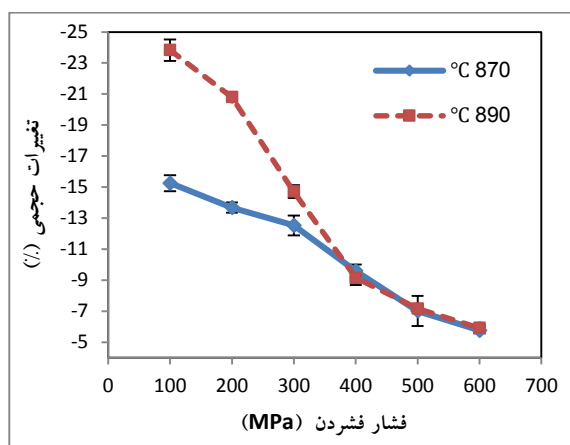
نمونه‌های استوانه‌ای بصورت موازی در جهت فشرده شدن برش داده شدند. نمونه‌های متالوگرافی بعد از پولیش با محلول (۵ گرم FeCl₃، ۹۵ میلی‌لیتر اتانول) به مدت ۲۰-۴۰ ثانیه اچ شدند. نمونه‌های ۱۰۰ مگاپاسکال بدلیل تخلخل زیاد و نفوذ اسید به داخل آن‌ها سریعتر اچ شده و حساس‌تر هستند؛ با متراکم‌تر شدن نمونه‌ها زمان اچ طولانی‌تر می‌شود. در نهایت بررسی‌های ریزساختاری از قطعات اچ شده با میکروسکوپ نوری Olympus مدل PMG3 انجام شد. برای بررسی فازهای موجود در نمونه‌ها آزمون پراش سنجی اشعه X توسط دستگاه XRD مدل Brucker - D8 Advance™ نیز انجام شد و زاویه اسکن 2θ = 10-120° انتخاب گردید. در این پژوهش به منظور تعیین میکروسختی نمونه‌ها، از سختی‌سنجی ویکرز مدل MDPEL-M400GL با بار ۱۰/۰ کیلوگرم- نیرو استفاده گردید. در این آزمون برای هر شرایط آزمایشی یک نمونه انتخاب شد و بعد از پولیش و آماده سازی از ۹ نقطه سختی گرفته شد. لازم به ذکر است که از هر قسمت نمونه یعنی بالا، وسط و پایین نمونه سه نقطه انتخاب شد و سپس از اعداد به دست آمده میانگین گرفته شد.

نتایج و بحث

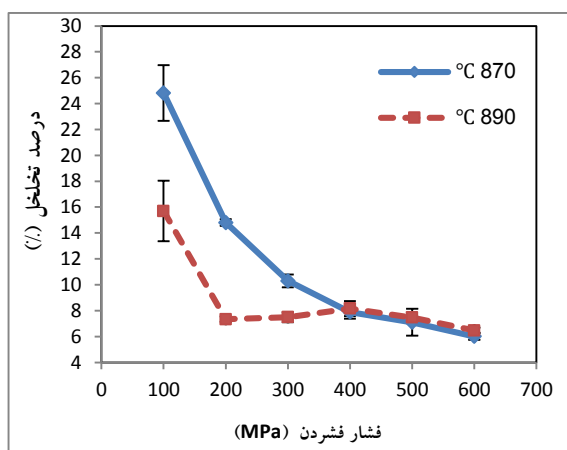
با توجه به ریخت‌شناسی پودر مصرفی در جدول (۱) مشاهده می‌شود که پودر دارای شکل نامنظم است. از آنجا که تولید پودر پیش‌آلیاژی در فرآیند اتمیزاسیون آبی تحت شرایط تعادلی نمی‌باشد، فاز مایع در طی فرآیند تفجوشی در دماهایی پایین‌تر از آنچه نمودار تعادلی پیش-بینی می‌کند، تشکیل می‌شود. بنابراین برای تعیین پنجره دمایی تفجوشی فراجامد این آلیاژ آنالیز کالوریمتری روبشی تفاضلی انجام شد. شکل (۳) نشان می‌دهد که دمای سالیدوس پودر تقریباً ۸۶۰ درجه سانتی‌گراد است. بنابراین



شکل ۶ تغییرات پارامتر چگالش در زمان ۳۰ دقیقه و اتمسفر نیتروژن



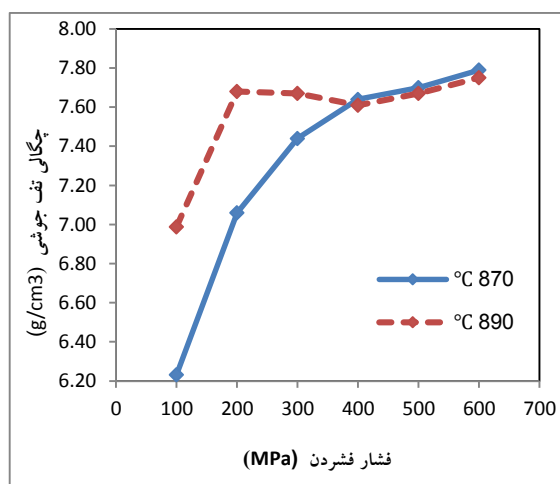
شکل ۷ تغییرات حجمی در زمان ۳۰ دقیقه و اتمسفر نیتروژن



شکل ۸ تغییرات درصد تخلخل در زمان ۳۰ دقیقه و اتمسفر نیتروژن

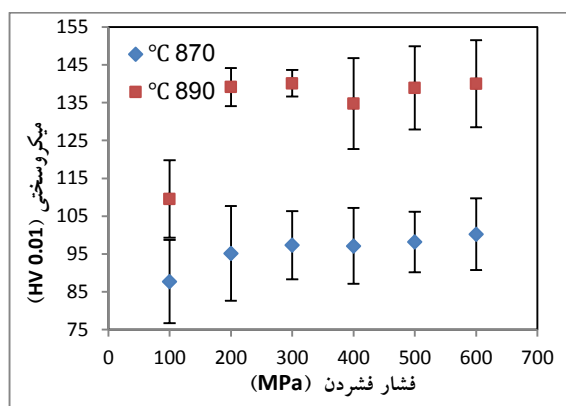
میزان درصد تخلخل و درصد انقباضات حجمی وابسته

به منظور بررسی اثر فشار فشردن روی خردایش - آرایش مجدد و به تبع آن چگالش، نتایج چگالی تفجوشی، پارامتر چگالش، درصد تخلخل و تغییرات حجمی بصورت گرافیکی در اشکال (۵-۸) نشان داده شده‌اند. به وضوح مشخص است که در دمای ۸۷۰ درجه با افزایش فشار فشردن چگالی تفجوشی نمونه‌ها افزایش یافته است؛ این در حالیست که در دمای ۸۹۰ درجه سانتیگراد چگالی تفجوشی در نمونه‌هایی با فشار فشردن پایین‌تر، افزایش یافته و کاهش جزیی در چگالی تفجوشی نمونه‌های فشار بالا دیده می‌شود. بطوریکه در فشار ۲۰۰ و ۳۰۰ مگاپاسکال چگالی بالاتری نسبت به ۴۰۰ مگاپاسکال حاصل شده است. همچنین مشاهده می‌شود که در دمای ۸۷۰ درجه سانتیگراد، در فشار ۳۰۰ مگاپاسکال چگالش بالاتری نسبت به سایر فشارها اتفاق می‌افتد و با افزایش دما به ۸۹۰ درجه سانتیگراد چگالش نمونه‌هایی با فشار فشردن پایین‌تر بیشتر از فشارهای بالاتر بوده و ماکزیمم چگالش از ۳۰۰ به ۲۰۰ مگاپاسکال منتقل شده است. دلیل افزایش چگالی و پارامتر چگالش در فشارهای پایین‌تر وجود تخلخل بالاتر در نمونه و غلبه نیروی موینگی است. کاهش چگالی در نمونه‌های فشار بالا نیز بعلت تبخیر عنصر روی و ایجاد حفرات پایدار در اثر حبس شدن روی در داخل نمونه و تورم نمونه می‌باشد [4,15].



شکل ۹ تغییرات چگالی تفجوشی در زمان ۳۰ دقیقه و اتمسفر نیتروژن

مقادیر کمتر روی پیش می‌رود که این آلیاژها نسبت به آلیاژهای برنجی با درصد روی بیشتر سختی بالاتری دارند. در دمای ۸۹۰ درجه سانتیگراد نیز مشاهده می‌شود سختی برای فشارهای ۲۰۰ و ۳۰۰ مگاپاسکال بطور جزئی بیشتر بوده که این تفاوت جزئی می‌تواند در تطابق با ایجاد ساختار متراکم در اثر فرآیند تف‌جوشی باشد که حضور حفرات احتمالی در زیر دانه‌ها کاهش می‌یابد.



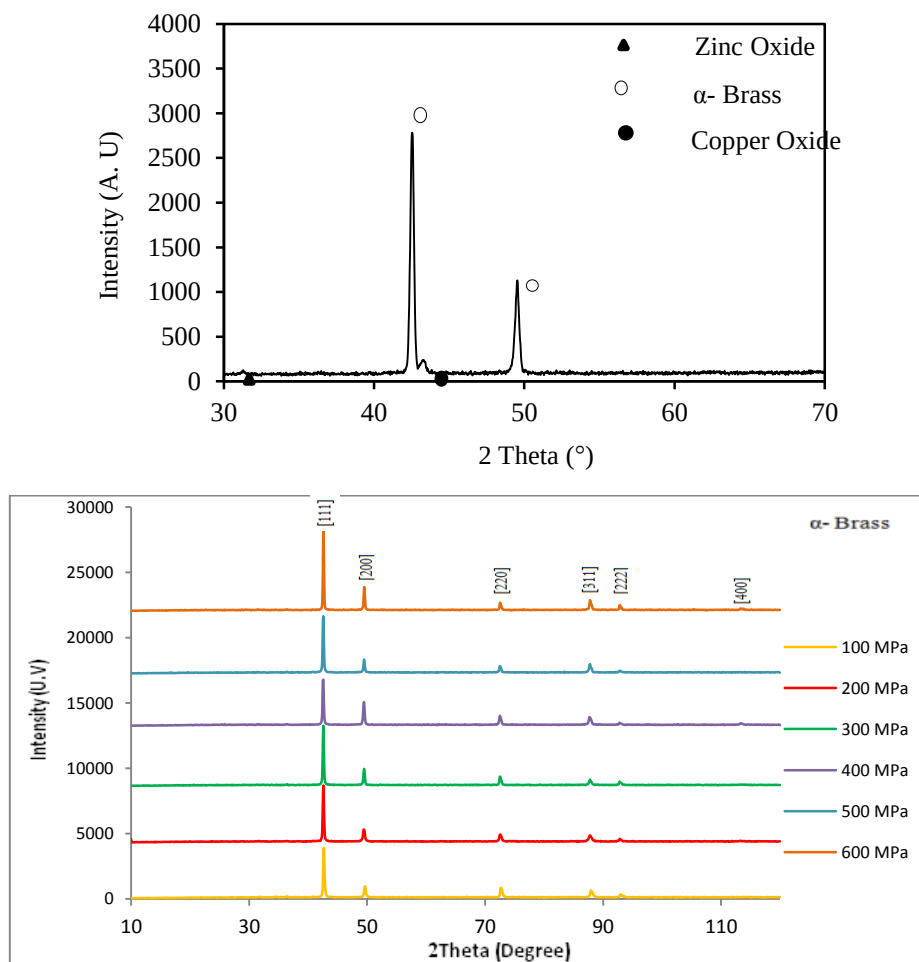
شکل ۹ میکروسختی نمونه‌های تف‌جوشی شده در زمان ۳۰ دقیقه و اتمسفر نیتروژن

نتایج پراش اشعه ایکس آورده شده در شکل (۱۰) نشان می‌دهند که پودر برنج اولیه که از نوع فاز α بوده و دارای اکسیدهای جزئی روی و مس است، پس از روانسازدایی و تف‌جوشی به دلیل احیای اکسیدهای جزئی یاد شده به وسیله استنارات لیتیم بکار برده شده ترکیب قطعات تف‌جوشی شده در ناحیه تک فاز α قرار دارد. همچنین تاثیر فشار فشردن و به تبع آن تغییر شکل پلاستیک بر شدت پیک‌های حاصل و جهت مرجح رشد صفحات می‌باشد.

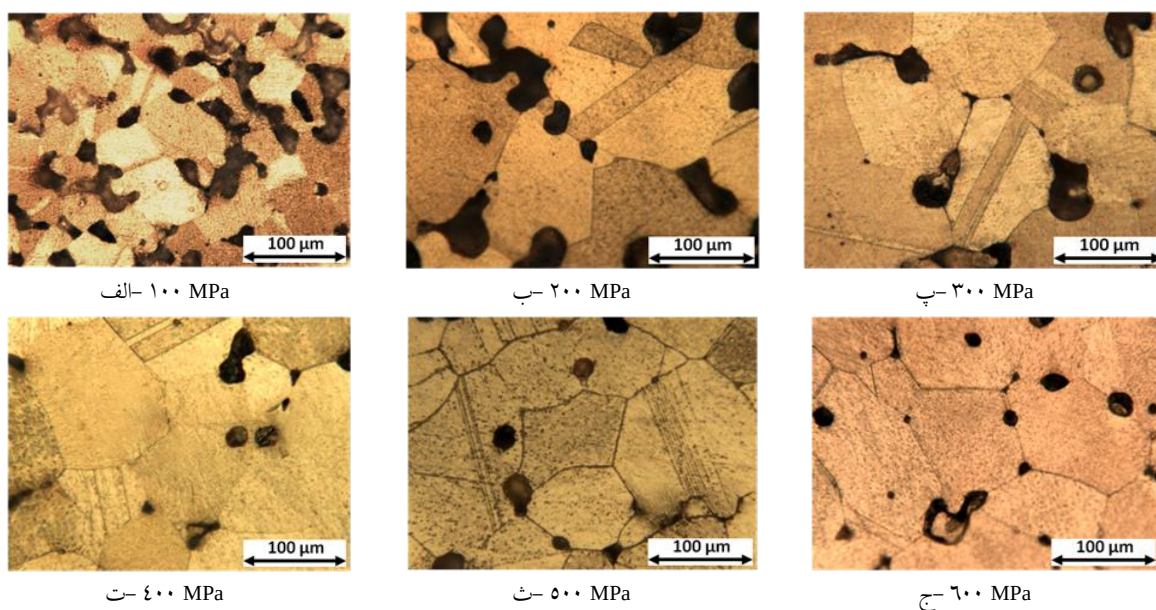
به منظور یافتن مکانیزم و دلایل تغییرات بوجود آمده در خواص نمونه‌ها با افزایش فشار فشردن، بررسی‌های ریزساختاری نیز بر روی نمونه‌ها انجام شد که در اشکال (۱۱) و (۱۲) آورده شده است. در این تصاویر که از قسمت مرکز نمونه تهیه شده‌اند، نواحی سیاه رنگ بیانگر حفرات هستند که در زمینه تکفاز آلفا پراکنده‌اند.

به چگالی تف‌جوشی است؛ بطوری که با افزایش چگالی تف‌جوشی بعثت چگالش نمونه در اثر کشیده شدن فاز مایع به درون حفرات و انجام آرایش مجدد درصد تخلخل کاهش یافته و انقباضات حجمی نیز رخ می‌دهد. مشخص است در دمای ۸۹۰ درجه سانتیگراد درصد تخلخل در نمونه‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ مگاپاسکال متناسب با افزایش چگالی، کاهش می‌یابد. در نمونه‌های ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ مگاپاسکال در نتیجه افزایش اندازه حفرات و رشد دانه‌ها مقداری تورم در نمونه‌ها دیده می‌شود که تورم ایجاد شده موجب کاهش جزئی انقباض در مقایسه با دمای ۸۷۰ درجه سانتیگراد می‌شود. بدیهی است میزان انقباض تف‌جوشی در نمونه‌های فشرده شده تحت فشارهای پایین‌تر بیشتر بوده که این امر بدلیل وجود حفرات و تخلخل‌های اولیه زیاد در نمونه‌های فشار پایین‌تر است که در طول تف‌جوشی از بین رفته‌اند. با توجه به تغییرات حجم می‌توان نتیجه گرفت که همواره در حین تف‌جوشی فاز مایع فراجامد پودرهای پیش‌آلیاژی برنجی تغییرات ابعادی پدیده‌ای غیرقابل اجتناب است و همواره بایستی در طراحی‌ها میزان انقباض حجمی در نظر گرفته شود. این چنین نتیجه می‌شود که با افزایش دما و انجام فرآیند تف‌جوشی در اثر تشکیل فاز مایع کافی برای پر کردن حفرات و نیز اتصال ذرات خواص بهتری در نمونه‌های فشار پایین در دمای ۸۹۰ درجه سانتیگراد حاصل شده است.

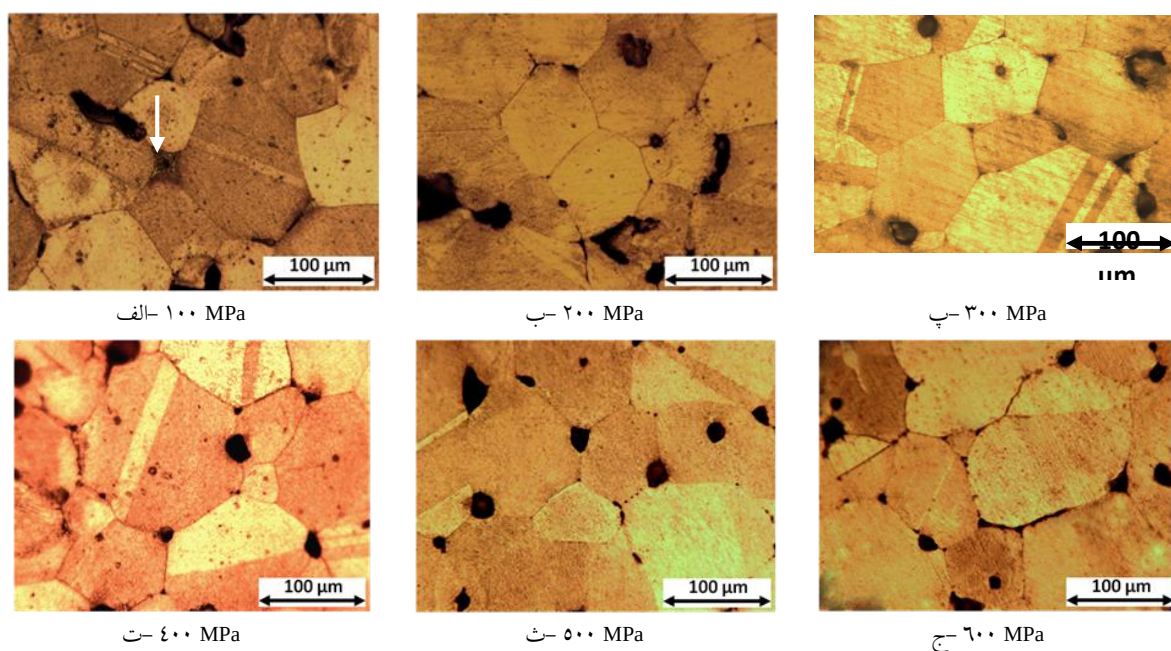
نتایج میکروسختی دانه‌های تشکیل دهنده ذرات پودری نمونه‌های تف‌جوشی شده در فشارهای گوناگون برای دو دمای ۸۷۰ و ۸۹۰ درجه سانتیگراد به صورت گرافیکی در شکل (۹) آورده شده است. با مقایسه مقادیر سختی دو دمای ۸۷۰ و ۸۹۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود که سختی نمونه‌ها در دمای ۸۹۰ درجه سانتیگراد بالاتر از ۸۷۰ درجه سانتیگراد است که تبخیر روی بیشتر در دمای ۸۹۰ درجه سانتیگراد و کاهش میزان عنصر روی زمینه می‌تواند باعث افزایش سختی در دمای ۸۹۰ درجه سانتیگراد باشد. عبارتی با خروج روی از زمینه ترکیب آلیاژ مطابق دیگرام فازی دوتایی مس - روی به سمت آلیاژهای برنجی با



شکل ۱۰. بالا) الگوی پراش اشعه‌ی X پودر برنج مصرفی. پایین) الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌های تفجوشی شده در فشار فشردن مختلف در دمای ۸۷۰ درجه سانتیگراد و زمان ۳۰ دقیقه



شکل ۱۱. تاثیر فشار فشردن بر خردایش و آرایش مجدد ذرات در دمای ۸۷۰ °C، زمان ۳۰ دقیقه و اتمسفر نیتروژن



شکل ۱۲ تاثیر فشار فشردن بر خردشدن و آرایش مجدد ذرات در دمای 890°C ، زمان ۳۰ دقیقه و اتمسفر نیتروژن

افزایش چشمگیری داشته است. این امر دلیل خوبی برای حصول چگالش بیشینه در فشار فشردن کمتر می‌باشد. در فشارهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ مگاپاسکال بدلیل درگیری و تداخل ذرات موجود، حفرات بسته و ریزتر در نمونه خام، نیروی موئینگی نتوانسته بطور کامل فاز مذاب را در سراسر قطعه توزیع کند و با به تعویق انداختن خردایش و آرایش مجدد به عنوان مانعی در برابر آرایش مجدد ذرات عمل می‌کند.

همچنین با افزایش دما تغییرات محسوسی در اندازه دانه‌ها و حفرات و شکل آنها مشاهده می‌شود. در دمای 890°C درجه سانتیگراد رشد دانه‌ها از طریق انحلال دانه‌های کوچک و رسوب آن‌ها در دانه‌های بزرگ با ترکیبی از دو پدیده استوالد-رایپنینگ (Ostwald-ripening) و بهم پیوستن دانه‌ها (grain coalescence) اتفاق افتاده است [16]. درشت شدن حفره نیز طبق مکانیزم استوالد-رایپنینگ مشابه با رشد دانه قابل توجه است که در نتیجه از تعداد حفرات کاسته شده و حفرات پراکنده‌تر می‌شوند. از طرفی افزایش میزان فاز مایع سبب بهبود شرایط رشد دانه‌ها یعنی نفوذ اتمی راحت‌تر می‌شود. دانه‌ها نیز شکل منظم شش وجهی خود را از دست می‌دهند و به سمت گرد شدن پیش می‌روند؛ چرا که حضور

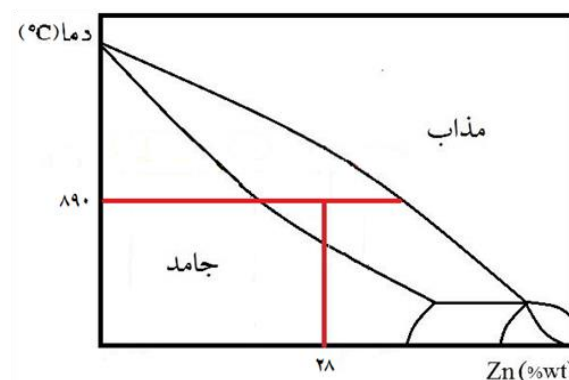
با توجه به ریزساختار نمونه‌ها در شکل (۱۱) در فشار ۱۰۰ و ۲۰۰ مگاپاسکال پیوسته بودن حفرات و تعداد زیاد حفرات بی‌نظم نشان دهنده عدم وجود پیوند کافی برای رسیدن به چگالش کامل بوده و تف‌جوشی کامل نشده است. در شکل (۱۲) دیده می‌شود با افزایش دما به 890°C درجه سانتیگراد خردایش و آرایش مجدد در نمونه‌های ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ مگاپاسکال رخ داده است که پر شدن حفرات را می‌توان دلیلی بر این امر دانست. به عبارتی دیگر در نمونه‌های ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ مگاپاسکال تخلخل زیاد، خردایش و آرایش مجدد ذرات را تسریع کرده ولی چون مقدار فاز مایع تشکیل شده در دمای 870°C درجه سانتیگراد برای پر کردن تمامی حفرات کافی نبوده، چگالش کامل صورت نمی‌گیرد. در نمونه‌هایی با فشار پایین وجود حفرات اولیه زیاد در نمونه خام و درگیری کمتر ذرات با هم سبب می‌شود حین تف‌جوشی فاز مایع بهتر و راحت‌تر در بین ذرات پودر پخش شود. افزایش فاز مایع در اثر افزایش دما سبب غلبه نیروی موئینگی بر نیروی جاذبه زمین شده و توزیع تقریباً یکنواخت فاز مایع در سراسر نمونه‌های فشار پایین انجام می‌شود که در اثر توزیع فاز مذاب بین ذرات پودری در اثر نیروی موئینگی، دانه‌ها در کنار یکدیگر آرایش مجدد یافته و چگالش

سفید رنگ نمایش داده شده است. با جدایش عنصر روی در مرزدانه‌ها میزان تبخیر آن نیز افزایش می‌یابد [13].

نتیجه‌گیری

۱. خردایش و آرایش مجدد ذرات نقش مهمی را در چگالش حین SLPS آلیاژهای برنجی تکفاز آلفا دارد.
۲. افزایش دمای تفجوشی نقش بسزایی در تغییر خواص فیزیکی و مکانیکی این آلیاژ دارد چرا که علاوه بر تسریع و تسهیل فرآیند تفجوشی، میزان فاز مایع را افزایش داده که نهایتاً منجر به تغییر خواص قطعات می‌شود.
۳. جدایش روی که در اثر تشکیل فاز مذاب غنی از روی در مرزدانه‌ها مشاهده می‌گردد؛ تابع دمای تفجوشی بوده و با افزایش آن ترغیب می‌شود.
۴. خرد شدن و آرایش مجدد سریع ذرات در فشارهای پایین، باعث افزایش تاثیر نیروی موینگی شده و در نتیجه چگالش بالایی قابل حصول است.
۵. افزایش فشار فشردن اولیه بدلیل باقی ماندن حفرات بسته و محبوس در نمونه و نیز قفل شدن و تداخل زیاد ذرات پودر باهم، در نتیجه توزیع غیر یکنواخت فاز مایع و کاهش چگالش را در بر خواهد داشت.

فاز مایع در مرز دانه‌ها سبب کاهش انرژی سطحی دانه‌ها و در نتیجه سبب رشد غیرمنظم دانه‌ها می‌شود. همچنین با افزایش دما گرد شدن حفرات در اثر تبخیر روی و تشکیل حفرات ثانویه در مرزدانه‌ها رخ می‌دهد [13].



شکل ۱۳ بخشی از دیاگرام فازی Cu-Zn

شیب منفی منحنی‌های سالیدوس و لیکوئیدوس نشانگر تمایل عنصر آلیاژی به جدایش است با افزایش دمای تفجوشی و تشکیل فاز مایع بیشتر در مرزدانه‌ها که طبق دیاگرام فازی (شکل ۱۳) غنی از عنصر روی است، جدایش در مرزدانه‌ها مشاهده می‌شود که در شکل (۱۲) با پیکان

مراجع

1. German R.M., "Liquid Phase Sintering", Plenum Press, New York, (1985).
2. German R.M., "Supersolidus Liquid-Phase Sintering of Prealloyed Powders", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 28, pp. 1553-1567, (1997).
3. German R.M., "Supersolidus liquid phase sintering. I: Process review", *International journal of powder metallurgy*, Vol. 26, pp. 23-34, (1990).
4. German R. M., "Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase," *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, pp. 247-303, Boston: Butterworth-Heinemann, (2014).
5. Liu J., German R.M., "Densification and shape distortion in liquid-phase sinters", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30 No. 12, pp. 3211-3217, (1999).
6. Mohammadzadeh A., Sabahi A., Azadbeh M., "DENSIFICATION AND MICROSTRUCTURE CHARACTERISTICS OF A PREALLOYED ALPHA BRASS POWDER PROCESSED BY LIQUID PHASE SINTERING". *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 11 No. 3, pp.67-74, (2014).

7. Mohammadzadeh A., Azadbeh M., Danninger H., "Microstructural coarsening during supersolidus liquid phase sintering of alpha brass", *Powder Metallurgy*, Vol. 58, No. 4, pp. 300-311, (2015).
8. Joong S., Kang L., "Sintering, Densification, Grain Growth, and Microstructure", Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, (2005).
9. Azadbeh M., Danninger H., Griel-Mayer C., "Particle rearrangement during liquid phase sintering of Cu-20Zn and Cu-10Sn-10Pb prepared from prealloyed powder", *Powder Metallurgy*, Vol. 56, No. 5, pp. 342-346, (2013).
10. Mohammadzadeh A., Azadbeh M., Sabahi A., "Densification and Volumetric Change During Supersolidus Liquid Phase Sintering of Prealloyed Brass Cu28Zn Powder: Modeling and Optimization", *Science of Sintering*, Vol. 46, pp. 23-35, (2014).
11. Sabahi A., Azadbeh M., Mohammadzadeh A., "Microstructure and Densification Behavior of Liquid Phase Sintered Cu-28Zn Prealloyed Powder", *Science of Sintering*, Vol. 45, pp.351-362, (2013).
12. Dovydenkova A., Radomysel'skii I., "Production and Properties of constructional parts of copper and copper alloy powders: A review", *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 21, pp. 196-203, (1982).
13. Azadbeh M., Danninger H., Gierl C., "Macroscopic illustration of Zn evaporation during liquid phase sintering of Cu-28Zn prepared from prealloyed powder", *Powder Metallurgy*, Vol. 58 No. 2, pp. 91-94, (2014).
14. Metals Handbook, Powder Metallurgy, Vol. 7, 9th Edition, (1984).
15. Mousapour M., Azadbeh M., Danninger H., "Feasibility study of 'elephant foot' phenomenon during liquid phase sintering of systems with volatile components", *Powder Metallurgy*, Vol. 59, pp. 321-328, (2016).
16. Johnson J.L., Brezovsky J.J., German R.M., "Effect of liquid content on distortion and rearrangement densification of liquid-phase-sintered W-Cu", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36A, No. 6, pp. 1557-1565, (2005).

4- Conclusions

1. Combustion synthesis of CaB_6 was carried out by mixing $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ with Mg and then leaching can produce purer CaB_6 compared to synthesis from mixing $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ with Al and Si.
2. MgO-C containing CaB_6 has better oxidation resistance capability in comparison to normal refractories with Al as an antioxidant.

Investigation on Synthesis and Antioxidant Properties of Calcium Hexaborid

Seyed masoud Hostini Mighan¹ Rahim Naghizadeh²
Hamid Reza Rezaie³ Negin Moradi Yardi⁴
Milad Talebian⁵

1- Introduction

Calcium hexaboride has high melting point (2372 K), high hardness (27 GPa), low density (2.45 g/cm³), high Young's modulus (379 GPa) and low thermal expansion coefficient. This material has capability for being used in composite and as an antioxidant in oxide-graphite refractories. Calcium hexaboride can be synthesized by different processes such as hydrothermal, solid state and combustion synthesis. CaB₆ as an antioxidant in MgO-C refractories can reduce the oxidation of graphite. In this study synthesis and application of CaB₆ as an antioxidant are investigated.

2- Experimental

Boric acid and calcium hydroxide in autoclave at 200°C and pressure of 2 bar for 3h were mixed until hydration of calcium hydrated borate (CaB₆O₁₀·nH₂O) obtain. After calcination of the samples at 400°C for 2h CaB₆O₁₀ was achieved and then it was mixed with reduction agents such as Mg, Al, or Si and then pressed as a pellet. The pellets were calcined at 650-900°C in carbon bed. After calcination, CaB₆ and different oxides such as MgO, Al₂O₃ and SiO₂ were established. Then samples milled and then leached to reduce oxide impurities. Different origin synthesis CaB₆ and Al powders were added to MgO, graphite and novolak resin and mixed. Different batches were pressed in the form of 40 mm diameter samples with 800 kgf/cm² pressure. Then, oxidation resistance of samples at 800-1400°C for 4h in air atmosphere were measured.

3- Results and Discussion

The results of combustion synthesis of CaB₆ from mixing of CaB₆O₁₀ and Mg at carbon bed after calcination at different temperatures (Fig. 1) show that calcium and magnesium boride are presented as minor phases. After leaching according to Fig. 2C high purity

calcium hexaboride with high purity by this method was achieved.

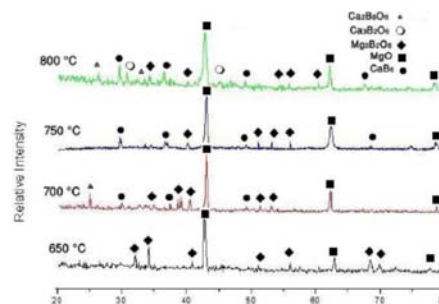


Fig. 1 XRD results of pellets containing CaB₆O₁₀+Mg after heat treatment at different temperatures in carbon bed

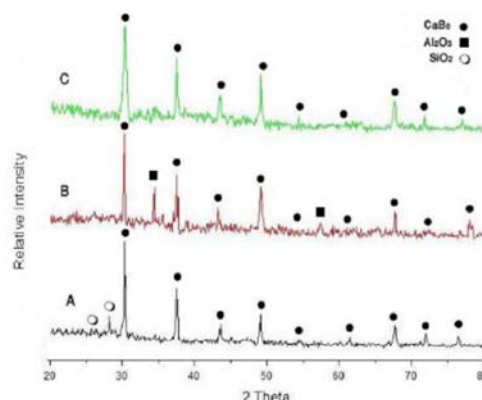


Fig. 2 XRD results of various synthesized CaB₆ after leaching a) with silicon; b) with aluminum; c) with magnesium

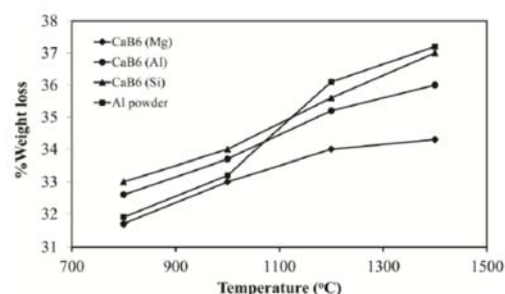


Fig. 3 Weight loss of samples containing CaB₆ or Al at different temperatures in oxidation atmosphere

Fig. 3 shows the weight loss of MgO-C refractories containing different kinds of CaB₆ that is synthesized with reduction agent of Mg, Al, and Si. The results show that the CaB₆ obtain from mixing of CaB₆O₁₀ and Mg as reduction agent has better oxidation resistance capability in comparison with Al.

¹ M.Sc. School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor, School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
Email: rnaghizadeh@iust.ac.ir

³ Professor, School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

⁴ M.Sc. Department of material Eng., Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

⁵ M.Sc. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Science and Modern Technology, Graduate University of Advanced Technology, Iran.

grain boundaries (LAGBs about 21 %) along with the formation of HAGBs implies that the BM has experienced the annealing phenomenon during the production process. According to this figure, the frequency HAGBs decreased to 45% and higher amount of LAGBs (about 45%) formed in the TMAZ. The formation of such high frequency of LAGBs is more likely related to the occurrence of the dynamic recovery during the welding procedure. The formation of subgrain boundaries (or LAGBs) is commonly starts with the start of straining through the interactions taken place between the generated dislocations during the welding at high temperatures. Accordingly, dislocations with opposite signs effectively are eliminated the microstructure is left with only one type of dislocations. Sub-structures form by the rearrangement of such dislocations into low energy boundaries (LAGBs).

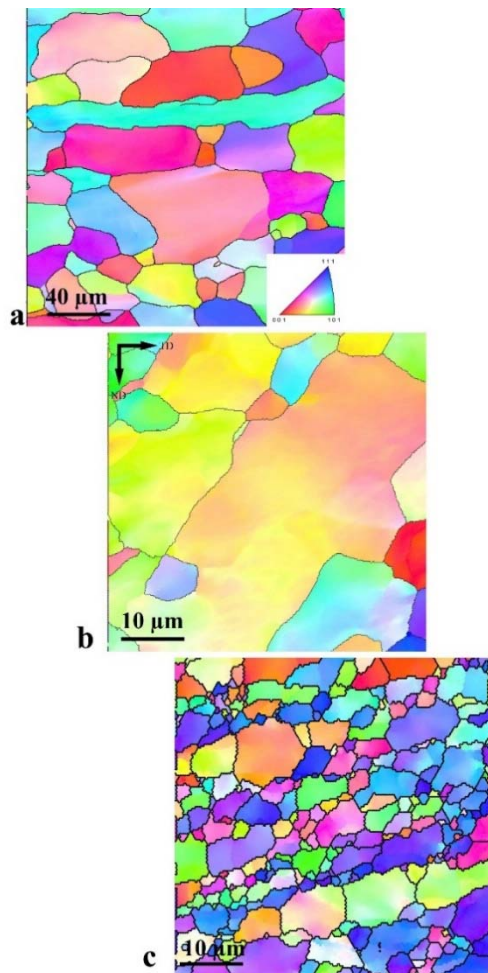


Fig. 2 Orientation maps; a) BM, b) TMAZ, and c) SZ

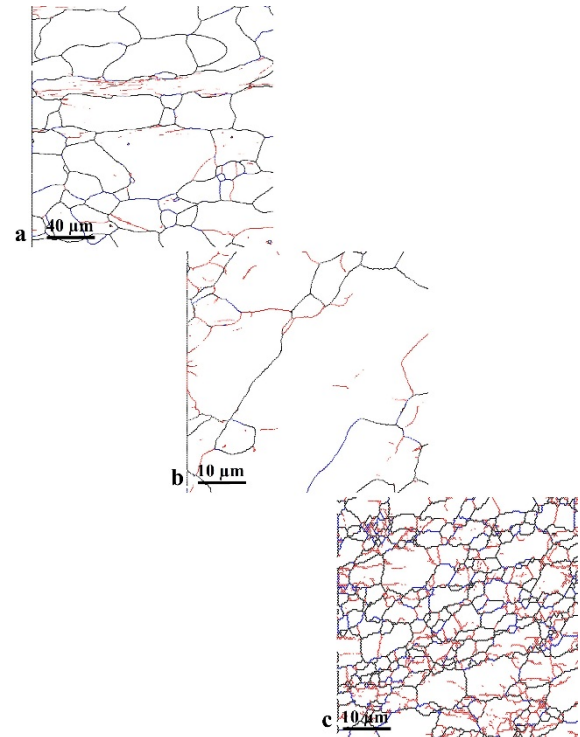


Fig. 3 Grain boundary maps; a) BM, b) TMAZ, and c) SZ

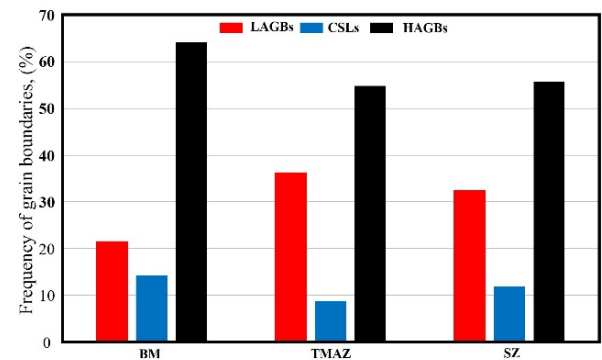


Fig. 4 Grain boundary character distribution

4- Conclusions

Microstructure of FS welded 430 ferritic stainless steel was examined in this study. High frequency of LAGBs formed during the occurrence of dynamic recovery in the TMAZ. Severe grain refinement took place through the dynamic recrystallization in the SZ.

Friction stir welding of 430 ferritic stainless steel

Sajad Emami¹ Tohid Saeid²

Rasoul Azari Khosroshahi³

1- Introduction

Ferritic stainless steels are categorized as a group of engineering materials which are widely used in different technical fields such as automotive industry because of their high corrosion resistance and excellent mechanical properties. Therefore, welding of these types of alloys are strongly requested in the industry. Common traditional welding techniques break up the initial microstructure of the material by re-melting of the welded material and develop a new microstructure with new possible defects such as the formation of large dendritic grains, sensitization, martensite formation and grain growth. Therefore, FSW process with less heat input is considered as alternative technique for traditional welding processes.

2- Experimental

In this study, the as-received 2 mm thick 430 FSS material was FS welded in a bead-on-plate configuration along the rolling direction of the material at a welding speed of 50 mm/min and a rotational speed of 400 rpm. The welding tool was a WC-based material with a conical geometry. The tool was designated with a shoulder diameter of 16 mm, pin base diameter of 4.5, pin tip diameter of 3.5, and height of 16 mm. The pin insertion depth into the material was held constant at 1.8 mm during welding procedure. EBSD evaluations were performed on a cross-section perpendicular to the welding direction. The EBSD specimen was mechanically pre-polished with 1 and 0.25 μm diamond pastes, electro-polished with a solution of 700 mL ethanol, 120 mL distilled water, 100 mL glycerol, and 80 mL perchloric acid at ambient temperature and a voltage of 35 V for 10 s.

3- Results and Discussion

Fig. 1 shows the microstructure of the different regions of the weld zone. It is observable from the figure that the rotating tool break up the initial microstructure of the material and generated a new fine microstructure with three distinct of the stir zone (SZ), the thermo-mechanically affected zone (TMAZ), and the base metal (BM). In the TMAZ grains are highly deformed and elongated in the direction of applied strain. It is also observable that a very fine equiaxed microstructure developed in the SZ. The presence of elongated grains in the TMAZ and fine grains in the SZ resulted a distinct

interface between them. Similar results were reported from the FS welds of pure iron, duplex stainless steels, austenitic stainless steels, and FSSs.

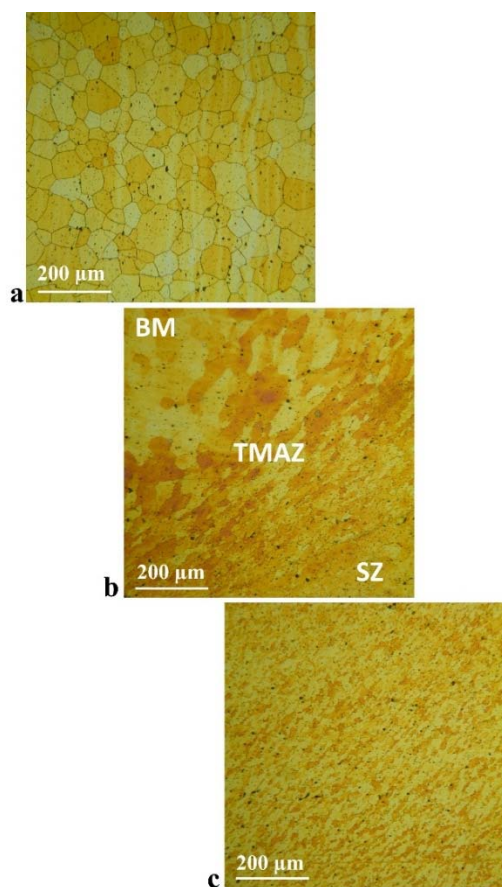


Fig. 1 Optical microstructures from; a) BM, b) TMAZ, and c) SZ

Fig. 2 depicts the EBSD data obtained from the cross section (ND-TD) perpendicular to the rolling direction (RD). Based on this figure, ferrite is composed of rough equiaxed grains with average grain size of 56 μm . Each grain was colored regarding their crystallography orientation with respect to the RD of the welded sample. Moreover, it is obvious from figure that the elongated grains of the TMAZ are replaced with fine equiaxed grains in the SZ. The increase of strain from the TMAZ towards the SZ resulted the formation of recrystallized grains in the SZ.

Grain boundary maps and grain boundary character distribution (GBCD) of BM, TMAZ, and the SZ in the Fig. 3 and Fig. 4 indicate that the majority of total grain boundaries of the BM (about 65%) are recognized to be high angle grain boundaries (HAGBs) and 14 % is recognized to be coincidence site lattice (CSLs) boundaries. The presence of large amount of low angle

¹ Ph.D. student Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.
Email: tohid_saeid@yahoo.com

³ Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

width and baffle number on the mixing time, in the mixer of copper solvent extraction has been calculated.

$$M_t = 2.4922 * \left(\frac{b}{T}\right)^{-0.9} * \exp(-0.08n_b) \quad (1)$$

The effect of number and width of baffles on mixing time in copper solvent extraction dynamic mixers: CFD simulation and direct photography

Soroush Parvizi¹ Eskandar Keshavarz Alamdari²

Seyed Soroushedin Razavi³

1-Introduction

Dynamic mixers have been used in the hydrometallurgical process as one of the most important instruments in solvent extraction process. Because of their key role in extraction process and total process efficiency, many investigations have been done on optimizing their geometry, physics and operational parameters. The results of numerical and experimental works are improving geometry and operational parameters. Some equations are derived as the results of these projects that describe the importance of each parameter. In copper extraction, solvent extraction is very important parts in the process since extract the copper ions from the leaching solution. Mixer and settler are the main devices in this part. The efficiency of mixers affects the total efficiency of the factory.

2-Experimental

In this work, mixers have been designed and meshed according to copper solvent extraction mixer. Validation of data has been done by the experimental setup. k- ϵ turbulent model and sliding mesh have been used for fluid flow simulation. Organic and aqueous liquids have been provided from solvent extraction unit of Sarcheshmeh copper complex, Iran. Mixing time has been calculated using population balance model outputs analysis. The variables of the equation are baffles number and width.

3-Results and discussions

In this part mixing time evaluated using experimental formula and numerical simulations. According to the results, baffle width affects the mixing time according to figure 1. In this figure numerical and experimental results

are compared.

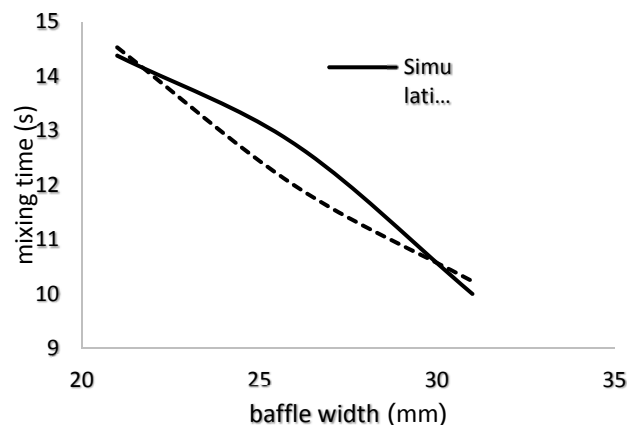


Fig. 1 The effect of baffle width on the mixing time (numerically and experimentally)

As the same way the effect of baffle number on the mixing time investigated (figure 2).

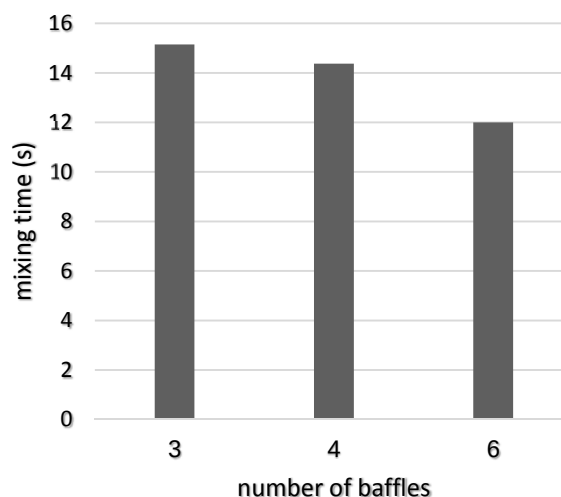


Fig. 2 The effect of baffle numbers on the mixing time (numerically and experimentally)

4- Conclusions

According to the results, by increasing the number and width of baffles, mixing process is improved and mixing time is decreased. Increasing turbulent flow intensity improve the efficiency of the mixer in this situation. An equation has been developed for calculating mixing time (equation No. 1). In this equation the effect of baffle

¹ Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, SRTTU, Lavizan, Tehran, Iran.
Email: parvizi@sru.ac.ir

² Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran.

³ PhD. candidate, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran.

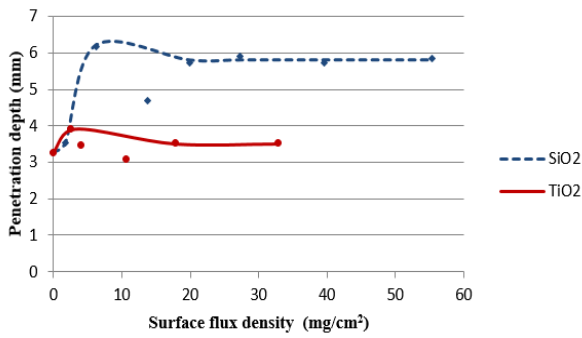


Fig.2. Variation of penetration depth with surface flux density in A-TIG welding of HSLA-100 steel plates

Based on the previous studies, the oxygen content in the weld, due to decomposition of oxide fluxes, changed the weld penetration. The weld penetration in TIG welding is determined by the liquid pool convection mode. With increasing oxide fluxes, dissolved oxygen in the weld metal increased. As a result, with increment of temperature and oxygen content, the temperature coefficient of the surface tension (i.e., Marangoni convection) increased, and then in a certain amount of oxygen, changed from negative to positive (i.e., reverse Marangoni convection). In this situation, a relatively deep and narrow weld produced [15].

2. Effect of surface flux density on arc voltage

In order to evaluate the effect of SiO₂ and TiO₂ oxide fluxes on the arc voltage, TIG welding of HSLA-100 steel plates was performed, while different types of surface oxide fluxes applied with variable densities. The other parameters of welding (e.g., welding current, travel speed, arc length and gas flow rate) were kept constant. Fig. 3 shows the variation of arc voltage with surface flux density in A-TIG welding for SiO₂ and TiO₂ oxide fluxes. As shown in Fig.3, it can be found out that with increasing SiO₂ surface flux density, the arc voltage increased sharply, and then reduced. Comparing to the conventional TIG welding, where the arc voltage is equal to 12.9 V, with increasing the SiO₂ flux density

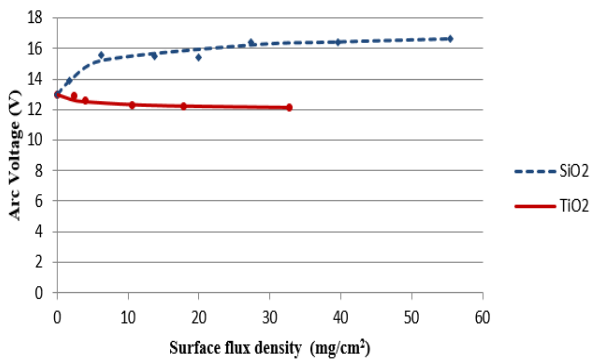


Fig.3. variation of arc voltage with surface flux density in A-TIG welding for SiO₂ and TiO₂ oxide fluxes.

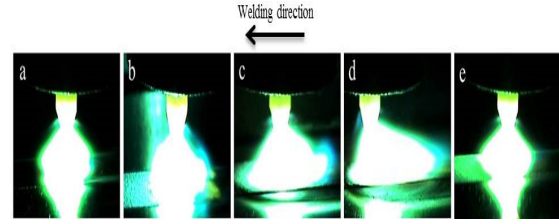


Fig.4. Side views of arc in TIG and A-TIG welding; (a) conventional TIG, SiO₂ with surface flux density of (b) 1.8, (c) 6.2, (d) 27.3 and TiO₂ 2.5 mg/cm².

The arc voltage reached to 17 V, while it decreased to 12 V with increment of TiO₂ flux density. Side views of arc in TIG and A-TIG welding with different SiO₂ surface flux illustrated in Fig. 4 (a-e). As can be seen in Fig. 4 (b-d), by using SiO₂ flux, obvious arc deflection toward rear of arc moving direction was observed while this phenomenon did not occur while TiO₂ flux was used (Fig. 4e). SiO₂ is a non-metallic oxide with higher electrical resistivity than TiO₂ that is a metal oxide. Therefore, a conductive channel formed between tungsten electrode tip and the workpiece, when the flux became either liquid or vaporized. SiO₂ flux evaporation behind the welding arc stretched the welding arc back toward the molten pool caused the enhancement of the effective length of the arc and the arc voltage. As can be seen in Fig. 4.c and d, by increasing SiO₂ flux, the arc stretching towards the rear of the electrode become higher. Increasing of surface flux density prevented the arc to establish, and higher energy is required to overcome the flux barrier leading to the arc length increase. TiO₂ flux has a better conductivity and smaller electrical resistance than SiO₂, therefore the conductive channel established easily between tungsten electrode tip and the workpiece.

4- Conclusions

In present study an activated-flux assisted TIG welding of HSLA-100 steel was investigated. The D/W ratio for both fluxes initially increased sharply, with increasing of surface flux density, and subsequently became approximately constant. The maximum penetration of 6.2 mm for A-TIG obtained for SiO₂ flux in which the density ranged between 5.5-10 mg/cm².

Determining the Optimal Amount of Oxide Flux in A-TIG Welding of HSLA-100 Steel

Nosratalah. Abdali¹

Ali Reza Ebrahimi²

1- Introduction

The increasing demand for materials with optimum performance for use in construction and military applications has led to the development of high strength low alloy steels [1]. High strength and low-temperature toughness of low-alloy steel HSLA-100 have made this type of steel an ideal candidate for the replacement of HY-100 steel in marine and construction applications. Moreover, due to the lower carbon content of the HSLA-100, this steel has a better weldability than HY-100 steel, which results in lower cost of construction due to elimination of preheating process [2, 3].

Tungsten inert gas (TIG) welding is most commonly used method for welding of thin sections of ferrous and nonferrous alloys. High quality welds with proper mechanical properties are the main advantages of TIG welding. This process extensively used for sheet and tube welding in the nuclear industry, aerospace, power generation and shipbuilding industries. Low welding speed and weld penetration are the main limitations of TIG welding. Therefore, full penetration welding is restricted to joints thickening up to 3 mm [3-7].

Active flux TIG (A-TIG) is a novel modification of the TIG process that increases the penetration of TIG welds resulting in enhancement of productivity. This process was developed for the welding of titanium in the Paton institute of electric welding in the 1960s [8-9]. In this process, a suspension of the activating flux in acetone or ethanol is applied on the joint surface before welding. Therefore, due to acetone evaporation, a thin layer of flux left on the surface of the weld joint, and then autogenous TIG welding carried out [3 & 9-12].

2- Experimental procedure

In this investigation, the used samples were HSLA-100 steel plates of 100 × 100 × 5.4 mm³. The chemical compositions and mechanical properties of the samples are shown in Tables 1 and 2, respectively. To remove all impurities, prior to welding the surface of each specimen ground off with abrasive paper subsequently degreased with acetone.

Table. 1 Chemical compositions (wt% balance Fe) of HSLA-100 Steel plates

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	Ti	V	N
0.061	0.27	0.82	0.005	0.008	0.71	0.71	3.35	1.7	0.044	0.015	0.014	0.013

In present study, TiO₂ and SiO₂ compounds were used

as the activated flux. The active flux consisted of the powders that mixed with solvent (8 g powder was mixed into 200 ml acetone) to produce a paint-like consistency.

Table. 2 Mechanical properties of HSLA-100 steel plates

Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
707	859	22

To achieve accurate results, the flux coating should be applied uniformly on the surface of the specimens. So, fluxes applied by controlled spray method. In order to evaluate the effect of flux content on the surface layer depth and depth to width ratio (D/W), different flux densities were used.

Table.3 shows the welding conditions used in present study.

Table. 3 Welding conditions of experiments

Electrode				Shielding gas		Welding parameters			
Type	Diameter (mm)	Tip angle	Polarity	Type	Flow rate (l/min)	Current (A)	Travel speed (mm/s)	Arc length (mm)	
W-2%ThO ₂	3.2	60°	DCEN	Argon	10	150	2	3	

3-Result and discussion

1. Effect of surface fluxes density on weld geometry

As shown in Fig.1, The D/W ratio for both fluxes initially increased sharply with increasing the surface flux density and subsequently became approximately constant. In common TIG welding, that surface flux density is zero, weld D/W ratio is about 0.36. Conversely, in activated TIG welding of HSLA-100 steel with SiO₂ and TiO₂ fluxes, maximum D/W ratio were 1.14 and 0.51 respectively.

Thus, by using SiO₂ flux with a surface flux density of 36.9 mg/cm², the D/W ratio increased up to 200%. In other words, using SiO₂ as a flux not only increased the D/W ratio in comparison with conventional TIG but also, improved the productivity. Fig.2 shows the variation of penetration depth with surface flux density in A-TIG welding of HSLA-100 steel plates. As can be seen, maximum penetration of 6.2 mm for A-TIG obtained, where the SiO₂ surface flux density ranged between 5-10 mg/cm².

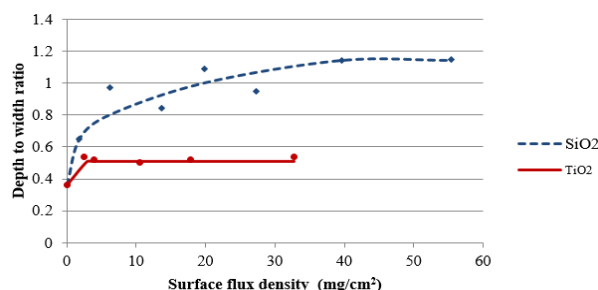
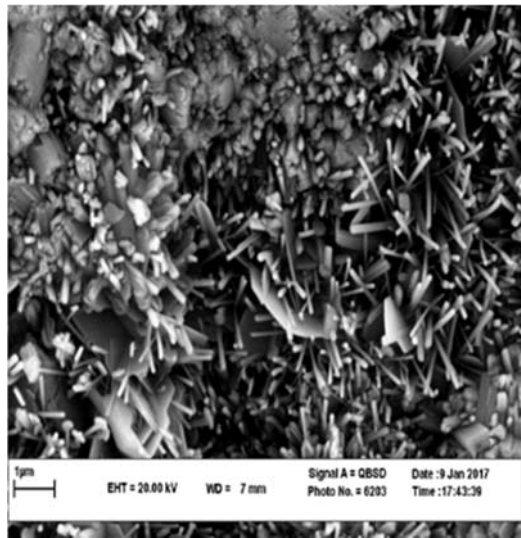


Fig.1. Effect of surface flux density on depth to width ratio

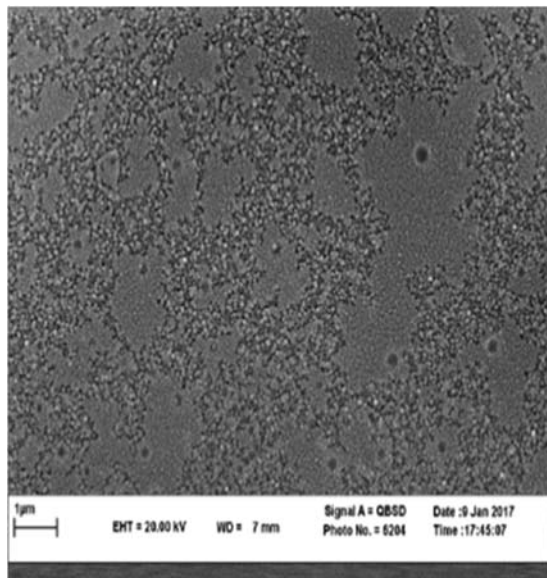
¹ M.Sc. Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

² Corresponding Author, Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Email: arebrahimi@aut.ac.ir



(a)



(b)

Fig. 3 SEM micrographs of coated samples at different magnifications

The microhardness results of titanium coated substrates are shown in Table 1. It displays that coating process accelerates the microhardness of the titanium substrate. The microhardness of S2 film is more than the S1 sample, which is refer to the hard crystalline aluminosilicate compounds in the glassy matrix of this specimen. microhardness can be a criterion of wear resistant. Therefore, the coating process promotes the biological and mechanical properties of metal implants. Mean roughness amounts (R_{mean}) of coatings are illustrated in Table 2. All R_{mean} of samples are in the appropriate range of roughness which is used in dental application.

Table 1 Microharness results of Ti-6Al-4V surface treatment substrate and S1 and S2 samples

Analysis surface	surface treatment substrate	S1 film	S2 film
Microhardness (HV)	345.66	503.33	750.4

Table 2 Mean roughness values (R_{mean}) of S1 and S2 films

Film	S1	S2
R_{mean} (nm)	63.234	53.849

4- Conclusions

The apatite containing compounds have good bioactivity and biocompatibility. XRD results showed that apatite could effectively crystallized after controled thermal treatment at 1000 °C. Apatite containing glass-ceramic coatings improve the hardness and roughness values of the Ti-6Al-4V substrate. SEM results showed that applied coating had spherical morphology, which was effective in improving the mechanical properties.

Characterization of Apatite Glass-Ceramic Coatings on Ti-6Al-4V Substrate by Sol-Gel Method for Medical Application

Sara Shoorvazi¹ Ali Reza Kiani-Rashid²

Sahar. Mollazadeh beidokhti³ Abbas Yousefi⁴

1- Introduction

A wide range of materials are used in implants and medical prostheses. Titanium alloys implants have weak biocompatibility and bioactivity properties and are usually coated with bioactive and biocompatible materials. The hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) coatings stimulate osteoconductivity and osteoproduction of metal implants. The presence of anorthite ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) compound along with the apatite-silica matrix improves bioactivity and biocompatibility, mechanical properties and reduces thermal expansion coefficient. The aim of this study is to analysis the double-layer apatite-anorthite and single-layer apatite glass-ceramic coatings on titanium substrate.

2- Experimental

The plates of Ti-6Al-4V alloy specimens ($5 \times 5 \times 3$ mm) were grind with a 800 grit SiC abrasive paper. The cleaned substrates were soaked in a 1M NaOH solution at 60 °C for 1h. The air dried substrate dipped into the pre-prepared sols for 15s and then dried in a sealed container for 24h. Heat treatment was done at 600°C and 800°C for 3 h. Differential thermal analysis, DTA, was performed using 20 mg of powders with heating rate of 5 °C/min. Detecting of crystalline phases was carried out by a PW1730 X-ray diffraction. The morphology of the glass-ceramic coatings investigated by a scanning electron microscopy (SEM) operated at 20 kV. Microhardness Tests were done with a BUEHLER (1600-6125, USA) microhardness tester equipped with a vickers indenter, a 50 g load and a dwell time of 10 seconds. AFM analysis (AFM device (model no. 0101/A, Iran)) was used to determine the mean roughness of coatings.

3. Results and Discussion

Fig. 1(a-b) depicts DTA analysis of S0 specimen with heating rate of 10°C/min and 5°C/min, respectively. The endothermic peak over the temperature range from room temperature to 200°C is related to the evaporation of water and alcohols. The exothermic peaks between 200°C and 350°C, indicate oxidation process or dehydroxylation of the silanol groups. The exothermic peaks at around 800-1000°C are related to the crystallization and formation of apatite. XRD analysis of

S0 specimen after heat at 1100°C is shown in Fig. 2. XRD pattern affirms the formation of hydroxyapatite and anorthite in the silica amorphous matrix. SEM topography of coated samples are given in Fig. 3. The spherical hydroxyapatite morphology of S1 sample, derived from crystallinity of calcium phosphate glasses. The needle like morphology of first layer, is related to the non-equilibrium cooling rate of the first glassy layer.

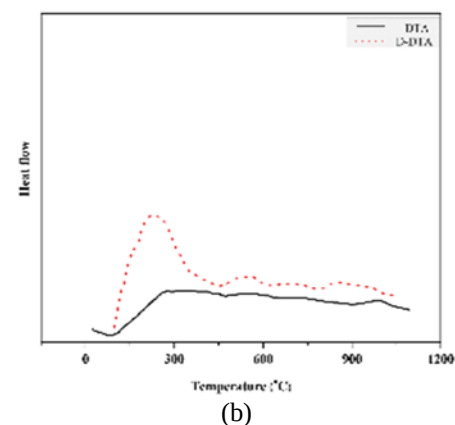
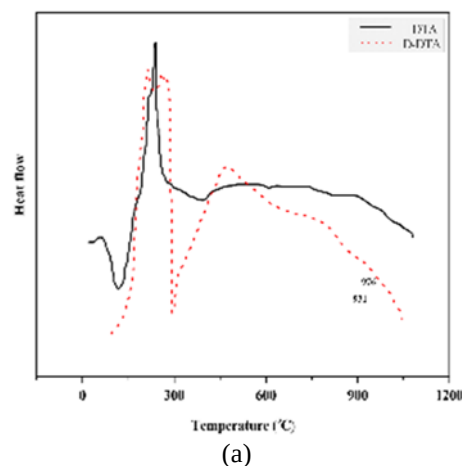


Fig. 1 DTA analysis of S0 specimen. a) Heat treatment with the rate of 10°C/min after drying at 100 °C. b) Heat treatment with the rate of 5°C/min after drying at 400 °C

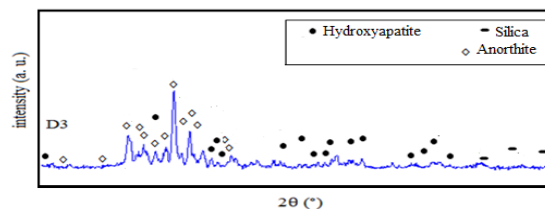


Fig. 2 XRD patterns of S0 sample

¹ M.Sc. Student, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

² Professor, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

³ Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

Email: mollazadeh.b.stu@gmail.com

⁴ Ph.D. Paretavous Research Institute par-e-tavous

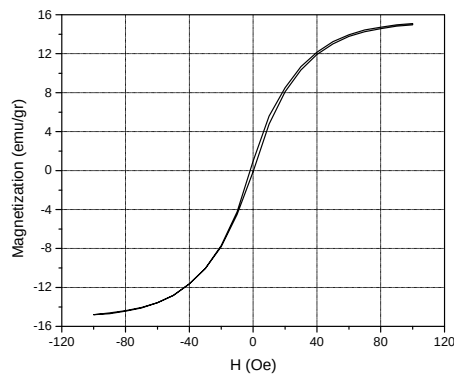


Fig. 2 Vibrating Sample Magnetometer test of CNT0.5 composite

Table 1 Magnetic characteristic of CNT0.5

Magnetic characteristic	Value
Saturate Magnetization (M_s)	16 emu/gr
Remanence (M_R)	0.9 emu/gr
Coercivity (H_c)	1.84 Oe

Fig. 3 illustrates the shielding effectiveness of CNT0.1 sample at 8-10 GHz. S11 and S12 show the reflection and shielding effectiveness, respectively. According to Fig. 3, the average S21 for CNT0.1 sample is -15 dB. Also, Dominant EMI SE is reflection mechanism which can be related to existence of Finemet amorphous alloys and CNT content.

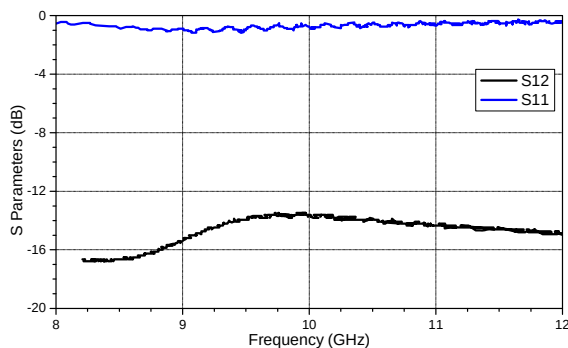


Fig. 3 Shielding Effectiveness of CNT0.1 versus Frequency

Fig. 4 demonstrates the S12 (SE) of CNT0.1 and CNT0.5 samples in frequency range 8-10 GHz. According to Fig. 4, the average S12 of CNT0.5 sample is -20 dB. As the presence of CNT in nanocomposite, the conductivity of samples increased.

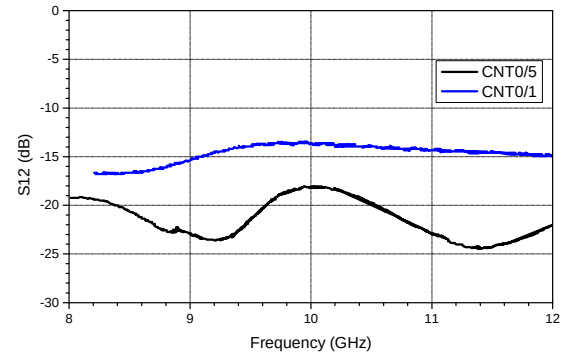


Fig. 4 Shielding Effectiveness (S12) of CNT0.1 and CNT0.5 versus X-band Frequency

Fig. 5 shows the S11 (reflection) of CNT0.1 and 0.5 sample between 8 to 10 GHz. The average S11 for CNT0.5 sample is -2 dB which is reduced in compare to CNT0.1. It can be related to increasing CNT content and EMI SE and decreasing reflection, SE is increased by other mechanisms.

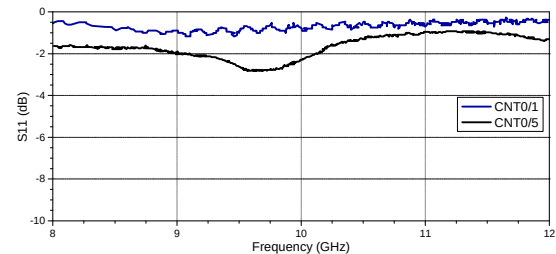


Fig. 5 Reflection (S11) parameter of CNT0.1 and CNT0.5 versus X-band Frequency

4- Conclusions

In this paper single layer Epoxy/CNT (0.1 and 0.5 wt.) reinforcement with Finemet amorphous alloy as shielding material between 8 to 10 GHz was investigated. XRD pattern shows Finemet ribbons are amorphous. VSM test was done to study the magnetic properties of samples that shows the samples have soft ferromagnetic behavior. CNT0.1 and CNT 0.5 samples reduced the power of incident wave 15 and 20 dB, respectively. Dominant mechanism in EMI SE in all samples was reflection mechanism. With increasing CNT content, EMI SE of samples was increased.

The effect of Finemet Amorphous alloys on EMI shielding effectiveness of Epoxy/CNT Nano-Composite

Soheil Jamali¹ Samaneh Sahebian²

Mohsen Haddad Sabzevar³

1- Introduction

Increasing usage of devices in commercial, military and electronic products such as computers, modems and etc. which emit the electromagnetic waves can cause noise and thermal pollution. One of the main harmful effect of electromagnetic waves is health problems such as leukemia. Shielding materials can prevent further harmful effect on nature and humans.

Three different mechanisms to shield EMI are reflection, absorption and multi-reflections. Reflection is primary EMI SE mechanism which require electrical conductivity in shield material. Scientists reported that the EMI SE increased with increasing conductivity. Second EMI SE mechanism is absorption which need existence significantly electrical and/or magnetic dipoles in shield material. In order to achieve multi-reflection (the last EMI SE mechanism), the shield material need to have remarkable interface.

Different type of materials can used as shielding material. Among them, polymer matrix composites because of low weight and high strength to weight ratio has attracted attention. In recently years, carbon materials such as graphene, graphite, carbon Nano-tubes (CNT) and Nanofibers show good shielding behavior. CNT has advantages such as high aspect ratio, low density and unique structure that can be used as fillers in polymer matrix composites which cause to improvement in mechanical and electrical properties of composites. Scientists showed dominant mechanism of EMI SE in polymer/CNT (such as polystyrene and polyurethane) is reflection. Also, in Nanocomposites shielding effectiveness value in X-band frequency (8.2-12.4 GHz) is independent of frequency and increased with increasing CNT.

In this paper, shielding effectiveness value of nanocomposites epoxy/CNT with 0.1 and 0.5% wt. reinforcement with Finemet amorphous alloys, according to WR90 standard, is investigated.

2- Experimental

For synthesis of nano-composite, Multi-walled Carbon Nano-Tubes (CNTs), Finemet Amorphous alloys (composition $\text{Fe}_{73}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.5}$) and resin epoxy was used. In order to distribute CNT in Epoxy, acid functionalized of CNT is necessary. For this purpose, 0.1 gr CNT and 5 mL nitric acid were sonicated in ultrasonic

bath for 2 h followed by mixed in magnetic stirrer at 50°C for 2 h. Washing with deionized water to achieve pH=7 was done and the blend was dried in oven at 90°C for 8 hours.

CNT and epoxy were mixed completely at 50°C for 15 min followed the hardener was added to the blend (resin to hardener weight ratio 9:1) and poured the blend into mold with 1 mm thickness. After 24 h under pressure for removing gas bubbles, all samples were cut with dimension 0.4×0.9 inch (according to WR90 standard). Then, Finemet amorphous single layer was placed among the epoxy/CNT nano-composites with hand layup process. Epoxy/CNT 0.1 and 0.5 %wt. reinforcement with Finemet amorphous alloy were denoted by CNT0.1 and CNT0.5 respectively.

The X-ray diffraction (XRD) pattern with Cu-K α radiation at $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$ in the scattering range (2θ) of 10-80° in steps of 0.1° was used to characterize the products. The magnetic property of nanocomposites was measured by vibrating sample magnetometer (VSM) test (Kashan researcher magnetic company). The microwave measurements were done by network analyzer (VNA) NA E8363B with WR90 standards according to XR90 standard.

3- Results and Discussion

Fig. 1 shows the XRD pattern of Finemet alloy which existence a wide pick at 44 degree depict that all ribbons have amorphous phase.

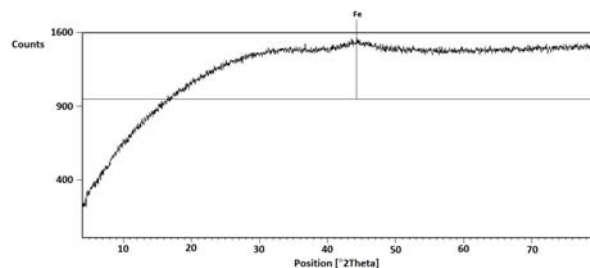


Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of Finemet Amorphous Alloy

Fig. 2 shows the VSM test of CNT0.5 nanocomposite at room temperature. As seen, sample is soft ferromagnetic and do not resistance in changing applied field. This can be concluded that EMI SE in samples with absorption mechanism is low. Table 1 shows the magnetic parameters of CNT0.5 nanocomposite.

¹ M.Sc. Student, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

² Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.
Email: s.sahebiana@um.ac.ir

³ Professor, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

crystallinity also increased by addition of carbon nanotubes in polymer matrix.

Table 2 shows average values of n and k extracted by Avrami method. Constant k values exhibited an incremental trend with increase in CNTs weight percent. Furthermore, Avrami index is changed as the weight percent of carbon nanotubes increases, which indicates changing in nucleation and growth mechanism of spherulites.

Table 2 n and k values for HDPE and its nanocomposites at different cooling rate

Sample	Cooling rate	n	k
HDPE	10	3.2	1.32×10^{-5}
	20	3.4	2.699×10^{-5}
	30	3.5	3.754×10^{-5}
PCNT 1%	10	2.5	8.6×10^{-5}
	20	2.5	6.8918×10^{-4}
	30	2.8	4.4386×10^{-4}
PCNT 2.5%	10	2.8	9.166×10^{-6}
	20	2.3	1.2465×10^{-4}
	30	3	8.087×10^{-4}
PCNT 5%	10	2.7	5.067×10^{-5}
	20	2.8	1.271×10^{-4}
	30	2.6	7.031×10^{-4}

The microstructure of HDPE and PCNT1% nanocomposite are demonstrated in Fig. 1. The ordered spherulitic structure can be observed in HDPE verifying the Avrami method results. According to Fig. 1b, the microstructure is not spherulitic anymore. In only a few sites spherulites are just formed but smaller than the pure HDPE. It is due to the confinement imposed by CNTs during the crystallization of polymer. Nucleating effect of carbon nanotubes can be also observed.

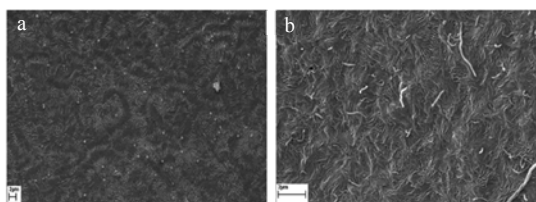


Fig. 1 Microstructure of a) HDPE – 5000x and b) PCNT1% – 20000x

Activation energy of crystallization process for HDPE, PCNT 1%, PCNT 2.5% and PCNT 5%, using Kissinger model, are 160, 463, 385 and 339 kJ.mol⁻¹, respectively. Results present that as the weight percentage of carbon nanotubes is increased, a reduction occurred in activation energy. Moreover, E_a of all nanocomposite samples are higher than HDPE showing that despite nucleating effect of carbon nanotubes, polymeric chains movement and ordering were not as easy as pure polyethylene.

Kissinger method gives an average value of activation energy for the whole crystallization process. Ozawa-Flynn-Wall (OFW) method estimates the activation energy in progressive conversion value (α). In Fig. 2 E_a

is plotted against α . As can be observed, the activation energy declined with increase of the crystallization index. Nucleation and growth both took place in crystallization process with different activation energies. At early stages of crystallization, the process was mainly controlled by nucleation which had higher values of E_a . As the crystallization proceeded, the significant role of growth caused the reduction of activation energy. According to Fig. 2, the presence of carbon nanotube increased activation energy of nanocomposites compared with neat HDPE at first stage of nucleation and growth of spherulites.

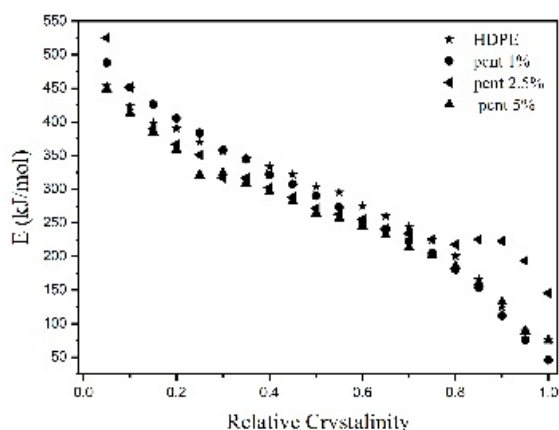


Fig. 2 Activation energy versus conversion fraction obtained by OFW method for different samples

4- Conclusions

In this study, HDPE and its nanocomposites with 1, 2.5 and 5 weight percent of carbon nanotube were prepared using mini-extrusion machine. Thermal properties and crystallization kinetics of samples were studied by DSC methods at different cooling rates. Results shows that solidification and enthalpy increases in presence of CNTs. Carbon nanotubes acts as nucleation sites. Moreover, relative crystallinity in nanocomposites is higher than pure polyethylene. Furthermore, Avrami index (n) decreases from 3 to around 2 in nanocomposites. Activation energy of all nanocomposite samples, calculated by Kissinger method, are higher than HDPE. OFW method results decrease of activation energy as the crystallization conversion fraction increases.

Effect of Carbon Nanotubes on Thermal Properties and Crystallization Kinetics of High Density Polyethylene

Sareh Moazen¹

Samaneh Sahebian²

1- Introduction

High Density Polyethylene is a semi-crystalline polymer known as the primer choice among thermoplastics for most engineering applications but its application has been limited compared to the potential as its thermal stability and melting point are not suitable enough for some industrial applications.

To enhance its thermal properties different organic and inorganic fillers have been used. Among them, carbon nanotubes (CNTs) have been particularly interested because of their special properties.

The study of crystallization behavior of HDPE has significant importance as the macroscopic properties of semi-crystalline polymers mainly depend on their crystallization behavior and the addition of fillers significantly affects it. Since the practical processes such as industrial applications proceed under dynamic or non-isothermal conditions, therefore many researches have focused on the non-isothermal crystallization of polymers.

Addition of fillers significantly affects the crystallization behavior of polymers. The most common effect of carbon nanotubes is their role as nucleating agents. There are also reports of changing in Avrami index and crystallinity index.

Although numerous studies have addressed the kinetic behavior of polymer thermal degradation, but the number of researches about crystallization kinetic is limited. Among the most applicable methods, Avrami, Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa are used in this study.

2- Experimental

High density polyethylene (HDPE) provided by INEOS company, England, was used in this study. 95% pure multi walled carbon nanotubes (MWCNT) with external diameter ranging from 20 to 60 nm and 5-15 μm length were obtained from Nanolin, China.

To enhance the thermal stability and processability of HDPE, 0.2 wt% calcium-stearate and 15 wt% antioxidants were added to HDPE powder. Weight percentage of CNTs in nanocomposites was 1, 2.5 and 5. HDPE and the mixture of the nanocomposite powder were dried in vacuum oven at 80°C for 4 hours prior to the extrusion process. Then, the materials were mixed for 1 min, after the torque being constant, in extrusion machine operating at 190°C and a rotor speed of 90 rpm. Finally, the molten mixture was squeezed into the mold

with pressure of 700 bar and held there for 30 s. Temperature of the injection molding and mold were 190°C and 30°C, respectively. The samples are labeled as HDPE, PCNT1%, PCNT2.5% and PCNT5%.

Non-isothermal crystallization kinetics of HDPE and its nanocomposites were investigated by differential scanning calorimetry (Shimadzu DSC 60. All the samples were heated to 180°C at the rate of 10°C/min and held there for 5 min to eliminate previous thermal history. After complete melting, the samples were cooled down to room temperature. Then all the samples reheated to 180°C at 10°C/min heating rate. Different cooling rates of 10, 20 and 30°C/min were selected for each sample.

Scanning electron microscopy (SEM) (VP1450) was used to observe the microstructure of HDPE and PCNT1% samples. At first, samples were dissolved in toluene and then held at 80°C until the complete evaporation of solvent. Prepared thin films were separately etched for 48 h in H₂SO₄/ H₃PO₄/ KMnO₄ solution with 68/30/2 weight percent.

3- Results and Discussion

Onset and peak temperature, solidification enthalpy, crystallinity index for HDPE and its nanocomposites at different cooling rates are calculated and summarized in Table 1. At the same cooling rate, T_p and T_o were enhanced in presence of carbon nanotubes, which indicates that the CNTs affected the crystallization kinetics. Increasing trend of onset temperature by increase in CNT content of HDPE

Table 1 Onset and peak temperature, solidification enthalpy, crystallinity index for HDPE and its nanocomposites at different cooling rates

sample	Cooling rate	T_{onset}	T_{peak}	ΔH	X
HDPE	10	118.24	115.37	109.76	37.45
	20	117.37	113.91	125.83	42.93
	30	118.6	111.13	167.01	56.98
PCNT 1%	10	119.71	116.27	137.66	47.44
	20	118.09	114.4	160.70	55.38
	30	117.73	113.26	154.82	53.35
PCNT 2.5%	10	120.54	116.66	150.58	52.69
	20	118.18	114.91	144.63	50.61
	30	118.32	113.01	166.95	58.42
PCNT 5%	10	121.19	118.45	170.47	61.22
	20	119.78	115.82	164.73	59.16
	30	118.6	114.28	160.67	57.70

shows that the carbon nanotubes acted as nucleation sites. The increase in solidification enthalpy by increase of CNTs weight percentage can be attributed to higher specific heat capacity of CNTs compared to HDPE. Similar to variation of enthalpy values, relative

¹ M.Sc student, Department of Materials and Metallurgical engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

² Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

Email: s.sahebiana@um.ac.ir

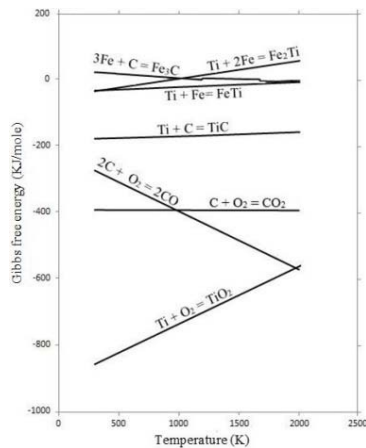


Fig. 2 Gibbs free energy of formation of possible reaction

Microstructure and hardness of coating

Fig. 3 shows the SEM micrograph of TiC particles in samples. It can be seen TiC particles are mainly cubic. Comparing (Fig. 3a, 3b and 3c) indicates that with increasing carbon to titanium ratio in primary powder, size and volume ratio of TiC in coating were increased. Maximum size and volume ratio of TiC particles was observed in sample 3 with carbon to ferrotitanium ratio 18 to 82 respectively.

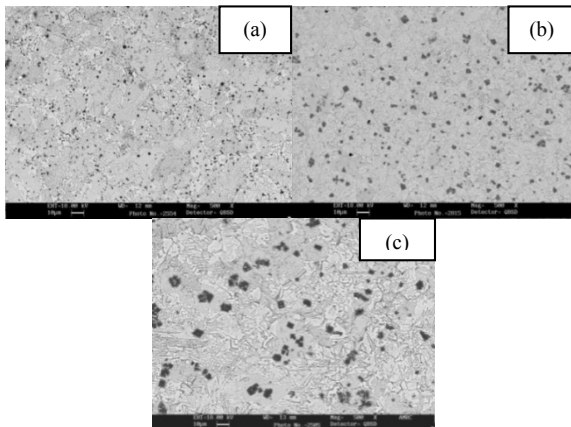


Fig. 3 SEM micrographs of coating with different chemical composition of reactant powders (a) sample 1(C13 FeTi87) (b) sample 2 (C15 FeTi85) (c) sample 3 (C18 FeTi82)

Fig. 4 shows the X-ray diffraction pattern of composite coating, presence of TiC can be clearly seen, indicating formation of TiC particles in composite coating. In addition α -Fe and Fe_3C peaks were also present.

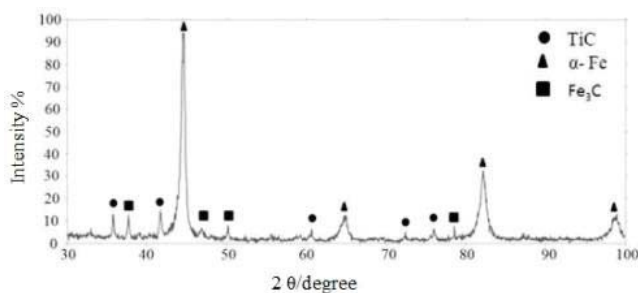


Fig. 4 XRD spectrum of composite coating

Micro hardness of samples was measured across the transverse section from top of coating to substrate (along A-B line in Fig.5 (a)). Fig. 5(b) shows that hardness of the coating gradually decrease from top to bottom of the coating. It can be attributed to decrease of TiC from top to bottom of coating. The main reason is that the density of TiC is much lower than molten steel and TiC particles tend to segregate to the upper regions in coating. The density of TiC and molten steel are reported 4.90-4.93 g/cm³ and 7.1 g/cm³, respectively.

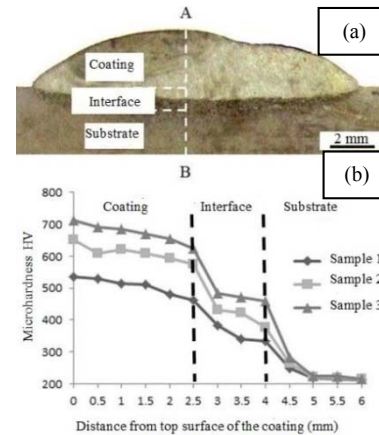


Fig. 5 (a) Macrograph of coating (b) micro hardness of the coating along A-B line

4- Conclusions

SMAW process has produced Fe-based composite reinforced by TiC particles, which formed from reaction of graphite and ferrotitanium. Results showed that maximum size and volume ratio of TiC reinforced particles was achieved in sample with graphite to ferrotitanium ratio of 18 to 82 and the maximum hardness of the coating (712 HV) was obtained by mentioned chemical composition.

Fabrication of Fe/TiC Surface Composite on Carbon Steel Using SMAW Process

Esmail Mollaie Nejad¹ Mahmoud Fazel Najafabadi²
Ebrahim. Karamian³

1- Introduction

One of the most effective ways to improve the mechanical properties of the industrial parts is composite making. TiC ceramic particles have high hardness and thermal stability and can be used to reinforce Fe-based composites. Conventional coating methods such as chemical vapor deposition (CVD) and physical vapor deposition (PVD) are not suitable for applications that need a thick layer of coating. In addition, these processes are complex, expensive and not practical for large industrial components. Recently, new attempts have been made by arc welding process to achieve surface composite because this process is inexpensive and easy to apply. In the present study, an attempt has been made to prepare TiC reinforced composite coating by direct reaction of the mixture of graphite and ferrotitanium powders on an AISI 1045 steel substrate during SMAW process, rather than the TiC particles being directly added into the weld pool.

2- Experimental

In this study, AISI 1045 carbon steel with dimensions of 100mm × 50mm × 8mm was used as substrate material. AISI 1005 steel tubes filled with the reactant materials (ferrotitanium and graphite) were used to hold the powders and prevent them from oxidation during the welding process. The main chemical composition of Fe-based alloy, steel tube and ferrotitanium is listed in Table 1. A powder mixture of ferrotitanium and graphite (99.9% purity) with 3 different chemical compositions was used as listed in Table 2. In order to obtain a homogeneous mixture and increase the possibility of reaction, the combined powders were milled for 3h using a high-energy planetary mill operated at 600 rpm.

Table 1 Chemical composition of AISI 1045, AISI 1005 steel and FeTi (wt. %)

Element	C	Si	Mn	P	S	Ti	Fe
AISI 1045	0.445	0.216	0.528	0.011	0.013	-	Bal.
AISI 1005	0.050	0.044	0.212	0.014	0.016	-	Bal.
FeTi	≤0.1	-	-	≤0.02	≤0.002	70	Bal.

Table 2 Chemical composition of powders

Sample	Atomic ratio C:Ti	FeTi (wt%)	C (wt%)
1	45:55	87	13
2	50:50	85	15
2	55:45	82	18

Finally, the AISI 1005 steel tubes filled with the milled powders were placed on the substrate material. The amount of powder filled in the tubes was measured at about 0.5 grams per cm. Cladding was conducted using the SMAW process, which is presented in Fig. 1. An AWS A5.1: E7018 electrode with a thickness of 3.5mm was used. The welding parameters were as follows: welding current 120 A, electrode traveling speed 0.1mm/s and DCEP polarity. Samples were cut using electrical discharge machining (EDM). Optical and scanning electron microscopes were used for microstructural analysis and X-ray diffraction for phase analysis. The Vickers hardness of the cladding was measured to determine the effect of primary powder chemical composition.

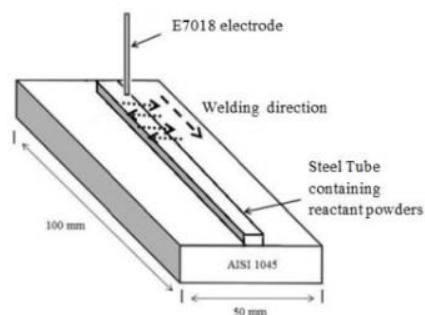


Fig. 1 Schematic representation of welding cladding

3- Results and Discussion

Thermodynamic analysis and prediction

Fig. 2 shows the change in the Gibbs free energy for possible reactions as a function of temperature. It can be seen that the Gibbs free energy of formation of TiC is always negative and lower than Fe₃C, FeTi, and Fe₂Ti. It can be seen that TiC has a stronger carbide formation tendency compared with Fe. So, TiC formation is possible in the Fe-Ti-C system. It should be noted that Ti has a strong tendency to form oxide. The primary powders should be kept away from oxygen during the process. Therefore, steel tubes were used in this work.

¹ M.Sc. Student Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

² Corresponding Author: Assistant Professor, Mechanical Engineering Department, Payame Noor University, Isfahan, Iran.
Email: fazel@pnu.ac.ir

³ Assistant Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

Fig. 2 shows metallography image of solid residue for the sample containing silicon heated for 1 h at 1000 °C. Bright and dark fields are respectively correspond to metallic phase and cavities enclosed in slag. The cavities can be produced due to removal of the dust particles enclosed in the slag during polishing of the sample. Also, some of the cavities are bubble gas that arrested in the slag during its solidification. Slag consists the main portion of metallic phase. Metallic iron produced due to the reduction of oxide particles, consists other part of the metallic phase.

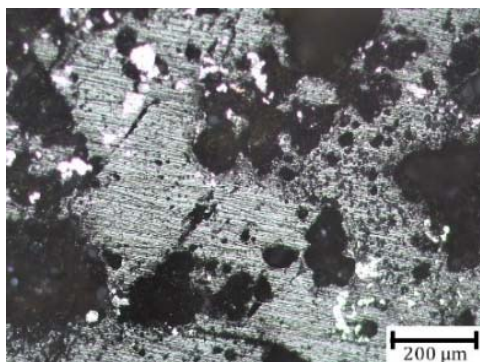


Fig. 2 Metallography image of the solidified slag after 1 hour heating at 1000 °C

Silicothermic reduction reactions of iron oxides are exothermic and can increase local temperature of samples containing ferrosilicon. Therefore, internal temperatures of these samples were recorded. Fig. 3 shows temperature changes of a points during heating of one of the samples containing ferrosilicon. A significant increase in the temperature can be seen when it reaches 950 °C and temperature rose up to approximately 1090 °C within a few minutes. Temperature fluctuates at temperatures higher than 1060 °C for a few minutes and then decreases to furnace temperature and fixes at this temperature (1000 °C). Heat production and local increase in the temperature as a result of silicothermic reactions has predicted by T. Hu et al [2].

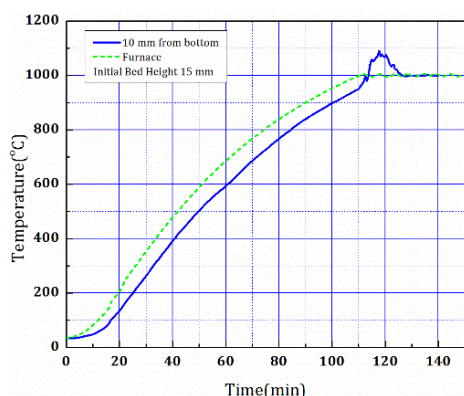


Fig. 3 Time-Temperature curve of a point with 10 mm height from the bottom of the sample containing ferrosilicon during heating

According to EDS results, the slag phase is mainly consists of silicon, iron and calcium oxides. Absence of zinc oxide is due to the reduction and vaporization of zinc. This vaporization increases melting point of the slag and

leads to its solidification. Formation of liquid slags with melting points as low as 1100 °C in the FeO-ZnO-SiO₂-CaO system was reported by Jac et al [3]. Considering the local temperatures as high as 1090 °C, formation of liquid slag phase is possible.

The mechanism of dust reduction in the presence of carbon and silicon can be explained as bellow. Heating the samples up to 950 °C leads to starting silicothermic reactions. These exothermic reactions increases local temperature of the samples and causes formation of liquid slag. Therefore, carbon particles will be surrounded by the liquid phase and the reduction of ZnO of the slag by carbon particles will happen in the slag/carbon interface. Moreover, partial dissolution of carbon in slag can occur at the interface of carbon-slag and causes homogenous reaction of carbon with zinc oxide in the liquid phase. This causes formation of gas bubble containing CO, CO₂ and Zn at the interface. Metallic iron can also be nucleated at the slag-carbon or slag-bubble interface, as one of reduction products. In the final stages of the reduction process, solidification of liquid slag takes place as a result of decrease in the content of zinc oxide in the slag and diminishing of exothermic reactions. Presence of metallic iron and iron-carbon alloy particles in the solidified slag is confirmed by EDS graphs. These phases can be seen in Fig. 4.

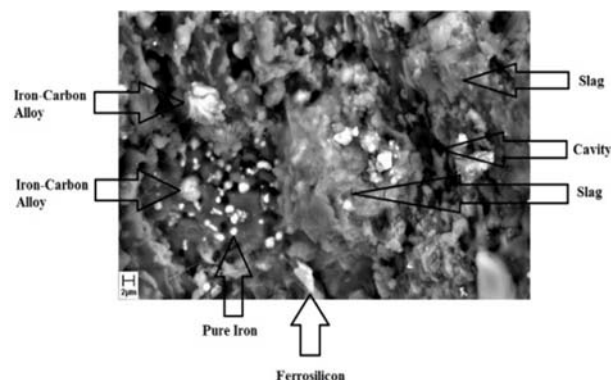


Fig. 4 SEM image of the solidified slag in the back-scattered mode

4- Conclusions

Reduction of zinc from electric arc furnace dust using carbon and ferrosilicon was investigated in the temperature range of 950-1050 °C. It was found that substitution of carbon by silicon leads to the formation of liquid slag and improves the rate of reduction up to three times. It was concluded that the kinetics of the process has improved in the presence of liquid slag. Occurring reduction reactions homogenously in the liquid slag by partial dissolution of carbon and providing extensive interfacial area between the metal oxides and reductants are the reasons for an improvement in kinetic.

Zinc Recovery from Electric Arc Furnace Dust Using Carbon and Ferrosilicon

S. Mohsen Moosavi Nezhad¹ Ahad Zabett²

1- Introduction

Electric arc furnace dust (EAFD) is annually generated about 6 million tons worldwide. The dust has classified as hazardous materials in US Environmental Protection Agency because of its toxic constituents. On the other hand, EAFD contains considerable amounts of zinc and iron which makes it worth of recovery treatments. There are two main processes to recover zinc from EAF dust including pyro-metallurgical and hydrometallurgical methods. Nowadays more than 95 wt% zinc recovered from EAFD is treated by pyro-metallurgical processes. In the pyro-metallurgical method, the dust is reduced by a reduction agent at high temperatures (higher than 1100°C) and finally zinc or zinc oxide is obtained as a result of reduction of zinc compounds.

Lowering the temperature and time of a zinc recovery process causes significant decrease in production cost. In some new researches, to increase kinetic of reduction process, ferrosilicon was added to carbon in the reduction of metal concentrates. Ferrosilicon provides necessary condition to form liquid slag at lower temperatures and improves kinetic of zinc reduction reactions. We showed, in our previous study [1], that in the presence of ferrosilicon, liquid slag can be thermodynamically produced in the temperature range of 950-1050°C. In this study, effect of ferrosilicon addition on kinetic of zinc recovery process from the dust was experimentally investigated in details.

2-Experimental

EAFD of Esfarayen Industrial Complex was used. Graphite and ferrosilicon (75 wt% Si) were used as reductants in the recovery treatments.

Before the main recovery step, a pretreatment step was performed at lower temperature to remove volatiles and increase the purity of final zinc product. In this step, 100g of the dust was heated at 875°C for 4h. After cooling, solid residue (called as pretreated dust) was used as initial material for recovery treatment. The chemical composition of the initial dust and pretreated dust are reported in Table 1.

In the main recovery step, a cylindrical steel reaction chamber was used. The cylindrical chamber was designed to be an isolated system with two separate parts. One for evaporation of zinc (hot compartment) and one for transportation and condensation of zinc vapor (cold compartment). In each experiment 2g of pretreated dust with predetermined amounts of carbon and ferrosilicon was mixed and replaced in the hot compartment of the reaction chamber. Then two compartments were linked together. The furnace was preheated well before each

experiment started. The reaction chamber was inserted to the furnace from an opening hole on the furnace door.

Table 1 Chemical composition of the Initial and pretreated dusts

Initial	elem	Fe	O	Zn	Ca	Pb	K	Si
	Wt%	30.0	24.70	19.02	4.50	0.99	2.80	0.16
	elem	Na	Mg	Al	Cr	Cl	C	Cd
Pretreated	Wt%	3.38	4.99	0.53	0.34	6.45	1.2	0.04
	elem	Fe	O	Zn	Ca	Pb	K	Si
	Wt%	34	29.5	21.45	5.00	0.06	0.05	0.16
	elem	Na	Mg	Al	Cr	Cl	C	Cd
	Wt%	0.40	5.55	0.59	0.38	0.60	2.22	0.01

When temperature of hot compartment reaches to the predetermined temperature, is considered as time zero of experiments. After a certain time period, the apparatus was withdrawn from the furnace and cooled down in the air. Samples for chemical analysis were taken after mixing the residue for homogeneity in composition.

Computer calculations was performed using FactSage 6.1 software program and EQUILIB module of this software.

3-Results and Discussion

According to Table 1, after pretreatment, removal degrees of 98%, 94% and 88% were achieved for K, Pb and Na, respectively. The amount of zinc loss was about one weight percent.

Zinc recovery of samples with and without silicon are plotted against duration of experiments in the range of 950-1050 °C in Fig. 1. Base of thermodynamic calculations, both two types show same zinc recovery values. As can be seen, higher zinc recovery achieves in the presence of silicon at all time and temperatures. For instance, after 30 minutes heating at 1000 °C the samples with and without silicon give zinc recoveries of 64% and 34%, respectively. In the absence of silicon, the slope of zinc recovery curve is approximately constant up to 60 minutes heating. However, for samples containing silicon this slope was significantly decreased after 20-30 minutes heating. Higher zinc recovery rate at the first 30 minutes corresponds to formation of liquid slag phase which provides better kinetic condition for zinc recovery reactions.

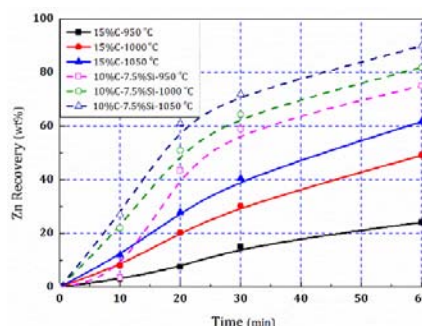


Fig. 1 Effect of temperature and time on zinc recovery of pretreated dust

¹Assistant Professor, University of Gonabad.

²Corresponded Author: Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.
Email: ahad@um.ac.ir

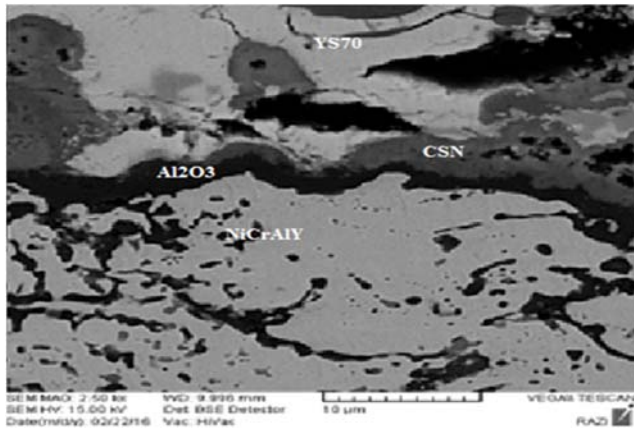


Fig.2 SEM Micrograph of TGO layer in YS70

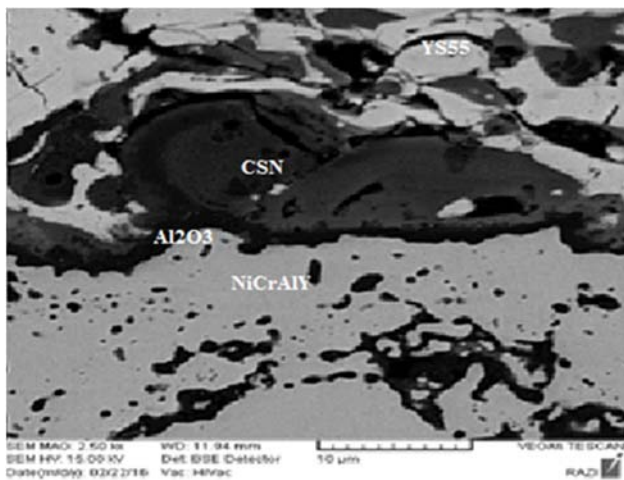


Fig. 3 SEM Micrograph of TGO layer in YS55

3- Conclusions

- 1) In order to investigate the oxidation properties of YSZ with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ thermal barrier coating, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ powder was synthesized by a sol-gel method.
- 2) High temperature cyclic oxidation test at 1050°C for 200h and weight changes per unit area of Composite YSZ TBCS revealed that in YS85 and YS70 the oxidation resistance was increased and the thickness of thermally grown oxide was decreased ($3/2\mu\text{m}$) and in YS55 composite thermal barrier coating, by increasing the thermal stresses the oxidation resistance was decreased and the thickness of thermally grown oxide was gradually increased.

Investigation of Oxidation properties of YSZ with Al₂O₃/YAG Composite Thermal Barrier Coating

Ehsan Kheradmand¹ Hossein Sarpooolaky²

Saeed Rastegari³

1- Introduction

Thermal barrier coatings (TBC) have been considered as the most applicable materials in overall design of gas turbines and parts of aero engines. A TBC system consists of a super alloy and a metallic bond coat which is generally deposited on a super alloy. Super alloy is generally based on a nickel and titanium and bond coat is normally made of a MCrAlY (M = Cr or Ni) and the traditional TBCS usually consists of 6-8wt% Y₂O₃ stabilized ZrO₂. YSZ Ceramic top-coat has been used a top-layer material for many years due to high melting point, low thermal conductivity and high thermal expansion of coefficient, but also sintering and various transformation develop drastically decrease its life time up to 1200°C. When the bond coat experiences temperature higher than 1100°C, the useful life time for TBC is decreased drastically and this is related to the thermally grown oxide (TGO) Scales. TGO is formed on the bond coat when aluminum from bond coat and oxygen from porous channels come together in high temperature environment. Firstly alumina and yttrium oxide layers are obtained. Besides by increasing the oxygen diffusion from top coat to bond coat, TGO layer is formed which is consisted of Cr₂O₃, NiO and Ni(Al,Cr)₂O₄ spinels (CSN). Besides CSN oxides confront to expansion and this brings about thermal stresses and separation of the bond coat from top coat.

One of the deficiencies of YSZ as a thermal barrier coating is its high oxygen coefficient. Al₂O₃ has the potential in high temperature oxidation protection for the extremely low oxygen diffusivity and dense HCP crystal structure. Besides Al₂O₃ is used as a composite layer due to its high internal stresses and low thermal expansion of coefficients and Al₂O₃/YSZ composite coatings have been widely investigated due to their enhanced strength and fracture toughness. YAG (Y₃Al₅O₁₂) is considered as a high temperature material, the same features with Al₂O₃, with an excellent oxidation resistance, but it has higher thermal stresses and lower thermal expansion of coefficient (3Wm⁻¹K⁻¹) compared to YSZs.

2- Experimental

The precursor solution for Al₂O₃/20WT%YAG powder was prepared by sol-gel method using AlCl₃.6H₂O, Al

powder, Y₂O₃ and HCL, Y₂O₃ powder was first dissolved in aqueous HCL and stirred in 80 °C for 30 min. Then main solution was prepared by dissolving aluminum chloride hexahydrate, aluminum powder and Yttrium oxide solution in to the deionized water. The precursor solution was then continuously stirred at 100°C for 4h to produce sol and then gel. Then gel is dried at 120°C for 48 h. Then obtained powder was calcined in a muffle furnace at 1400°C for 4h. Phase identifications of calcined powder was performed by X-ray diffractometry.

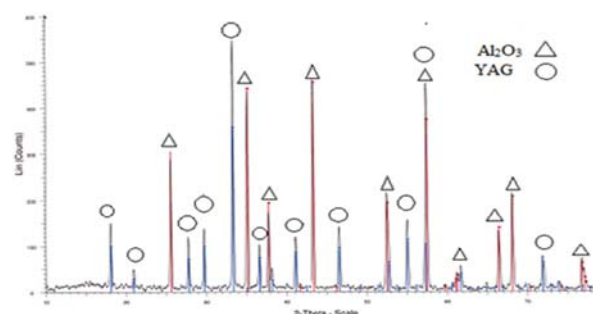


Fig. 1 Al₂O₃/20WT%YAG synthetic powder after calcination

After calcinations particle size analyzer (PSA) test was performed to gain an average particle size. In plasma spray method, particles should be in a particle size between 40-90 μm and agglomeration with water and PVA help attached particles to be in a desired particle size. For preparing the composite thermal barrier coating, 15wt% of Al₂O₃/YAG was mixed with 85wt% of YSZ, 30wt% of Al₂O₃/YAG was mixed with 70wt% of YSZ and 45wt% of Al₂O₃/YAG was mixed with 55wt% of YSZ. Firstly specimens were placed in a ceramic crucible and then crucibles were placed on the alumina bricks. Specimens were oxidized at 1050°C for 10 h and cooled to room temperature for 20-30 min. In the combination of Al₂O₃/YAG with YSZ in a composite thermal barrier coating □ Al₂O₃ decrease the porosity of YSZ TBC. One can say that YSZ grains are spherical and pungent Al₂O₃ grains are effective in compaction among Al₂O₃/YSZ coating particles. Besides YAG grains effectively slow down alumina grain growth. It is expected that the YS55 has the highest compaction compared to other composite thermal barrier coatings, but thermal stresses after plasma spray, would be increased due to mismatch increase in the thermal coefficient of expansion between Al₂O₃/YAG and YSZ and this cause to increase the voids in YS55 TBC.

¹ Msc., Iran University of Science and Technology

² Corresponded Author: Professor, Iran University of Science and Technology.
Email: hsarpooolaky@iust.ac.ir

³ Assistant Professor, Iran University of Science and Technology.

to high cooling rate in copper and thermal stresses in the welding area. Fig. 3 shows the microscopic structure of sample No. 2. As shown in Fig. 3 (a), conditions are similar to Fig. 2 (a) in terms of microstructure. In Fig. 3 (b) austenitic structure can be seen in the 304 steel base metal, but delta ferrite phase has been established in a skeletal form morphology due to the high amount of heat input. The microstructure in Fig. 3 (c) shows a fully austenitic structure with coaxial fine grains in the weld metal. No solidification cracks were observed in the weld metal.

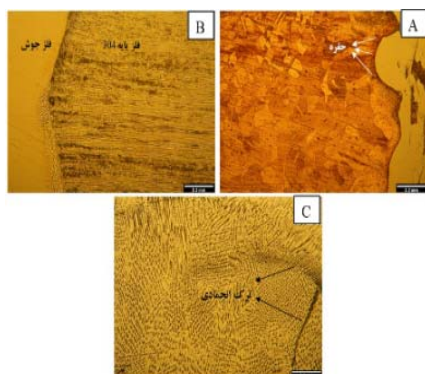


Fig. 2 (a) Microstructure of HAZ area of copper and weld metal interface, (b) microstructure of HAZ area of stainless steel and weld metal interface and (c) microstructure of weld metal of Inconel 625 filler metal

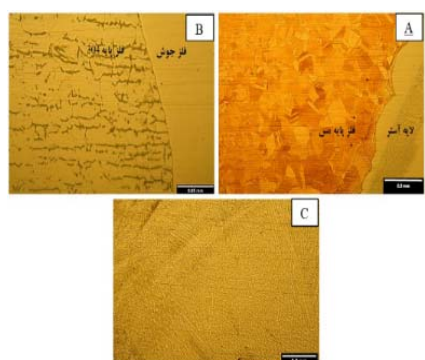


Fig. 3 (a) Microstructure of HAZ area of copper and lining layer, (b) microstructure of HAZ area of stainless steel and weld metal interface and (c) microstructure of weld metal of 309L filler metal

Table 4 The yield and tensile strengths of welded samples

Sample	Yield strength (MPa)	Ultimate strength (MPa)
1	125	229
2	144	235

3-2-Mechanical Properties

The results of tensile test of welded samples for two different filler metals of Inconel 625 and 309L stainless steel have been presented in Table 4 and Fig. 4, respectively. It can be seen that the tensile and yield strengths of 309L stainless steel weld metal is a little higher than Inconel alloy. The failure of sample 1 occurred at the copper-weld metal interface and the failure of sample 2, was seen in the HAZ of copper.

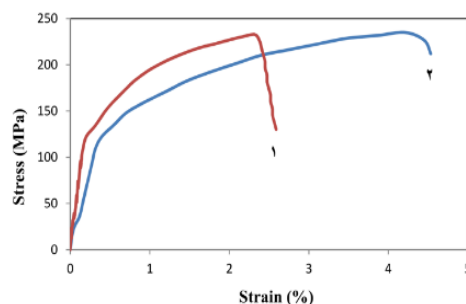


Fig. 4 True stress-strain curves for welded samples

3-3-Microhardness test

Microhardness results of welds obtained from the various filler metals, are shown in Fig. 5. The maximum amount of hardness was observed in the welded sample using Inconel filler metal.

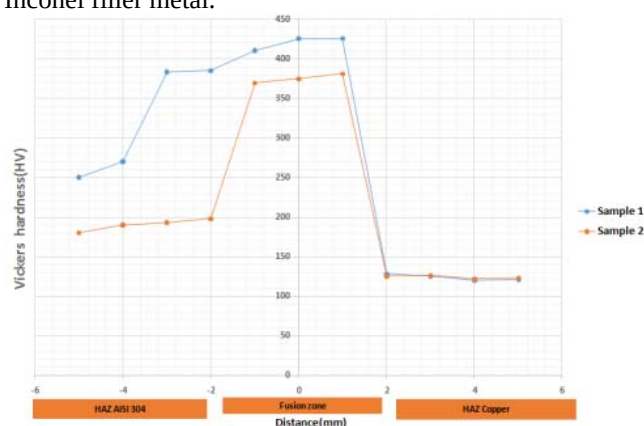


Fig. 5 Microhardness profiles of the welded samples

4- Conclusions

The most important achievements of this research are: There is sharp interface as well as integrated coarse grain near the interface of copper and weld metal in both filler metals representing partial melting of copper during welding due to its high thermal conductivity.

The presence of solidification crack in the weld metal obtained from Inconel 625 filler metal was seen due to the high cooling rate in copper and thermal stresses in the weld zone, while there was no solidification crack in the weld metal obtained from welding with 309L filler metal. Welded samples with Inconel 625 filler metal fractured in copper and Weld metal Interface, while the welded samples with 309L filler metal fractured in copper's HAZ area. Joining with 309L steel filler metal showed better mechanical properties compared to Inconel 625 filler metal.

The maximum amount of hardness in the weld metal for both samples observed due to the fine grain microstructures. The weld metal of Inconel 625 also showed higher hardness than 309L weld metal.

Dissimilar Joint Properties of Cu to 304 Stainless Steel by GTAW Process

Omid Tavakkoli Dehaghi¹

Mahdi Rafiei²

1- Introduction

Joining of dissimilar metals to each other is common in various industries to achieve different properties of these metals in a compound. Different parameters affect the weldability of dissimilar metals, such as atomic radius, crystal structure and solubility of metals in the molten and solid state. The addition of alloying elements in the molten pool usually results in the formation of different intermetallic phases. Many of these intermetallic phases have hard and brittle structures which significantly affect the mechanical properties and flexibility of the joints. Stainless steels have less electrical and thermal conductivity compared to copper and its alloys. When these steels are used at high temperatures, their low thermal conductivity leads to low heat transfer. Joining these steels to copper and its alloys enhances their thermal conductivity. In this case, the formation of harmful phases such as sigma phase at high temperature applications is avoided. However, the high thermal conductivity of copper has restricted their welding operation. In other words, high thermal conductivity of copper decreases welding heat area and delays reaching the melting point. One of the most important issues in dissimilar welding is choosing a suitable filler metal to achieve good binding properties. In this study, the microstructure and properties of a dissimilar joint of pure copper to 304 stainless steel using GTAW welding process have been reviewed and the effects of two types of filler metals on binding properties were studied.

2- Experimental

In this study, 304 stainless steel and pure copper were used as base metals and two different filler metals ERNiCrMo3 and 309 stainless steel were used. Table 1 shows the chemical composition of the base and filler metals. The welded samples for both base metals were prepared as sheets with unilateral forked connection, an bevel angle of 60 °.

Table 1 Chemical composition of base and filler metals (Wt.%)

Fe	Cu	Mo	Ni	Cr	S	P	Si	Mn	C	Weight percent alloy
Bal.	0.7	0.3	8.23	19.55	0.005	0.016	0.48	1.7	0.04	AISI304
≤0.002	≥99.99	-	≤0.002	-	≤0.002	≤0.001	-	-	-	Cu
Bal.	0.5	0.75	13.5	23	0.03	0.03	0.6	2.2	0.03	ER309L
0.3	0.2	9	65	22	0.005	0.005	0.1	0.02	0.015	ERNiCrMo3

An intermediate layer was used as buttering on the

surface of copper as indicated in Fig. 1 (a) and (b).

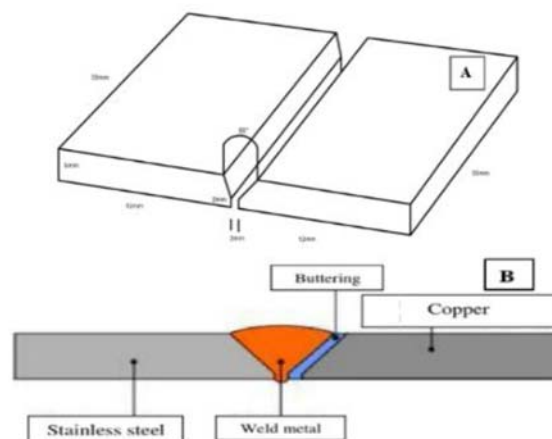


Fig. 1 Connecting plan of 304 stainless steel and commercially pure copper and placement plan of lining layer on the copper surface

Welding parameters and coding of two used filler metals are shown in Tables 2 and 3, respectively.

Table 2 GTAW welding parameters of 304 stainless steel and commercially pure copper

Parameter	Value
Welding current/(DCEN),A	200
Shielding gas	Argon
Gas flow/(L·min-1)	12
Welding pass	3
Plate thickness/mm	5
PREHEAT TEMPERAT/ °C	255
VOLTAGE/V	27
Filler diameter/mm	2.5
Tungsten electrode	W-2%TUNGSTEN
Nozzle diameter/mm	8
ELECTRODETYPE	ER309L,ERNiCrMo3,ERCu

Table 3 The codes of welded samples

Sample Code	Filler metal
ErNiCrMo3	1
Er309L	2

3- Results and Discussion

3-1- Microstructural Study

Fig. 2 shows the microstructure of sample No. 1. As shown in Fig. 2 (a), there are a number of holes in the HAZ of the copper base metal which is attributed to the high cooling rate due to high thermal conductivity of copper and also entrapment of the shielding gas in the weld metal. According to Fig. 2 (b), 304 stainless steel base metal has an austenitic matrix with some ferrite. In Fig. 2 (c) very fine coaxial austenitic dendrites are also observed which create an under-grain austenitic structure in the weld metal. Also, there were obvious solidification cracks due

¹ M.Sc. Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, 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.rafiel@pmt.iaun.ac.ir

the majority of β -precipitates and eutectic β -phases (0b). The Al_3Mn_5 precipitates were not removed by this homogenization treatment. The average grain size of the as-cast and homogenized alloy was measured to be about $(1300 \pm 200) \mu m$ and $(758 \pm 150) \mu m$ respectively.

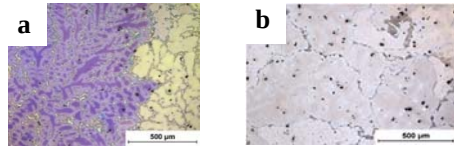


Fig. 2 Typical microstructure of (a) the as-cast and (b) homogenized AZ91 alloy

After the first ECAP pass at $350^\circ C$, a bimodal microstructure including the initial coarse grains surrounded by new fine grains can be found that resulted in formation of a necklace type structure (0a). This structure implies the occurrence of dynamic recrystallization (DRX) after the first ECAP pass.

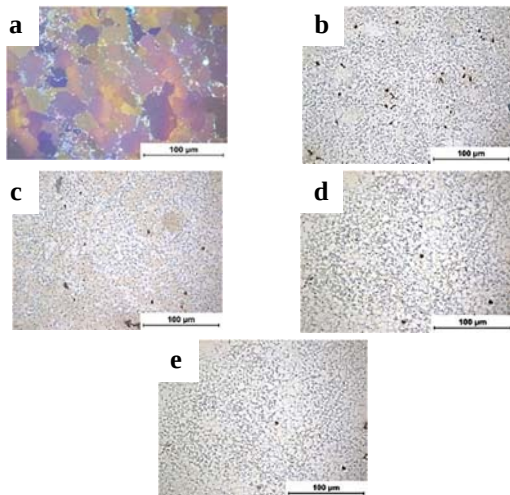


Fig. 3 Typical microstructures of the AZ91 alloy ECAPed at $290^\circ C$ using route Bc after (a) one, (b) two, (c) four, (d) six and (e) eight passes

As can be observed in 0, β -precipitates appeared after the first ECAP pass in. These second phase precipitates are mainly located near the original grain boundaries and around the new grains. The presence of this spherical precipitates can be attributed to fracturing the retained large eutectic phases as well as the dynamic precipitation during the ECAP. Imposing the high strains on the material during passing in the shear zone results in dynamic precipitation in a short time. In fact, the grain boundaries act as the preferential sites for the nucleation of precipitates. Nevertheless, the high density of dislocations and defects formed during ECAP can also promote precipitating.

A significant level of grain refinement ($(18 \pm 3.5) \mu m$) has been achieved only by one ECAP pass at $350^\circ C$.

0b-e shows the typical microstructure of the AZ91 alloy after ECAP at $290^\circ C$ from 2 to 8 passes using route Bc. As can be seen, increasing the strain level results in higher grain refinement and a homogeneous recrystallized structure. The average grain size was decreased to $(5.5 \pm 0.9) \mu m$ and the necklace structure became wider after two passes. However, the original grains still exist in the microstructure. An almost fully recrystallized structure with equiaxed grains can be

observed after six ECAP passes. Further ECAP up to eight passes resulted in a homogeneous and completely fine equiaxed grain microstructure with an average grain size of $(5.0 \pm 0.2) \mu m$. Similarly, the volume fraction of precipitates was increased by rising the strain level. An increase in ECAP passes increased the shear strain leading fracturing the large β particles into smaller ones. In addition, since recrystallization and precipitation take place simultaneously, dynamic precipitation is promoted with the formation of new grain boundaries and a high density of dislocations.

A process similar to particle stimulated nucleation of recrystallization (PSN) can occur during the deformation in the presence of larger precipitates ($>1 \mu m$). The accumulation of dislocations around the precipitates results in forming the deformation zones which act as the preferred sites for nucleation of recrystallized grains. The smaller precipitates ($<1 \mu m$) can also retard the grain growth by pinning the new grain boundaries and provide more grain refinement.

To evaluate the correlation between the mechanical properties and microstructure of the ECAPed AZ91 alloy, all samples were subjected to tensile tests at room temperature. According to the results, the ECAP processing at $290^\circ C$ led to a remarkable improvement in strength and ductility of the alloy. As the strain is increased, the ultimate strength, yield strength and elongation to failure were enhanced. After eight passes, the ultimate strength (284 MPa) was about twofold the cast sample (147 MPa) and elongation to failure was significantly increased from 2.5% (cast condition) to 11.3% (8 passes). Increasing the yield strength with decreasing the grain size is in agreement with the Hall-Petch relation.

Ductility enhancement is attributed to decreasing the grain size and increasing the homogeneity of the structure with the pass number. Due to the occurrence of β -precipitations, in addition to grain boundary and dislocation strengthening, precipitation strengthening is also the main reason of increasing the ultimate strength in the AZ91 alloy.

4- Conclusions

In this study, applying a two-step ECAP processing resulted in a significant grain refinement from $758 \mu m$ in to $5 \mu m$ after eight passes. It can be concluded that the grain refinement is due to simultaneously DRX and dynamic precipitation phenomena. DRX mainly occurs near the precipitates with PSN mechanism. The smaller precipitates with pinning the new grain boundaries can also retard the grain growth and provide more grain refinement. The ECAP processing led to an improvement in both elongation and strength of the alloy. The significant grain refinement, a homogenous structure and the presence of the precipitates are the main reasons for ductility and strength enhancement.

Study of Dynamic Precipitation during Severe Plastic Deformation of As-cast AZ91 Alloy and Its Influence on Microstructure and Mechanical Properties

S. Khani¹ M. T. Salehi² H. R. Samim³ M. R. Aboutalebi⁴

1- Introduction

Magnesium and its alloys as light metals with a high specific strength have attracted much attention in various industries. However, the poor workability of these alloys due to insufficient independent slip systems at room temperature limits their usage. Severe plastic deformation (SPD) techniques are widely used to produce the fine grain structures and to improve the workability and mechanical properties of the material. ECAP as the most frequently used SPD technique is able to impose a high shear strain to the material without any change in the cross-sectional area. As the ECAP of Mg alloys at low temperatures usually leads to the formation of deep cracks, the process is carried out at elevated temperatures. Increasing the die angle, reducing the pressing speed, conducting the process at high temperatures, applying a back pressure and performing a preliminary step prior to ECAP are the main attempts used to improve the workability of magnesium alloys in ECAP process.

In the case of AZ91 alloy, the presence of the $Mg_{17}Al_{12}$ (β) precipitates in the microstructure can strongly affect the microstructure evolution, grain refinement mechanism and mechanical properties. It has been reported that during ECAP of AZ91, grain refinement and precipitation can take place simultaneously. Yuan et al. confirmed the presence of these precipitates after ECAP as well. They indicated that a subsequent aging treatment with formation of higher volume fraction of fine precipitates could improve the material properties. It was also reported a change in both grain size and precipitates morphology. In addition to the grain refinement, precipitation hardening can be another mechanism for strengthening of this alloy. Only few studies can be found in the literature focusing on the development of ECAP processing of cast AZ91 alloy. Since the cast AZ91 alloy used in current study contains very coarse grains with network-like precipitates in its structure, one-step ECAP of cast AZ91 alloy is not feasible. Thus, the present work has been undertaken to develop a two-step ECAP process for as-cast AZ91 to control the grain growth and achieve a fine structure without cracking. The microstructure development during ECAP of the alloy has been studied in this work. The effect of precipitation on grain refinement and final mechanical properties was also investigated.

2- Experimental

The as-cast AZ91 magnesium alloy with the chemical composition of (9.2 wt. % Al, 0.8 wt. % Zn, 0.2 wt. % Mn, 0.09 wt. % Si and 0.03 wt. % Cu) was used in this study. The cylindrical ECAP samples with the diameter of 9.9 mm and the length of 65 mm were prepared. To homogenize the dendritic microstructure of the as-cast AZ91 and remove the precipitates, all samples were heated at 420°C for 24h under protective atmosphere followed by water quenching. An ECAP die was designed and manufactured from AISI D6 tool steel as shown in 0. In order to obtain a uniform temperature within the samples, four electrical heating elements were properly inserted into the die. The temperature of the channel was measured using a K-type thermocouple. The angle between two intersecting channels (ϕ) and the outer arc of curvature (ψ) were 90° and 20°, respectively. Both channels had a circular cross section with a diameter of 10 mm. This design of the die provides an equivalent imposed strain (ϵ_{eq}) about 1 for each pass. To maximize the effect of ECAP on grain refinement and also minimize the possible cracking of the samples, the first ECAP pass for all samples was conducted at 350°C and the next passes followed at lower temperature of 290°C.



Fig. 1 The photograph of ECAP die used in present study

ECAP was conducted up to eight passes using route B_C, in which samples were rotated around the longitudinal axis by 90° clockwise after each ECAP pass. MoS₂ was used as lubricant. The constant ram speed was set to 3 mm/min. After ECAP, the samples were cut in cross sectional plane perpendicular to the pressing direction, ground and polished and then etched using an acetic-picric solution. The microstructural analysis of the samples was performed by polarized optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Tensile tests were carried out at room temperature by Zwick/Roell universal testing machine. Average grain size measurements were carried out using the intercept method.

3- Results and Discussion

0a illustrates the microstructure of the as-cast AZ91 alloy. A typical dendritic structure with the coarse grains that consists of the Mg- α matrix, $Mg_{17}Al_{12}$ - β precipitates, eutectic β -phases and Al_8Mn_5 precipitates. The homogenization of the sample resulted in dissolving

¹ Ph.D. student, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

² Associate Professor, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

³ Assistant Professor, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

⁴ Corresponding Author: Professor, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Email: mrezab@iust.ac.ir

than 90% of nickel and copper were extracted. In the second series of experiments, tartaric acid has no ability to improve the extraction or separation of these elements. Also, in the results of the third series of experiments, the effects of the combination of tartaric acid and sodium acetate on the solvent extraction, showed that the

separation of copper and nickel using 0.04 g/L of sodium acetate and 0.03 g/L of tartaric acid at time of 10 minutes and optimal pH of 5.12-5.4 was promising.

Selective Extraction of Cu from Ni by D2EHPA in Presence of Additives: Tartaric Acid and Sodium Acetate

Mehdi Irannajad¹ Hossein Kamran Haghighi²

Zeinab Nasirpour³

1- Introduction

The solvent extraction process is one of the important separation processes in hydrometallurgy. Many solvents have been used to extract metals in hydrometallurgical processes. Among them, organophosphorus extractants such as oxime and Cyanex have been used to extract nickel and copper from acid and alkaline solutions. Organophosphorus extractants (D2EHPA, Cyanex 272, and PC-88A) have been widely used for the nickel extraction. D2EHPA is a low-cost and high-performance extractant in the solvent extraction industry. This extractant extracts copper and nickel simultaneously. Therefore, for the separation of these two ions using D2EHPA from a solution containing copper and nickel ions, modifiers were used. According to research data, acetate ions have been used only to improve the extraction of copper by D2EHPA and its effect on the separation of copper from nickel has not been studied; therefore, this research is innovative in this regard. In this research, the optimum condition of the sodium acetate concentration for the maximum copper extraction was investigated. Then, the extraction of copper and nickel was studied in the presence of two different carboxylates, namely tartaric acid and sodium acetate with D2EHPA. The purpose of adding these two carboxylates was to improve the selective copper extraction against nickel. To evaluate the behavior of these additives, effective parameters such as pH, carboxylate concentration, and mixing time were investigated. Finally, the best combination of carboxylates was selected based on the copper separation from solution.

2- Experimental

The purpose of these experiments is to investigate the effects of carboxylates such as tartaric acid, sodium acetate, and their mixtures on the copper and nickel separation. In the preparation of organic and aqueous solutions, the incubator was used to mix at a specific temperature and time. In each experiment, 40 ml of an aqueous solution and 40 ml of an organic phase were mixed with a mechanical stirrer at 800 rpm for 10 minutes. Then, about 15 minutes were given to separate two phases.

3- Results and Discussion

The results showed that the extraction of both metals i.e. in the presence of sodium acetate was fast and carried out at 10 minutes, as the extraction efficiency reached 90%. Thus, for subsequent experiments, the mixing time was selected to be 10 minutes. According to the results, under a concentration of 20% D2EHPA, mixing time of 10 minutes, copper and nickel concentrations equal to 500 mg / L, and the concentration of sodium acetate of 5 g/L to 93% of nickel and 99.6% of copper were extracted. It was also observed that the increase of sodium acetate in the solution increases the extraction efficiency of both copper and nickel, considerably. In the absence of sodium acetate, the extraction rate is low, but by adding 5 g/L of sodium acetate, the extraction percentage increases. According to the results, using sodium acetate of 5 g/L, the optimum pH range of 6.5-5.5 for the maximum extraction of copper was obtained. The purpose of this study is to maximize the copper extraction and separate it from nickel. Although this aim was obtained at lower pHs, the nickel was extracted about 70%, which was high. Moreover, in the presence of tartaric acid, the percentage of copper extraction and nickel increased and reached almost a level. This result shows that tartaric acid does not have an influence on the separation of copper from nickel. The effect of D2EHPA concentration on the percentage of copper and nickel extraction in the presence of tartaric acid showed no significant separation between nickel and copper in various concentrations of D2EHPA. The results of the mixing of tartaric acid and sodium acetate show the selective extraction of copper. By adding 0.04 grams of sodium acetate and 0.03 grams of tartaric acid in one liter, the best separation of copper from nickel was observed.

4- Conclusions

In this study, the effect of D2EHPA as an extractant and carboxylates as additives was investigated on copper and nickel extractions. With the use of 20% D2EHPA, at the initial pH of 5.12, and O:A ratio of 1, the extraction of copper and nickel with a concentration of 0.5 g/L was possible. Carboxylates were used to improve the extraction and separation of these elements using D2EHPA. In the first series of experiments, the effect of sodium acetate was studied with regard to the high extraction of copper (not selective). The results showed that sodium acetate greatly increased the extraction of both metals. In this case, using sodium acetate of 5 g/L, time of 10 min, and an optimal pH range of 5 to 6, more

¹ Corresponding Author: Associate Professor, Department of Mining and Metallurgy, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Email: iranajad@aut.ac.ir

² Ph.d Student, Department of Mining and Metallurgy, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

³ M. S.c Student, Department of Mining and Metallurgy, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

CONTENTS

Selective Extraction of Copper from Nickel Tartaric by D2EHPA in the Presence of Acid and Sodium Acetate Additives	M. Irannajad - H. Kamran Haghighi Zeinab Nasirpour	1
Study of Dynamic Precipitation during Severe Plastic Deformation of Cast AZ91 Alloy and Its Influence on Microstructure and Mechanical Properties	S. Khani - M. T. Salehi – H. R. Samim - M. R. Aboutalebi	9
Dissimilar Joint Properties of Cu to 304 Stainless Steel by GTAW Process	O. Tavakkoli Dehaghi - M. Rafiei	21
Investigation of Oxidation Properties of YSZ with Al₂O₃/YAG Composite Thermal Barrier Coating	E. Kheradmand - H. Sarpoolaky S. Rastegari	31
Zinc Recovery from Electric Arc Furnace Dust Using Carbon and Ferrosilicon	S. M. Moosavi Nezhad - A. Zabett	44
Fabrication of Fe/TiC Surface Composite on Carbon Steel Using SMAW Process	E. Mollaie Nejad – M. Fazel Najafabadi E. Karamian	57
Effect of Carbon Nanotubes on Thermal Properties and Crystallization Kinetics of High Density Polyethylene	S.Moazen - S.Sahebian	67
The Study of Electromagnetic Interference Shielding of Carbon Nanotube/ Epoxy Nanocomposite Reinforced by Finemet Amorphous Alloy	S. Jamali - S. Sahebian Saghi M. Haddad Sabzevar	79
Characterization of Apatite Glass-Ceramic Coatings on Ti-6Al-4V Substrate by Sol-Gel Method for Medical Application	S. Shoorvazi - A. R. Kiani-Rashid S. Mollazadeh beidokhti - Abbas Yousefi	91
Determining the Optimal Amount of Oxide Flux in A-TIG Welding of HSLA-100 Steel	N. Abdali - A. R. Ebrahimi	103
The Effect of Number and Width of Baffles on Mixing Time in Copper Solvent Extraction Dynamic Mixers: CFD Simulation and Direct Photography	S. Parvizi - E. Keshavarz Alamdari S. S. Razavi	113
Friction Stir Welding of 430 Ferritic Stainless Steel	S. Emami - T. Saeid - R. Azari khosroshahi	119
Investigation on Synthesis and Antioxidant Properties of Calcium Hexaborid	S. m. hostini mighan - R. Naghizadeh H. R. Rezaie - N. Moradi Yardi M.Talebian	127
Compacting Pressure Effect on Densification in Super solidus Liquid Phase Sintering of	S. Ghasemi - M .Azadbeh A.Mohammdzadeh	139



**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

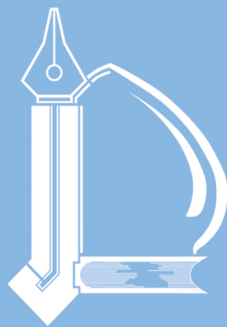
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,

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. 20

Selective Extraction of Copper from Nickel by D2EHPA in the ...	1
M. Irannajad - H. Kamran Haghighi - Zeinab Nasirpour	
Study of Dynamic Precipitation during Severe Plastic ...	9
S. Khani - M. T. Salehi – H. R. Samim - M. R. Aboutalebi	
Dissimilar Joint Properties of Cu to 304 Stainless Steel by ...	21
O. Tavakkoli Dehaghi - M. Rafiei	
Investigation of Oxidation Properties of YSZ with ...	31
E. Kheradmand - H. Sarpoolaky- S. Rastegari	
Zinc Recovery from Electric Arc Furnace Dust Using Carbon...	44
S. M. Moosavi Nezhad - A. Zabett	
Fabrication of Fe/TiC Surface Composite on Carbon Steel ...	57
E. Mollaie Nejad - M. Fazel Najafabadi - E. Karamian	
Effect of Carbon Nanotubes on Thermal Properties and ...	67
S.Moazen - S.Sahebian	
The Study of Electromagnetic Interference Shielding of...	79
S. Jamali - S. Sahebian Saghi- M. Haddad Sabzevar	
Characterization of Apatite Glass-Ceramic Coatings on ...	91
S. Shoorvazi - A. R. Kiani-Rashid S. Mollazadeh beidokhti - Abbas Yousefi	
Determining the Optimal Amount of Oxide Flux in A-TIG ...	103
N. Abdali - A. R. Ebrahimi	
The Effect of Number and Width of Baffles on Mixing Time ...	113
S. Parvizi - E. Keshavarz Alamdari - S. S. Razavi	
Friction Stir Welding of 430 Ferritic Stainless Steel	119
S. Emami - T. Saeid - R. Azari khosroshahi	
Investigation on Synthesis and Antioxidant Properties of ...	127
S. m. hostini mighan - R. Naghizadeh H. R. Rezaie - N. Moradi Yardi - M.Talebian	
Compacting Pressure Effect on Densification in Super...	139
S. Ghasemi - M. Azadbeh - A.Mohammdzadeh	

Vol. 30, No. 2
Spring & Summer 2019