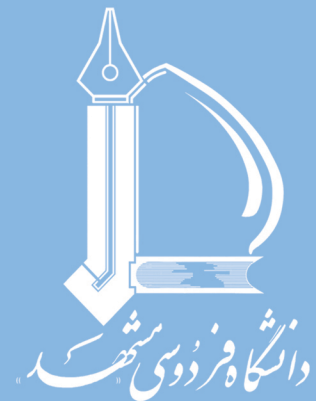




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

دوفصلنامه علمی

- ۱ ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ بر پایه $Al-Zn-Mg-Cu$ فرآوری شده ...
سید رضا دامادی - رسول آذری خسروشاهی مسعود امامی قمی
- ۱۳ اثر چگالی جریان رسوب‌دهی بر خواص پوشش‌های کامپوزیتی ...
حامد صفایی - مرتضی علیزاده - عرفان صلاحی نژاد
- ۲۷ اثر اصلاح سطح الیاف شیشه بر خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه اپوکسی
شیرین پورحسینی - سمانه صاحبیان سقی - احد ضابط
- ۳۷ بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر اکسیداسیون سرامیک دی بوراید زیر کونیوم
زهره بلک - مهدی عزیزیه - حسین کفاشان
- ۴۹ بررسی ترشوندگی و سایر خواص فیزیکی ذرات کنسانتره سنگ آهن‌های ...
مهدی علی‌زاده - محسن علی‌زاده
- ۶۳ مقایسه درصد تخلخل، ریزساختار و رفتار فشاری فومهای فولادی ...
حمید سازگار - میلاد حجّتی - محمدرضا اکبری
- ۷۷ بررسی اثر کار گرم و آنیل انحلالی بر ریزساختار و خواص مکانیکی ...
مهدی سمیعی زعفرندی - سید مهدی عباسی مریم مرکباتی - حسن بدری
- ۸۹ بررسی ریزساختاری و خواص مکانیکی اتصالات حاصل از جوشکاری ...
بهروز رحمتیان - سید احسان میرصالحی - کامران دهقانی
- ۱۰۱ شبیه‌سازی اختلاط ذرات جامد در راکتور همزن دار نیمه‌صنعتی لیچینگ
بابک حضرتی عظیم - مهدی مزمل - نیما صادقی
- ۱۱۱ بررسی پارامترهای مؤثر بر انتقال منگنز به محلول الکترولیت مس
الیاس کریمی - محمود اسکندری نسب
- ۱۲۱ بررسی روند تبلور ترکیبات آلومیناسیلیکاتی در سیستم $SiO_2-Al_2O_3$
مانده نوری‌ها - سارا شوروی - سحر ملازاده بیدختی - علیرضا کیانی رشید
- ۱۳۵ ارزیابی حرارت ورودی بر تحولات ریزساختاری و خواص مکانیکی اتصال ...
محمد علیپور بهزادی - خلیل رنجبر رضا دهملایی



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

سر دبیر: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: 148423

هیئت تحریریه:

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

مسئول دفتر نشریه: تکتک هوشمند

ویراستار متن: دکتر یوسف بینا

ویرایش و صفحه آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتک هوشمند

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

نشانی: مشهد - دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده مهندسی - دفتر نشریه - صندوق پستی: 91775-1111

تلفن: 38806024 پست الکترونیکی: ejour@um.ac.ir وب سایت: <http://jmme.um.ac.ir>

فهرست مطالب

1	سید رضا دامادی - رسول آذری خسروشاهی - مسعود امامی قمی	ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ بر پایه $Al-Zn-Mg-Cu$ فرآوری شده در حالت نیمه جامد توسط روش مارپیچ دوقلو
13	حامد صفایی - مرتضی علیزاده عرفان صلاحی نژاد	اثر چگالی جریان رسوب دهی بر خواص پوشش های کامپوزیتی $Ni-Cu/Al_2O_3$
27	شیرین پورحسینی - سمانه صاحبیان سفی احد ضابط	اثر اصلاح سطح الیاف شیشه بر خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه اپوکسی
37	زهره بلک - مهدی عزیزیه - حسین کفاشان	بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر اکسیداسیون سرامیک دی بوراید زیرکونیوم
49	مهدی علی زاده - محسن علی زاده	بررسی ترشوندگی و سایر خواص فیزیکی ذرات کنسانتره سنگ آهن های مصرفی در واحد گندله سازی شرکت فولاد مبارکه
63	حمید سازگاران - میلاد حجّتی محمدرضا اکبری	مقایسه درصد تخلخل، ریزساختار و رفتار فشاری فوم های فولادی حاوی 2 درصد وزنی مس و 2 درصد وزنی فسفر
77	مهدی سمیعی زفرقندی - سید مهدی عباسی مریم مرکباتی - حسن بدری	بررسی اثر کار گرم و آنیل انحلالی بر ریزساختار و خواص مکانیکی سوپر آلیاژ Haynes 188
89	بهروز رحمتیان - سید احسان میر صالحی کامران دهقانی	بررسی ریزساختاری و خواص مکانیکی اتصالات حاصل از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه آلیاژ آلومینیوم 5083
101	بابک حضرتی عظیم - مهدی مزمل نیما صادقی	شبیه سازی اختلاط ذرات جامد در راکتور همزن دار نیمه صنعتی لیچینگ
111	الیاس کریمی - محمود اسکندری نسب	بررسی پارامترهای مؤثر بر انتقال منگنز به محلول الکترولیت مس
121	مائده نوری ها - سارا شوروزی - سحر ملازاده بیدختی - علیرضا کیانی رشید	بررسی روند تبلور ترکیبات آلومیناسیلیکاتی در سیستم $SiO_2-Al_2O_3$
135	محمد علیپور بهزادی خلیل رنجبر رضا دهملایی	ارزیابی حرارت ورودی بر تحولات ریزساختاری و خواص مکانیکی اتصال آلیاژ آلومینیم 7020-T6 در جوشکاری TIG

ریز ساختار و خواص مکانیکی آلیاژ بر پایه Al-Zn-Mg-Cu فرآوری شده در حالت نیمه جامد توسط روش مارپیچ دوقلو*

سید رضا دامادی^(۱) رسول آذری خسروشاهی^(۲) مسعود امامی قمی^(۳)

چکیده

در پژوهش حاضر یک آلیاژ فوق مستحکم آلومینیم بر پایه Al-Zn-Mg-Cu توسط فناوری جدید مارپیچ دوقلو در سرعت‌های دورانی مختلف با کسر جامدهای متفاوت در زمان فرآیندی ثابت اکستروژن شد. به کمک منحنی‌های ترمودینامیکی ترکیب شیمیایی Al-14Zn-9Mg-5.2Cu و بازه دمایی ۴۷۰ الی ۴۹۸°C برای رئواکستروژن تعیین گردید. مطالعات ریز ساختاری توسط میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی گسیل میدانی صورت پذیرفته است. ریز ساختار بهینه در دمای ۴۷۴°C و سرعت دورانی ۴۵۰ دور بر دقیقه برای مارپیچ‌ها به دست آمد. به وسیله این فناوری نوین، اندازه دانه متوسط به ۱۶ میکرومتر و کرویت به ۰/۸۹ رسید. در این شرایط فرآوری، استحکام تسلیم، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول به ترتیب ۶۲۱، ۶۸۰ مگاپاسکال و ۱۰/۱٪ به دست آمدند.

واژه‌های کلیدی نیمه جامد، آلیاژ فوق مستحکم، مارپیچ دوقلو، ترمودینامیک.

Microstructure and Mechanical Properties of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy Processed in Semi-Solid State by Means of Twin Screw

S. R. Damadi R. Azari Khosroshahi M. Emamy

Abstract

In this study a super high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloy was rheo-extruded by a co-rotating twin-screw extruder with different solid fractions and rotation speeds. Nominal composition of Al-14Zn-9Mg-5.2Cu and process temperature interval was thermodynamically determined. FESEM and optical microscopes were used to investigate micro structural features. Optimized combination of strength and ductility was obtained at 0.6 solid fraction and 450 rpm for screws. The mechanical properties of the rheo-extruded samples at these conditions were: UTS of 682, 621MPa 0.2% proof stress and 10% elongation.

Key words Twin-screw extruder, Semi-solid, Thermodynamic, Rheo-extrusion, Super high-strength aluminum alloy.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۳/۳۰ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۸/۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته دکتری گروه مهندسی مواد دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

Email: rakhosroshahi@gmail.com

(۲) نویسنده مسئول، استاد دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

(۳) استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تهران

مقدمه

در دهه اخیر مطالعات بسیاری بر روی آلیاژهای فوق مستحکم سری ۷۰۰۰ آلومینیم انجام شده است. محدودیت‌های بسیاری برای اکستروژن این آلیاژها در حال حاضر وجود دارد. فرایند اکستروژن معمول شامل مراحل پیچیده، پرهزینه و پرمصرف آماده‌سازی بیلت یا میل‌گردها، پیش‌گرمایش و اکستروژن است؛ به‌علاوه، عیوبی مانند عیوب سطحی و پوسته‌شدن در این فرآیندها به وجود می‌آید [1]. اخیراً، روش‌های نیمه جامد به‌عنوان جایگزین مناسبی برای فرآیندهای شکل‌دهی این آلیاژها مورد بررسی قرار گرفته‌اند [2,3]. فرآوری فلزات در حالت نیمه جامد از سال ۱۹۷۱ به‌عنوان یکی از زمینه‌های اصلی برای ایجاد ریزساختار ریز، کروی و یکنواخت شناخته شده است [4-9].

روش‌های «رئو» یکی از گروه‌های اصلی فرآیندهای نیمه جامد است که مذاب فلز تا دمای مورد نظر سرد شده و در آن دما نگه داشته می‌شود به‌طوری‌که در این زمان، تحت برش نیز قرار می‌گیرد. فن و همکارانش [10,11] روشی نوین برای اکستروژن در حالت نیمه جامد با نام ماریپچ دوقلو ابداع نمودند که نرخ برش بسیار بالا و تلاطم از ویژگی‌های جریان سیال در این روش است. این روش جدید دارای مزایایی از قبیل مصرف انرژی بسیار پایین، سیالیت بالای آلیاژ در حالت نیمه جامد و پایین بودن میزان اصطکاک بین قالب و محصول است. به کمک این فناوری می‌توان ریزساختار ریز، کروی و همگن را به‌طور مستقیم از مذاب اولیه به دست آورد.

در این روش، مذاب آلیاژ در داخل محفظه دستگاه در یک دمای ثابت توسط دو ماریپچ کاملاً درگیر با یکدیگر تحت برش قرار می‌گیرد. در چند ثانیه، مذاب ورودی تبدیل به یک مخلوط نیمه جامد شده و بین دو ماریپچ و محفظه دستگاه برش می‌خورد. در این فناوری دمای کاری، سرعت دورانی و زمان برش به‌عنوان سه پارامتر فرآیندی می‌توانند بر خواص محصول نهایی اثرگذار باشند [11].

افزایش سرعت دورانی ماریپچ‌ها باعث افزایش نرخ کرنش برشی، γ ، مطابق رابطه ذیل می‌شود [11]:

$$\gamma = \pi N \left(\frac{D}{G} - 2 \right) \quad (1)$$

N سرعت دورانی، D قطر بیرونی ماریپچ‌ها و G فاصله مابین ماریپچ و بدنه داخلی محفظه دستگاه است. همچنین قابلیت شکل‌پذیری در حالت نیمه جامد و خواص نهایی آلیاژ به‌شدت وابسته به چند پارامتر ترمودینامیکی است. محققین [12,13] حساسیت دمایی کسر جامد (T.S) (Temperature sensitivity of solid) به‌عنوان مهم‌ترین پارامتر ترمودینامیکی اثرگذار بر فرآوری آلیاژ در حالت نیمه جامد معرفی کرده‌اند. این پارامتر تابع ترکیب شیمیایی و دما بوده و به‌صورت $-df_s/dT$ قابل تعریف است. به‌منظور افزایش قابلیت فرآوری یک آلیاژ در حالت نیمه جامد باید میزان T.S. در آن آلیاژ کمترین مقدار باشد؛ زیرا در این صورت با نوسانات جزئی دما در حین فرآیند کسر جامد به مقدار بسیار جزئی تغییر پیدا خواهد کرد.

لیو و همکارانش [14] مقدار عددی $0.15/K^{-1}$ را به‌عنوان مقدار بهینه برای فرآوری در حالت نیمه جامد توسط دستگاه ماریپچ دوقلو پیشنهاد دادند. اساساً تعیین مقادیر مرزی برای پارامترهای ترمودینامیکی، مستقل از نوع آلیاژ بوده و بیشتر تابع دقت کنترل دمایی در فرآیند است. همچنین تحقیقات صورت گرفته نشان داده است که برای فرآیند رئواکستروژن کسر جامد $0.5-0.7$ مناسب‌ترین بازه است به‌طوری‌که میزان T.S. آلیاژ باید در این بازه از کسر جامد اندازه‌گیری گردد [10].

کاماچو و همکارانش [15] قابلیت فرآوری نیمه جامد چند آلیاژ تجاری گروه ۷۰۰۰ آلومینیم را با قابلیت چند آلیاژ توسعه داده شده به‌صورت تئوری مقایسه نمودند. نتایج این تحقیقات نشان داده است که نسبت $Zn/(Mg+Cu)$ و مجموع $Zn+Mg+Cu$ اثر قابل توجهی بر روی قابلیت فرآوری در حالت نیمه جامد و فازهای تعادلی دارند.

در پژوهش حاضر، یک آلیاژ فوق مستحکم سری ۷۰۰۰ آلومینیم با قابلیت فرآوری بالا به‌منظور اکستروژن توسط دستگاه ماریپچ دوقلو طراحی شده و به‌منظور تعیین بازه دمایی دقیق فرآیند، یک پارامتر ترمودینامیکی جدید معرفی شده است. همچنین اثر سرعت دورانی و دمای فرآیند به‌عنوان پارامترهای فرآیندی بر ریزساختار، رفتار انجمادی مخلوط نیمه جامد و خواص مکانیکی محصولات رئو اکستروژن شده به تفصیل مورد مطالعه قرار گرفتند.

مواد و روش تحقیق

ذوب اولیه از شمش های خالص تجاری آلومینیم، روی، منیزیم و مس در یک بوتله گرافیتی توسط یک کوره مقاومتی تحت حفاظت گاز آرگون تهیه شد. ترکیب شیمیایی مذاب (Al-14Zn-9Mg-5.2Cu wt.%) توسط ارزیابی های ترمودینامیکی انتخاب گردید که در ادامه به تفصیل توضیح داده خواهد شد. تمام ذوب ها در فوق ذوب 500°C به مدت ۱ ساعت برای همگن شدن مذاب نگه داشته شد. به دلیل نبود پایگاه داده این رده آلیاژها در دستگاه های آنالیز کوانتومتری، ترکیب شیمیایی آلیاژ تهیه شده به کمک روش طیفسنجی جذب اتمی با دستگاه shimadzu در شرکت خالص سازان روی زنجان انجام پذیرفت. ترکیب شیمیایی به دست آمده در جدول (۲) آورده شده است.

جدول (۲) ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد مطالعه

عنصر	Zn	Mg	Cu	Al
درصد وزنی	۱۴/۳	۸/۹	۵/۲	باقیمانده

سپس مذاب آلیاژ در داخل تغذیه کننده تعبیه شده در بالای دستگاه ماریچ دوقلو ریخته می شود. شکل (۱-الف و ب) تصاویر شماتیک اکسترو در ماریچ دوقلو و شکل (ج) ابعاد داخلی محفظه دستگاه را نشان می دهد. مذاب توسط تغذیه کننده وارد محفظه دستگاه شده و در عرض چند ثانیه به مخلوط نیمه جامد با درصد جامد مشخص تبدیل می شود. به کمک سیستم گرمایش و سرمایش موازی نصب شده در اطراف محفظه فرایند، دقت کنترل دمایی دستگاه در حدود $\pm 1.2\text{ mm}$ در ۵ منطقه از دستگاه به سیستم کنترل مرکزی انتقال داده می شود. محل قرارگیری ترموکوپل ها طوری طراحی شده است که در داخل بدنه اصلی دستگاه قرار گرفته و با محفظه اصلی فرایند ۱۰ میلی متر فاصله داشته باشد. همان طور که در شکل (۱-ب) دیده می شود دستگاه دارای ۴ منطقه حرارتی و یک حوضچه تغذیه کننده است که برای هرکدام از این نواحی یک ترموکوپل در نظر گرفته شده است. کلیه فرمان های گرمایش، سرمایش و حرکت ماریچ ها توسط سیستم الکترونیکی مرکزی داده می شود.

مخلوط نیمه جامد آلیاژ توسط دو عدد ماریچ هم جهت که با فاصله ۰/۸ میلی متر نسبت به هم قرار گرفته اند، به سمت جلو رانده می شود. همچنین در اثر چرخش هم جهت این ماریچ ها مخلوط نیمه جامد با نرخ بسیار بالایی تحت برش قرار می گیرد. در نهایت مخلوط نیمه جامد برش خورده به سمت قالب فشرده شده و میلگرد نهایی اکسترو می شود. آلیاژ فرآوری شده در نهایت در آب کوئنچ شد. برای بررسی قابلیت فرآوری آلیاژ در حالت نیمه جامد سه کسر جامد ۰/۵، ۰/۵۵ و ۰/۶ در نظر گرفته شدند. زمان فرآوری برای همه نمونه ها ۲۵ ثانیه بود.

به منظور عملیات حرارتی T6 نمونه های کشش تهیه شده، در دمای 360°C به مدت ۴ ساعت آنیل محلولی شده و به دنبال آن در آب کوئنچ شدند که در نهایت به منظور پیرسختی تک مرحله ای در دمای 120°C به مدت ۲۴ ساعت نگه داشته شدند. نمونه های متالوگرافی از سطح مقطع میلگردهای اکسترو دی بریده و سمباده و پولیش زده شدند. اچ شیمیایی توسط محلول Keller انجام پذیرفت. ریز ساختار نمونه ها توسط میکروسکوپ نوری Olympus و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی Tescan مورد بررسی قرار گرفت.

اندازه دانه متوسط و میزان کرویت دانه ها توسط نرم افزار آنالیز تصویر CLEMEX بررسی شد. روابط به کار گرفته شده برای این کمیت ها در ذیل آورده شده اند:

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

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (3)$$

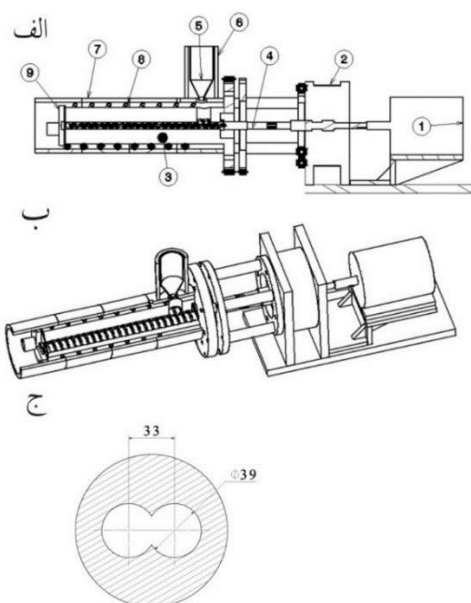
در روابط فوق، SF پارامتر شکل دانه ها است که برای دانه کروی عدد ۱ به دست می آید. d اندازه دانه، A و P به ترتیب مساحت و محیط یک دانه می باشند. برای محاسبه مقادیر فوق در هرکدام از نمونه ها، حداقل ۵۰ دانه توسط نرم افزار مورد بررسی قرار گرفت.

بسیار بالا و نرخ کرنش برشی زیاد در حین انجماد، شرایط انجماد به صورت غیر تعادلی در نظر گرفته شده و در نتیجه از رابطه غیر تعادلی شایل (Scheil) استفاده شده است [12,15,16]. در بررسی های انجام شده در گروه آلیاژی مورد مطالعه، فقط ترکیب بین فلزی $MgZn_2$ در نظر گرفته شده و از سایر ترکیبات بین فلزی که مقدار آن ها بسیار کم است صرف نظر شده است.

نتایج و بحث

تحلیل نتایج ترمودینامیکی

ترکیب شیمیایی و داده های ترمودینامیکی برای تعدادی از آلیاژهای مستحکم و فوق مستحکم Al-Zn-Mg-Cu در جدول (۱) ارائه شده است. جدول (۱) به دو گروه اصلی تقسیم شده است. گروه اول شامل سه آلیاژ با مجموع عناصر آلیاژی ثابت ۱۷/۵ درصد است که آلیاژ ۱ به عنوان یک آلیاژ فوق مستحکم توسط برخی محققین مورد مطالعه قرار گرفته است [2,3]. دیگر آلیاژها در این گروه بر اساس ثابت نگه داشتن مجموع عناصر طراحی شد. گروه دوم آلیاژی در این جدول شامل سه آلیاژ با ثابت نگه داشتن نسبت $Zn/(Mg+Cu)$ برابر با عدد ۱ طراحی شد. آلیاژ ۴ در این گروه معادل آلیاژ تجاری ۷۰۷۵ است. مطابق جدول ۱ آلیاژهای ۱ و ۶ کمترین T.S را به ترتیب در گروه های ۱ و ۲ دارا می باشند. همان طور که در بالا اشاره شد بهینه ترین کسر جامد برای رثواکستروژن ۰/۷-۰/۵ است که در نتیجه پیش بینی می شود آلیاژ ۶ مناسب ترین آلیاژ برای رثواکستروژن باشد.



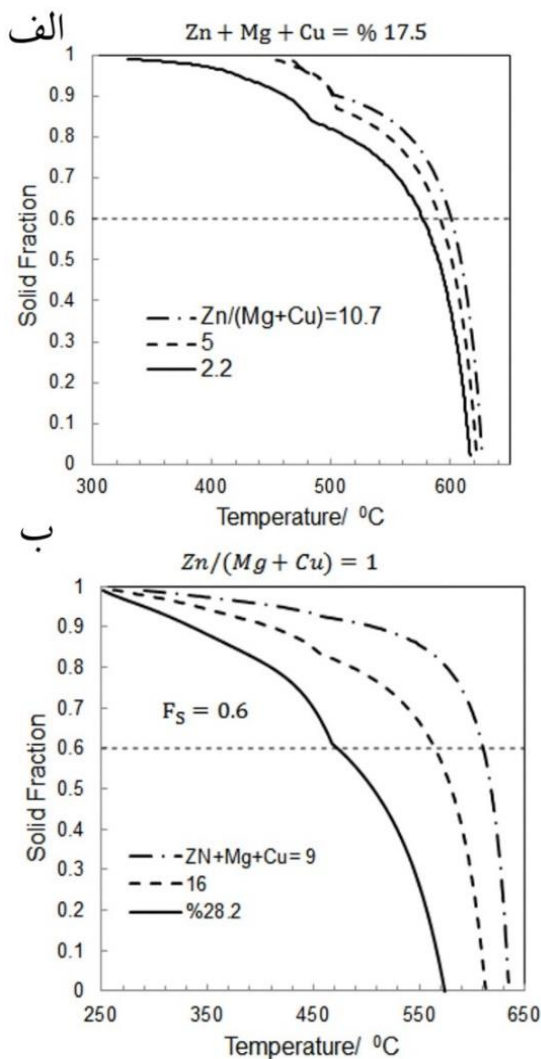
شکل (۱) تصویر شماتیکی دستگاه اکسترودر مارپیچ دوقلو، (الف) مقطع دستگاه ۱- الکتروموتور، ۲- گیربکس دوقلو کننده، ۳- محفظه دستگاه، ۴- مارپیچ ها، ۵- تغذیه کننده ذوب، ۶- هیتر تغذیه کننده، ۷- المنت های حرارتی، ۸- سیستم خنک کاری، ۹- قالب، (ب) نمایش سه بعدی برش خورده دستگاه، (ج) ابعاد داخلی محفظه دستگاه بر حسب میلی متر

آزمایش کشش توسط دستگاه INSTRON با نرخ کشش ۱ میلی متر در دقیقه با نمونه های کشش استوانه ای مطابق استاندارد ASTM B557 M-02a با طول سنجه ۲۵ میلی متر و قطر ۵ میلی متر انجام شد. برای هر مورد ۴ نمونه کشش تهیه و متوسط اعداد به عنوان نتیجه گزارش شد. آنالیز ترمودینامیکی توسط نرم افزار ترمودینامیکی Thermo- Calc AB Version 2.2.1.1 با پایگاه داده SGTE V15 Calphad- TCER انجام شد. به دلیل سرعت سرمایش

جدول (۱) ترکیب شیمیایی و اطلاعات ترمودینامیکی برای چند آلیاژ گروه Al-Zn-Mg-Cu مقادیر عناصر بر حسب درصد وزنی است

T.S@ ۰/۶	T.S @ ۰/۴	$\Delta T(۰/۵-۰/۷)$	$\Delta T(۰/۳-۰/۵)$	Zn+Mg+Cu	Zn/(Mg+Cu)	Cu	Mg	Zn	
۰/۰۰۶	۰/۰۱۴	۳۴	۱۴	۱۷/۵	۲/۲	۲/۵	۳	۱۲	۱
۰/۰۰۹	۰/۰۱۸	۲۵	۱۱	۱۷/۴	۵	۰/۹	۲	۱۴/۵	۲
۰/۰۱	۰/۰۲۵	۲۰	۱۰	۱۷/۵	۱۰/۷	۰/۵	۱	۱۶	۳
۰/۰۱۳	۰/۰۲۵	۱۹	۱۰	۹	۱/۱	۱/۴	۲/۸	۴/۸	۴
۰/۰۰۶	۰/۰۱۳	۴۰	۱۷	۱۶	۱	۳	۵	۸	۵
۰/۰۰۲	۰/۰۰۵	۴۸	۴۶	۲۸/۲	۱	۵/۲	۹	۱۴	۶

این بازه دمایی بالاتر خواهد بود. بنابراین برای بررسی قابلیت فرآوری آلیاژ، دماهای 474°C و 484°C در داخل و دمای 510°C خارج از این بازه تعیین گردیدند. اساساً انتظار می‌رود ریزساختار حاصل از رثواکستروژن در داخل این بازه دمایی ریزدانه و کروی‌تر باشد.



شکل (۲) منحنی‌های انجماد غیر تعادلی (شایل) الف) آلیاژهای ۱، ۲، ۳ که هر سه دارای 17.5% وزنی مجموع عنصر آلیاژی می‌باشند. ب) آلیاژهای ۴، ۵ و ۶ که دارای نسبت $\text{Zn}/(\text{Mg}+\text{Cu})=1$ می‌باشند

منحنی انجمادی برای شش آلیاژ آورده شده در جدول (۱) توسط نرم‌افزار ترمودینامیکی محاسبه و ترسیم شدند که در شکل‌های (۲-الف و ب) آورده شده است. در شکل (۲) منحنی انجماد غیر تعادلی شایل برای سه آلیاژ با مجموع عنصر آلیاژی 17.5% و نسبت متغیر $\text{Zn}/(\text{Mg}+\text{Cu})$ (شکل ۲-الف) و سه آلیاژ با نسبت ثابت $\text{Zn}/(\text{Mg}+\text{Cu})=1$ مجموع عنصر آلیاژی متغیر (شکل ۲-ب) نشان داده شده است. رابطه ریاضی مربوط به تئوری انجمادی شایل:

$$f_s = 1 - \left(\frac{T_s - T}{T_s - T_l} \right)^{1/(K-1)} \quad (4)$$

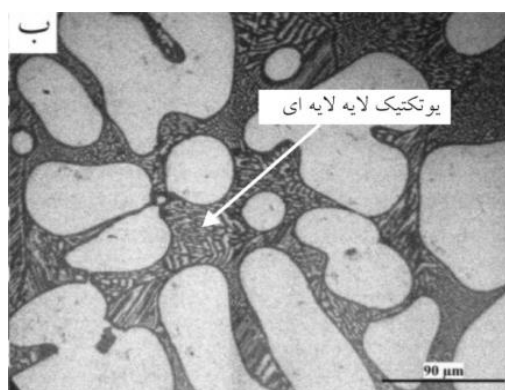
که f_s میزان کسر جامد، T_s دمای سالیدوس، T_l دمای لیکوئیدوس و k ضریب جدایش است.

با توجه به منحنی‌های موجود، در کسر جامد ثابت، زمانی که مجموع عنصر آلیاژی بیشترین مقدار خود و نسبت $\text{Zn}/(\text{Mg}+\text{Cu})$ کمترین مقدار خود را دارا می‌باشند کمترین T_s حاصل می‌گردد. بر اساس تحقیقات هان [16] دمای فرآیندی بهتر است کمی بالاتر از نقطه یوتکتیک باشد تا کمترین حساسیت دمایی حاصل گردد. با بررسی منحنی‌ها و اعداد مندرج در جدول (۱) آلیاژ ۶ به‌واسطه T_s پایین و نزدیک بودن محدوده کسر جامد $0.6 - 0.4$ به نقطه یوتکتیک به‌عنوان بهترین آلیاژ برای رثواکستروژن انتخاب و آزمایش‌های عملی بیشتر روی آن انجام پذیرفت.

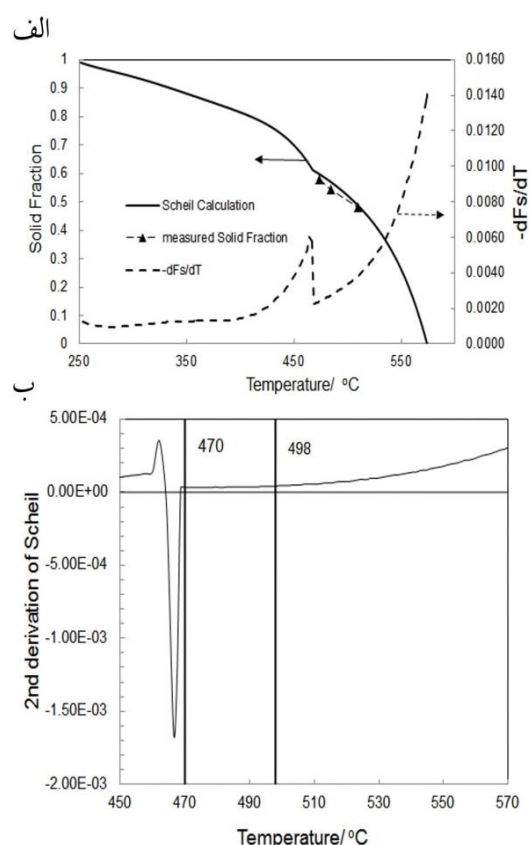
نمودار شایل و T_s (مشتق اول نمودار شایل) برای آلیاژ ۶ در شکل (۳-الف) و مشتق دوم نمودار شایل در شکل (۳-ب) نشان داده شده است. با کاهش دما تا نقطه یوتکتیک حساسیت دمایی کم شده و به حداقل مقدار خود در دمایی کمی بالاتر از یوتکتیک می‌رسد. در نقطه یوتکتیک T_s شدیداً افزایش پیدا می‌کند. سپس بعد از دمای یوتکتیک با کاهش دما دوباره میزان حساسیت دمایی تا اتمام انجماد کاهش می‌یابد. شکل (۳-ب) نشان دهنده محدوده دمایی است که T_s حداقل مقدار، رفتاری خطی و پایدار دارد.

برای تعیین کران بالای این محدوده، مقدار عددی 10^{-5} در نظر گرفته شده است. بر این اساس بازه بهینه دمایی برای اکستروژن آلیاژ ۶، $470 - 498^{\circ}\text{C}$ تعیین شد که می‌توان انتظار داشت قابلیت فرآوری در حالت نیمه جامد در

آلیاژ ۶ در سه دمای تعیین شده با سرعت های دورانی مختلفی رثو اکستروژد شد که در شکل (۵) ریزساختار حاصل با حداکثر سرعت دورانی در هر دما نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود ریز و کروی ترین ریزساختار مربوط به رثو اکستروژن در 474°C معادل ۶۰٪ جامد با سرعت دورانی ۴۵۰ دور بر دقیقه بوده (شکل ۵- الف) و برعکس نامناسب ترین ریزساختار مربوط به 510°C معادل ۵۰٪ جامد (شکل ۵- ج) است. با توجه به شکل، بالا بودن سرعت دورانی در 510°C نتوانسته ریزساختار را ریز و کروی نماید.



شکل (۴) ریزساختار آلیاژ مورد مطالعه پس از ریخته گری معمولی در قالب فلزی در دو بزرگنمایی مختلف، ریزساختار شامل دندریتهای درشت در زمینه یوتکتیکی است

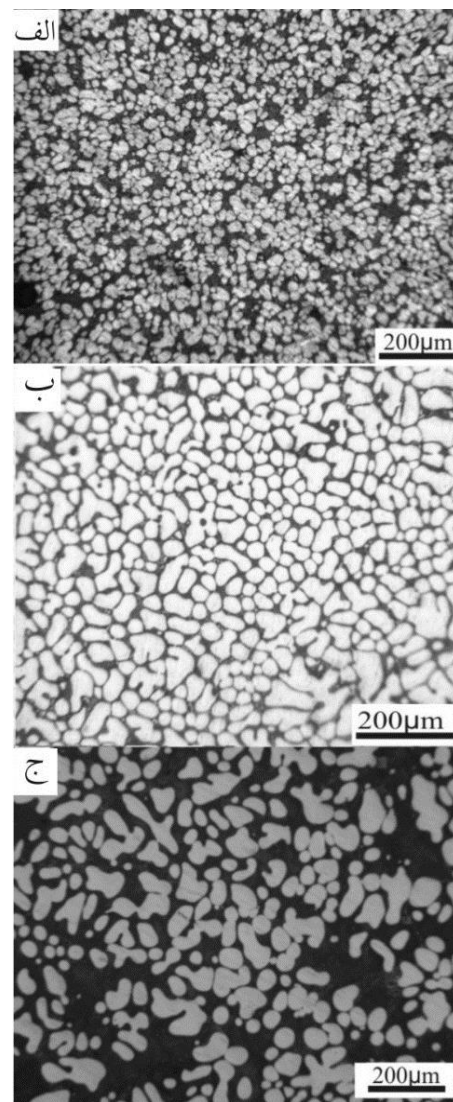
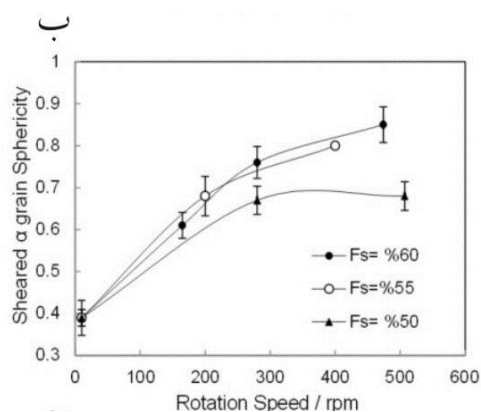
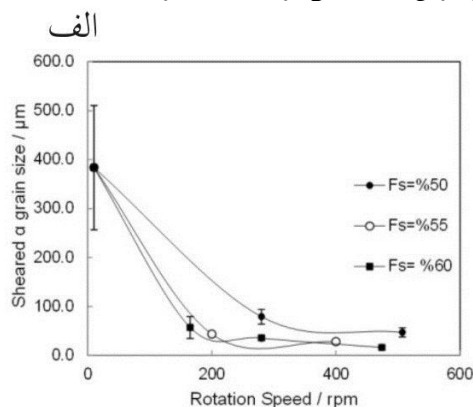


شکل (۳) الف) نمودار منحنی شایل، حساسیت کسر جامد و میزان کسر جامد اندازه گیری شده برای نمونه های رثو اکستروژد شده آلیاژ ۶ در سه دمای 474°C ، 484°C و 510°C (ب) نمودار مشتق دوم کسر جامد- دما که نشان دهنده بازه دمایی پایدار برای فرآوری در حالت نیمه جامد است

رثو- اکستروژد آلیاژ مورد مطالعه در شرایط مختلف

همان طور که در شکل (۳-الف) دیده می شود میزان کسر جامد اندازه گیری شده از نمونه های رثو اکستروژد شده در سه دمای فوق الذکر با منحنی تئوری شایل مطابقت خوبی دارد. ریزساختار حاصل از ریخته گری معمولی آلیاژ ۶ در داخل قالب فلزی در شکل (۴) نشان داده شده است. ریزساختار کاملاً دندریتی بوده و متوسط اندازه شاخه های دندریتی بالای ۳۰۰ میکرومتر است که در داخل زمینه یوتکتیکی دیده می شود. در این آلیاژها یوتکتیک متشکل از فاز آلومینیم آلفا و فاز بین فلزی $\eta \text{ MgZn}_2$ است [3].

دستگاه شده است. همان‌طور که در شکل (۶-ب) دیده می‌شود در نمونه‌های دارای ۵۵٪ و ۶۰٪ جامد با افزایش سرعت دورانی کروییت افزایش می‌یابد درحالی‌که در نمونه دارای ۵۰٪ جامد، کروییت در حدود ۰/۶۸ ثابت باقی‌مانده است. همچنین افزایش سرعت دورانی تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای بر چگالی سطحی دانه‌ها در نمونه‌های دارای ۵۵٪ و ۶۰٪ جامد داشته و در مقابل در نمونه دارای ۵۰٪ جامد همان‌طور که در شکل (۶-ج) دیده می‌شود، افزایش سرعت دورانی اثر چندانی در چگالی سطحی دانه‌ها ندارد. بر اساس نتایج دیده می‌شود که ریزساختار ریز، کروی و همگن برای آلیاژ ۶ در دماهای 474°C و 484°C به ترتیب معادل ۶۰ و ۵۵٪ جامد می‌تواند به وجود بیاید. بنابراین مطابق با پیش‌بینی ترمودینامیکی، بازه دمایی با کمترین و پایدارترین T.S مناسب‌ترین بازه دمایی برای رئوآکستروژن است.



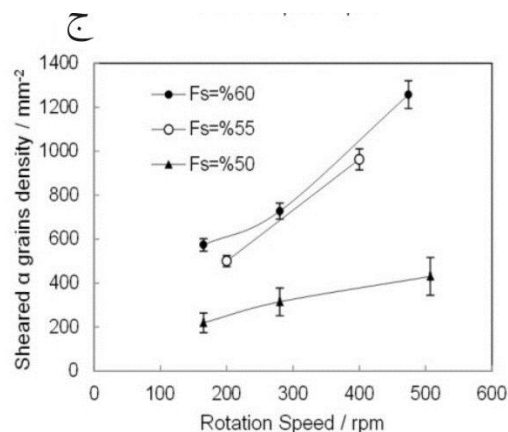
شکل (۵) ریزساختار نوری آلیاژ ۶ رئوآکستروژن شده در سه کسر جامد مختلف با بیشترین سرعت دورانی، الف) کسر جامد ۰/۶ و ۴۵۰ دور بر دقیقه، ب) کسر جامد ۰/۵۵ و ۴۵۵ دور بر دقیقه و ج) کسر جامد ۰/۵ و ۵۵۰ دور بر دقیقه

اثر پارامترهای فرآیندی بر ریزساختار

نتایج بررسی‌های ریزساختاری در شکل (۶) نشان داده شده است. با افزایش سرعت دورانی اندازه دانه ابتدا به شدت کاهش‌یافته و سپس تقریباً ثابت باقی‌مانده است که کوچک‌ترین اندازه دانه، ۱۶ میکرومتر، مربوط به نمونه دارای ۶۰٪ جامد بوده اس تشکیل (۶-الف). افزایش سرعت دورانی همچنین باعث افزایش کروییت دانه‌های منجمد شده در داخل

نتوانسته تمایل به رشد ستونی فصل مشترک را کاهش دهد. طبق مطالعات فن و همکارانش [17] افزایش سرعت دورانی باعث افزایش همگنی ترکیب شیمیایی مذاب و یکنواختی دما در مخلوط نیمه جامد می شود که باعث تشدید نرخ جوانه زنی مؤثر می گردد. همچنین ایشان اثبات کرده اند که در دماهای پایین فرایندهای رئو، نرخ جوانه زنی و رشد بسیار زیاد است که باعث کروی ماندن دانه ها می شود. بر اساس مطالعات یانگ و همکارانش [18] در فرایندهای نیمه جامد دانه های کروی در حین رشد تا یک اندازه بحرانی به صورت کروی باقی می ماند و بعد از آن فصل مشترک جامد/ مذاب ناپایدار شده و رشد ستونی آغاز می شود که باعث کاهش میزان کرویّت می گردد. بر اساس مشاهدات و بررسی ها در پژوهش حاضر مشاهده می شود که اگر T.S. در دمایی مشخص زیاد باشد اندازه شعاع بحرانی کاهش یافته و ناپایداری فصل مشترک جامد/ مذاب باعث رشد ستونی در فصل مشترک می گردد. به عبارت دیگر مشاهده این نوع رشد در فصل مشترک نشان دهنده بزرگ تر شدن اندازه دانه ها از اندازه بحرانی است که در مورد نمونه های با کسر جامد ۰/۶ و ۰/۵۵ همان طور که مشاهده می گردد، شرایط انجماد طوری است که دانه ها قبل از رسیدن به اندازه بحرانی مسیر انجمادشان به اتمام می رسد.

همان طور که دیده می شود افزایش سرعت دورانی در این نمونه تقریباً هیچ تأثیری در کاهش رشد ستونی نداشته و فصل مشترک به صورت کاملاً ناپایدار است. همچنین همان طور که نشان داده شده است، در مناطقی از فصل مشترک که رشد به صورت ستونی است مورفولوژی فاز یوکتیک تغییر پیدا کرده است. این تغییر مورفولوژی می تواند به دلیل جدایش عناصر آلیاژی به این مناطق و غنی شدن این مکان ها و همچنین تغییر توزیع دمایی در این منطقه باشد که باعث آرام سرد شدن مذاب در این مناطق شده باشد.



شکل (۶) تأثیر میزان سرعت دورانی بر روی پارامترهای ریزساختاری در سه کسر جامد متفاوت، الف) اثر سرعت دورانی بر روی اندازه دانه، ب) اثر سرعت دورانی بر روی میزان کرویّت و ج) اثر سرعت دورانی بر روی چگالی سطحی دانه ها

به منظور بررسی ارتباط بین میزان T.S. و ریزساختار انجمادی، فصل مشترک دانه های منجمد شده با مذاب باقیمانده (یوکتیک) مورد بررسی قرار گرفت.

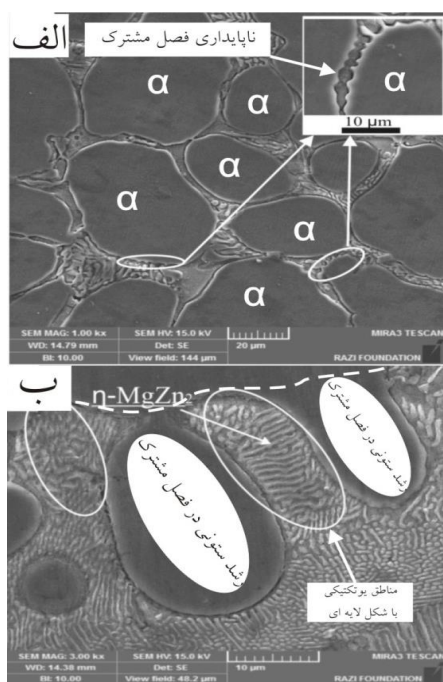
اثر حساسیت دمایی بر ناپایداری فصل مشترک جامد/مذاب

شکل (۷-الف) نشان دهنده ریزساختار نمونه رئو اکستروژ شده با ۵۵٪ جامد و سرعت دورانی ۲۰۰ دور بر دقیقه است. رشد ستونی در فصل مشترک بعضی از دانه ها باعث کاهش جزئی کرویّت شده است شکل (۷-ب). شکل (۷-ب و ج) به ترتیب نشان دهنده ریزساختار آلیاژ ۶ رئو اکستروژ شده با ۵۰٪ جامد و سرعت دورانی ۲۸۰ و ۵۵۰ دور بر دقیقه است. اتصال دانه ها و رشد ستونی دو مکانیزم برای کاهش میزان کرویّت و بزرگ شدن اندازه دانه متوسط در نمونه با ۵۰٪ جامد و سرعت دورانی پایین بوده و در مقابل در سرعت دورانی بالا اتصال دانه ها به میزان قابل ملاحظه ای کاهش یافته ولی رشد ستونی فصل مشترک هنوز وجود دارد. به همین دلیل افزایش سرعت دورانی در این دما نتوانسته است میزان کرویّت را افزایش دهد. به دلیل حساسیت بالای کسر جامد به دما در دمای ۵۱۰ °C، حتی نرخ کرنش برشی بالا نیز

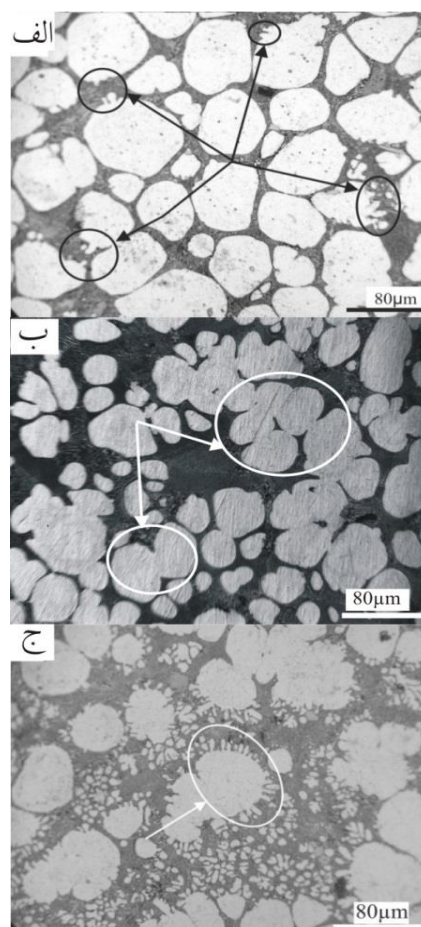
است، دو برجستگی به وجود آمده از فصل مشترک نشان دهنده ناپایداری می‌باشند. در بین این مناطق ناپایداری، مورفولوژی لایه‌ای یوتکتیک دیده می‌شود که کاملاً با مورفولوژی یوتکتیک در مکان‌های دیگر متفاوت است.

بررسی خواص مکانیکی آلیاژ مورد مطالعه

آلیاژ ۶ در شرایط ریخته‌گری معمولی به دلیل وجود عیوب ریخته‌گری، دچار شکست زودرس شد. در هر دمای رتو اکسترو، نمونه‌هایی که در بالاترین سرعت دورانی تهیه شده بودند برای عملیات T6 و آزمایش کشش انتخاب شدند. نمودارهای تنش مهندسی - درصد ازدیاد طول نسبی برای آلیاژ مورد مطالعه ریخته‌گری شده در قالب فلزی و نمونه‌های رتو اکسترو شده در سه کسر جامد متفاوت در شکل (۹) نشان داده شده است.



شکل (۸) تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی از رشد ستونی در مرزخانه‌ها در کسر جامدهای (الف) ۰/۵۵ و ۴۵۰ دور بر دقیقه و (ب) ۰/۵ و ۵۵۰ دور بر دقیقه. رشد ستونی در فصل مشترک با بیضی‌های توپر و مناطق یوتکتیکی مابین آن‌ها با بیضی‌های توخالی مشخص شده‌اند

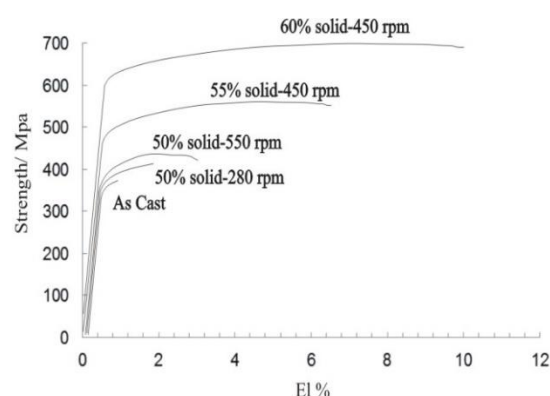


شکل (۷) تصاویر متالوگرافی نوری از مکانیزم‌های کاهش‌دهنده رتو فرمینگ آلیاژ ۶، (الف) کسر جامد ۰/۵۵ و ۲۰۰ دور بر دقیقه، وجود رشد ستونی در مرزخانه‌ها، (ب) کسر جامد ۰/۵ و ۲۸۰ دور بر دقیقه، به هم چسبیدگی دانه‌های متعدد و (ج) کسر جامد ۰/۵ و ۵۵۰ دور بر دقیقه، رشد ستونی در دانه‌ها

شکل (۸) نشان دهنده ناپایداری فصل مشترک جامد/ مذاب با جزئیات بیشتر است. همان‌طور که در شکل (۸-الف) مشاهده می‌شود، حتی در نمونه رتو اکسترو شده با ۰/۵۵٪ جامد، افزایش سرعت دورانی نتوانسته به‌طور کامل رشد ستونی را متوقف کند و این ناپایداری‌ها به‌صورت منحنی‌های سینوسی در فصل مشترک دیده می‌شود. شکل (۸-ب) نشان دهنده رشد ستونی در فصل مشترک جامد/ مذاب در نمونه رتو اکسترو شده با ۰/۵۰٪ جامد و ۵۵۰ دور بر دقیقه است. خط‌چین سفیدرنگ نشان دهنده فصل مشترک قبل از شروع ناپایداری است. همان‌طور که با نوشته نیز مشخص شده

رشد ستونی در فصل مشترک دانه‌ها مکان‌های تمرکز تنش را افزایش داده و میزان ازدیاد طول نسبی را کاهش داده است. همچنین در اطراف دانه‌هایی که رشد فصل مشترک به صورت ستونی است، یونکتیک به صورت درشت‌تر تشکیل شده شکل (۸-ب) و جدایش عناصر آلیاژی در این مکان‌ها بیشتر می‌تواند باشد که در نتیجه ترک از این نواحی راحت‌تر تشکیل می‌گردد. همچنین مشاهده می‌گردد که در یک کسر جامد (۵۰٪) ثابت با افزایش نرخ کرنش برشی میزان استحکام کششی و کرنش شکست افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده بیان‌کننده این مطلب می‌باشند که بین معیارهای ترمودینامیکی مربوط به شکل‌پذیری در حالت نیمه جامد و خواص مکانیکی حاصل، ارتباط بسیار نزدیکی وجود دارد. جدول (۳) نشان می‌دهد که خواص مکانیکی بهینه، زمانی حاصل می‌گردد که آلیاژ در بازه دمایی با کمترین و پایدارترین T.S. رتو اکستروژن گردد. در خارج از این بازه دمایی اندازه دانه افزایش یافته و کرویت کاهش یافته است که خواص مکانیکی نهایی نیز کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر با کاهش دمای اکستروژن و افزایش میزان کسر جامد تا نزدیکی یونکتیک استحکام کششی و درصد ازدیاد طول به دلیل ریز و کروی شدن دانه‌ها افزایش می‌یابند. همچنین با افزایش سرعت دورانی مارپیچ‌ها (افزایش نرخ کرنش برشی و تلاطم) مذاب باقیمانده همگن‌تر شده و شعاع بحرانی دانه‌ها برای شروع ناپایداری‌های سطحی افزایش می‌یابد. در نتیجه در شرایط کلی با افزایش سرعت دورانی دانه‌ها ریز و کروی‌تر شده و متعاقباً خواص مکانیکی بهبود یافته است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود خواص مکانیکی آلیاژ بسیار متأثر از درصد جامد (دمای رتو اکستروژن) بوده است که بالاترین و پایین‌ترین خواص مکانیکی به ترتیب مربوط به نمونه با ۶۰٪ جامد با سرعت دورانی ۴۵۰ دور بر دقیقه و ۵۰٪ جامد با سرعت دورانی ۲۸۰ دور بر دقیقه است. خواص مکانیکی برای نمونه‌های ریخته‌گری معمولی و رتو اکستروژن شده در جدول (۳) آورده شده است.



شکل (۹) نمودار تنش مهندسی - درصد ازدیاد طول برای آلیاژ مورد مطالعه ریخته‌گری شده در قالب فلزی و رتو اکستروژن شده در شرایط مختلف

با توجه به مطالب ذکر شده، دانه‌های ریز، کروی و ساختار همگن حاصل از رتو اکستروژن باعث افزایش خواص مکانیکی شده و برعکس ریزساختار با دانه‌هایی به هم چسبیده و وجود آثار رشد ستونی در فصل مشترک جامد/مذاب باعث کاهش خواص مکانیکی می‌گردد. به نظر می‌رسد

جدول ۳ خواص مکانیکی حاصل از آلیاژ مورد مطالعه قبل از رتو اکستروژن و بعد از رتو اکستروژن در شرایط مختلف

کسر جامد	سرعت دورانی	عملیات حرارتی	UTS (Mpa)	Ys (Mpa)	El %
ریخته‌گری در قالب فلزی			شکست زودرس		۰/۸
۰/۶	۴۵۰	T6	۶۸۲±۲۰/۴	۶۲۱±۱۸	۱۰/۱±۱/۵
۰/۵۵	۴۵۰	T6	۵۵۳±۱۶/۶	۴۹۹±۱۵	۶/۵±۰/۳
۰/۵	۵۵۰	T6	۴۲۵±۱۲/۸	۳۹۰±۱۰/۲	۳/۳±۰/۲
۰/۵	۲۸۰	T6	۴۰۳±۸/۸	۳۵۹±۱۴/۲	۱/۹±۰/۱

نتیجه گیری

۴. توسط فناوری ماریپچ دوقلو، اندازه دانه متوسط به ۱۶

میکرومتر و کرویت به ۰/۸۹ رسیده شد.

۵. در شرایط بهینه فرآوری، استحکام تسلیم، استحکام کششی

و درصد ازدیاد طول به ترتیب ۶۲۱، ۶۸۰ مگاپاسکال و

۱۰/۱٪ به دست آمدند.

۶. اتصال دانه‌ها به یکدیگر و رشد ستونی مهم‌ترین عوامل

افزایش اندازه دانه و کاهش کرویت هستند که خواص

مکانیکی نهایی را کاهش می‌دهند.

۱. در آلیاژهای فوق مستحکم سری ۷۰۰۰ آلومینیم، کم بودن

نسبت $Zn/(Mg+Cu)$ و زیاد بودن مجموع عناصر آلیاژی

باعث کاهش حساسیت دمایی و در نتیجه افزایش قابلیت

رئواکستروژن می‌شود.

۲. آلیاژی با ترکیب شیمیایی $Al-14Zn-9Mg-5.2Cu$ از نظر

ترمودینامیکی برای رئواکستروژن مناسب است.

۳. بیشترین اثر سرعت دورانی بر روی اندازه دانه و کرویت

در مورد آلیاژ مورد مطالعه در ۶۰٪ جامد است.

مراجع

1. Memongkol, N. and J. Wannasin, "Development of an Aluminum Semi-Solid Extrusion Process". *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol.20 No.2 pp. 17-21, (2010).
2. Alipour, M. and M. Emamy, "Effects of Al -5Ti -1B on the structure and hardness of a super high strength aluminum alloy produced by strain-induced melt activation process". *Materials & Design*, Vol.32 No8, pp. 4485-4492, (2011).
3. Alipour, M., et al., "Effects of pre-deformation and heat treatment conditions in the SIMA process on properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy modified by Al-8B grain refiner". *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 528, No. 13 pp. 4482-4490, (2011)
4. Fan, Z., Semisolid metal processing. *International materials reviews*, Vol. 47, No.2, pp. 49-85, (2002).
5. Fan, Z., X. Fang, and S. Ji, "Microstructure and mechanical properties of rheo-diecast (RDC) aluminium alloys". *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 412, No.1, pp. 298-306, (2005).
6. Flemings, M.C., "Behavior of metal alloys in the semisolid state. *Metallurgical Transactions B*". Vol.22, No.3, pp. 269-293, (1991).
7. Flemings, M.C., R. Mehrabian, and D.B. Spencer, "Composition and methods for preparing liquid-solid alloys for casting and casting methods employing the liquid-solid alloys", Google Patents, (1976).
8. Spencer, D.B., R. Mehrabian, and M.C. Flemings, "Rheological behavior of Sn-15 pct Pb in the crystallization range. *Metallurgical Transactions*". Vol. 3, No.7, pp. 1925-1932, (1972).
9. Fan, Z., S. Ji, and M. Bevis, "Method and apparatus for making metal alloy castings". Google Patents, (2001).
10. Xia, M., et al., "Continuous twin screw rheo-extrusion of an AZ91D magnesium alloy". *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.43, No.11, pp. 4331-4344, (2012).
11. Ji, S., Z. Fan, and M.J. Bevis, "Semi-solid processing of engineering alloys by a twin-screw rheomoulding process". *Materials Science and Engineering: A*. Vol.299, No.1, pp. 210-217, (2001).
12. Liu, D., H.V. Atkinson, and H. Jones, "Thermodynamic prediction of thixoformability in alloys based on the

- Al-Si-Cu and Al-Si-Cu-Mg systems". *Acta Materialia*, Vol.53, No.14, pp. 3807-3819, (2005).
13. Tzimas, E. and A. Zavaliangos, "A comparative characterization of near-equiaxed microstructures as produced by spray casting, magnetohydrodynamic casting and the stress induced", melt activated process. *Materials Science and Engineering: A*. Vol.289, No.1, pp. 217-227, (2000).
14. Liu, Y.Q. and Z. Fan. "Magnesium alloy selection for semi-solid metal processing". in *Proceedings of the 7th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Tsukuba, Japan, S2P, B35, pp. 587-592, (2002).
15. Camacho, A.M., et al., "Thermodynamic predictions of wrought alloy compositions amenable to semi-solid processing". *Acta Materialia*. Vol.51, No.8, pp. 2319-2330, (2003).
16. Han, Q. and S. Viswanathan, "The use of thermodynamic simulation for the selection of hypoeutectic aluminum-silicon alloys for semi-solid metal processing". *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 364, No.1, pp. 48-54, (2004).
17. Fan, Z., G. Liu, and Y. Wang, "Microstructure and mechanical properties of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy". *Journal of materials science*. Vol.41, No.12, pp. 3631-3644, (2006).
18. Yang, L.-Q., et al., "Microstructure and mechanical properties of rheo-diecasting AZ91D Mg alloy". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20, pp. 862-867, (2010).

اثر چگالی جریان رسوب‌دهی بر خواص پوشش‌های کامپوزیتی $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$ *حامد صفایی^(۱) مرتضی علیزاده^(۲) عرفان صلاحی نژاد^(۳)

چکیده در این تحقیق، پوشش‌های کامپوزیتی $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$ به روش رسوب‌دهی الکتریکی از حمام سیترات-آمونیاکی ایجاد شدند. اثر چگالی جریان بر مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، سختی و رفتار خوردگی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و رفتار خوردگی پوشش‌ها به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز طیف سنجی تفکیک انرژی پرتوی ایکس و آزمون پلاریزاسیون تافل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تغییر در چگالی جریان رسوب‌دهی باعث تغییر در ترکیب شیمیایی و مورفولوژی پوشش‌ها می‌شود. همچنین، با افزایش چگالی جریان ریزسختی پوشش‌ها ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد، درحالی‌که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی پوشش‌های کامپوزیتی، چگالی جریان، ریزساختار، ریزسختی، رفتار خوردگی.

Effect of Current Density on Properties of Ni-Cu/Al₂O₃ Composite Coatings

H. Safaei M. Alizadeh E. Salahinejad

Abstract In this research, Ni-Cu/Al₂O₃ composite coatings were prepared by electrodeposition from a citrate-ammonia bath; and the effect of deposition current density on the microstructure, hardness and electrochemical corrosion behaviors of the coatings was studied. The results showed that the morphology and composition of the coatings are changed with the current density. Also, by increasing the current density, the microhardness of the coatings is enhanced and then decreased; whereas the corrosion resistance of the prepared coatings is progressively decreased.

Keywords Composite Coatings, Current density, Microstructure, Micro-hardness, Corrosion behavior.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۱/۲۰ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۶/۶ به دفتر نشریه رسیده است.

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

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

Email: Alizadeh@sutech.ac.ir

مقدمه

سطح یکی از مهم ترین بخش های قطعات و سازه های مهندسی است. امروزه به خوبی آشکار شده است که عمده از کارافتادگی ها ناشی از پدیده هایی همچون سایش، خوردگی، خستگی و شکست قطعات مهندسی از سطح شروع می شود [1]. اعمال پوشش فلزی محافظ بر روی سطح قطعات یک روش مناسب جهت بهبود مقاومت سطحی آن ها است و امکان استفاده از این قطعات را در محیط های مخرب میسر می سازد [1]. از پوشش های فلزی خالص و آلیاژی به طور گسترده ای برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی و خواص مکانیکی قطعات و نیز به منظور اهداف تزئینی استفاده می شود [2]. وارد کردن نانو ذرات سخت اکسیدی و سرامیکی همچون Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ و SiC در زمینه پوشش های آلیاژی فلزی و ایجاد پوشش کامپوزیتی می تواند برخی از خواص ذکر شده مانند مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی را در مقایسه با پوشش فلزات خالص و آلیاژها بهبود بخشد [3,4]. پوشش های کامپوزیتی توسط روش های رسوب دهی در خلأ (رسوب فیزیکی بخار و رسوب شیمیایی بخار)، پیرولیز پاششی و رسوب دهی الکتریکی تولید می شوند [2]. روش رسوب دهی الکتریکی یکی از مناسب ترین روش های تولید پوشش های کامپوزیتی است [3]. این روش دارای مزایایی همچون هزینه کم تجهیزات اولیه، سرعت بالای تولید، امکان صنعتی سازی و امکان انجام فرایند در دما و فشار محیط است و به همین دلیل مورد توجه محققان قرار گرفته است [5-10]. خواص پوشش های به دست آمده توسط روش رسوب دهی الکتریکی به میزان قابل توجهی تحت تأثیر پارامترهای این روش مانند دما، پی اچ حمام، چگالی جریان اعمالی، نوع جریان (مستقیم، پالسی و پالس معکوس)، پتانسیل رسوب دهی، شرایط انتقال جرم (نوع و نرخ هم زدن محلول) و ترکیب شیمیایی الکترولیت است [10,11]. از بین پارامترهای ذکر شده، چگالی جریان یک پارامتر بسیار مهم در روش رسوب دهی الکتریکی است. این پارامتر تأثیر بسزایی بر نرخ رسوب دهی الکتریکی، ترکیب شیمیایی، ریزساختار و خواص پوشش به دست آمده

توسط این روش دارد [12]. با توجه به مطالعات صورت گرفته و بررسی های انجام شده، تاکنون پوشش های زمینه آلیاژی Ni-Cu/Al₂O₃ تولید نشده است. در تحقیق حاضر، اثر چگالی جریان رسوب دهی بر مقدار هم رسوبی نانو ذرات در پوشش، ریزساختار، ریزسختی و مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-Cu/Al₂O₃ مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، برای تولید پوشش های کامپوزیتی زمینه آلیاژی نیکل - مس - اکسید آلومینیوم از روش رسوب دهی الکتریکی استفاده شد. فلز نیکل با ابعاد ۲/۵ × ۲/۰ × ۰/۳ سانتی متر به عنوان آند مصرفی و ورق فولاد ساده کربنی با ابعاد ۰/۱۵ × ۱/۲ × ۱/۷ سانتی متر به عنوان کاتد استفاده گردید. آند و کاتد به صورت عمودی در فاصله ۲ سانتی متر از یکدیگر در محلول الکترولیت تنظیم شدند. از حمام سترات - آمونیاکی به عنوان حمام پوشش دهی استفاده گردید. جدول (۱) و (۲) به ترتیب ترکیب شیمیایی حمام پوشش دهی و شرایط رسوب دهی الکتریکی را نشان می دهد. به منظور آماده سازی سطحی، ابتدا سطح نمونه های فولادی توسط کاغذ سنباده های ۸۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و سنباده زنی شد. سپس با هدف تمیز کردن سطح نمونه ها از هرگونه چربی و آلودگی نمونه ها به مدت ۳ دقیقه در محلول استون در دستگاه آلتراسونیک قرار داده شدند. در ادامه عملیات اسید شویی نمونه ها در محلول اسید نیتریک رقیق به منظور فعال سازی سطح نمونه ها به مدت ۳۰ ثانیه انجام گرفت و سپس نمونه ها با آب مقطر شسته و خشک شدند و بلافاصله تحت عملیات رسوب دهی الکتریکی قرار گرفتند. برای جلوگیری از به هم چسبیدن نانو ذرات اکسید آلومینیوم در حین فرایند رسوب دهی و توزیع بهتر آن ها در حمام آبکاری، محلول به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۳۶۰ دور در دقیقه توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد درحالی که از ماده سدیم دودسیل سولفات به عنوان پایدارکننده به مقدار ۰/۱ گرم بر لیتر استفاده شد. از آمونیا جهت تنظیم مقدار pH الکترولیت استفاده شد. جهت کاهش اختلاف پتانسیل و نیز هم رسوبی مس و نیکل از سدیم

در آن الکتروود مرجع از جنس نقره/کلرید نقره و الکتروود کمکی از جنس پلاتین بود استفاده گردید. نرخ روبش پتانسیل ۵ میلی ولت بر ثانیه و پله‌های تغییر پتانسیل انتخابی ۵ میلی ولت در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

بررسی اثر چگالی جریان رسوب‌دهی بر ترکیب شیمیایی زمینه پوشش‌های کامپوزیتی تولیدشده

چگالی جریان یکی از مهم‌ترین و تأثیرگذارترین متغیرها در رسوب‌دهی الکتریکی است که بر نوع و خواص پوشش‌های تولیدشده اثر می‌گذارد [16]. اثر چگالی جریان بر ترکیب شیمیایی پوشش‌ها و میزان هم رسوبی نانو ذرات Al_2O_3 در پوشش کامپوزیتی نیکل-مس-اکسید آلومینیوم با غلظت ۲۰ گرم بر لیتر نانو ذرات اکسید آلومینیوم در حمام مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۱) نمودارهای به‌دست‌آمده از آنالیز کمی طیف‌سنجی تفکیک انرژی پوشش کامپوزیتی Ni-Cu- Al_2O_3 (20g/l) در چگالی جریان‌های مختلف آورده شده است. همان‌گونه که مشخص است حضور پیک‌های نیکل در ۰/۸ keV و ۷/۴ keV و پیک‌های مس نیز در ۰/۹ keV، ۸/۱ keV و ۸/۸ keV مؤید حضور نیکل و مس در این پوشش‌ها و همچنین پیک‌های آلومینیوم و اکسیژن نیز به ترتیب در ۱/۵ keV و ۰/۵۱ keV مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده حضور اکسید آلومینیوم در این پوشش‌هاست. به عبارتی، پوشش نیکل-مس-اکسید آلومینیوم در چگالی جریان‌های مختلف به‌طور موفقیت‌آمیز تولیدشده است. شکل (۲) درصد وزنی عناصر نیکل و مس در پوشش کامپوزیتی Ni-Cu- Al_2O_3 (20g/l) در چگالی جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش چگالی جریان میزان درصد وزنی مس در پوشش کاهش پیدا می‌کند و درصد وزنی نیکل افزایش می‌یابد. در حمام سیترات-آمونیاکی، رسوب نیکل توسط نفوذ یون‌های مس از داخل محلول الکترولیت کنترل می‌شود [6,8]. با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی زمانی که نرخ انتقال بار زیاد می‌شود مقدار رسوب‌دهی الکتریکی نیکل به تناسب افزایش می‌یابد زیرا

سیترات به‌عنوان عامل کمپلکس‌کننده استفاده شد [13-15].

جدول (۱) ترکیب شیمیایی حمام پوشش‌دهی

ترکیب	غلظت (گرم بر لیتر)
سولفات نیکل ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	۱۰۵
سولفات مس ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	۲۴/۹۵
تری سدیم سیترات ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	۵۸/۸
سدیم دو سبیل سولفات ($NaC_{12}H_{25}SO_4$)	۰/۱
اکسید آلومینیوم (۲۰ نانومتر)	۲۰

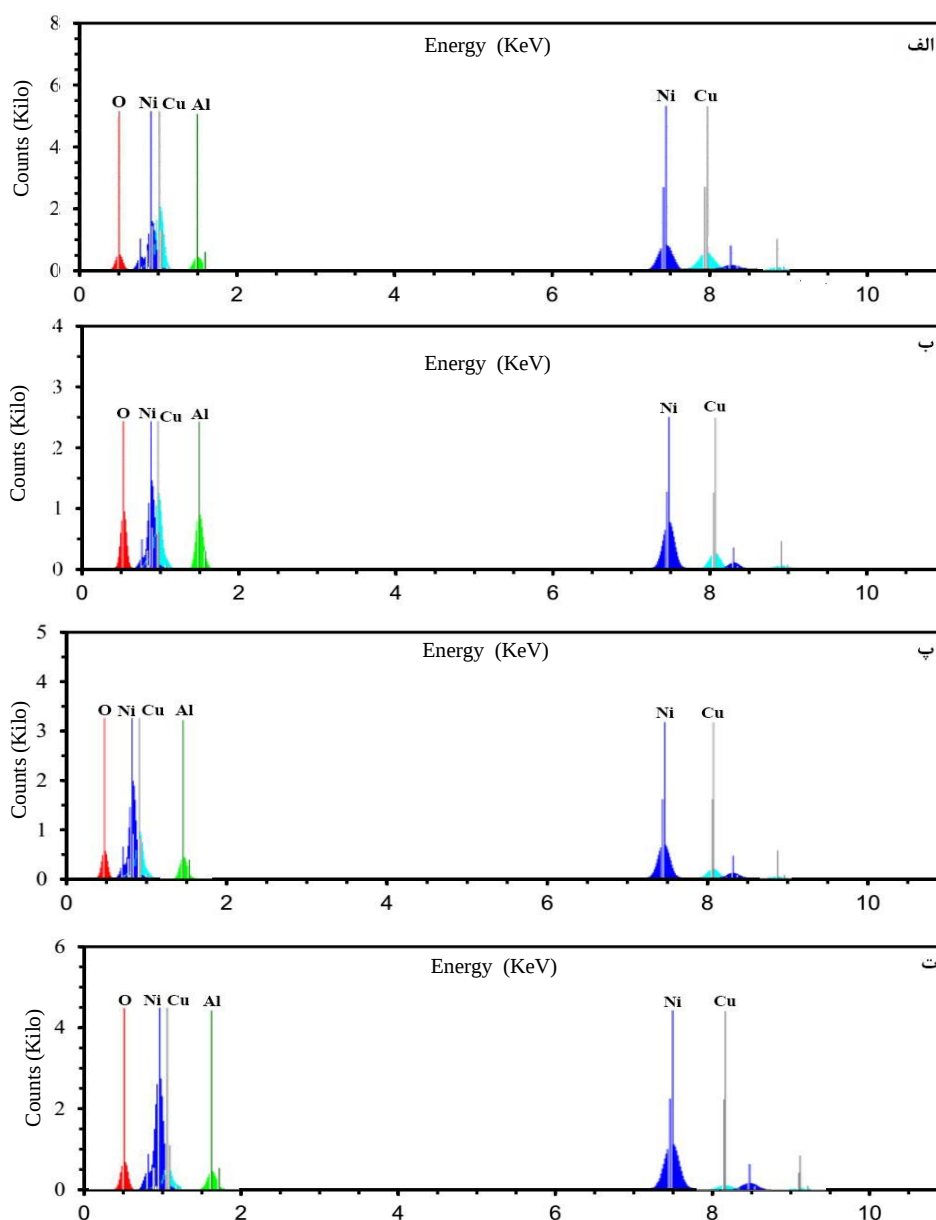
جدول (۲) شرایط رسوب‌دهی الکتریکی

چگالی جریان (آمپر بر دسی‌متر مربع)	۴ و ۲،۳
دما (درجه سانتی‌گراد)	۳۵
سرعت هم زدن محلول (دور بر دقیقه)	۲۴۰
پی‌اچ	۴/۵
زمان آبکاری (دقیقه)	۹۰

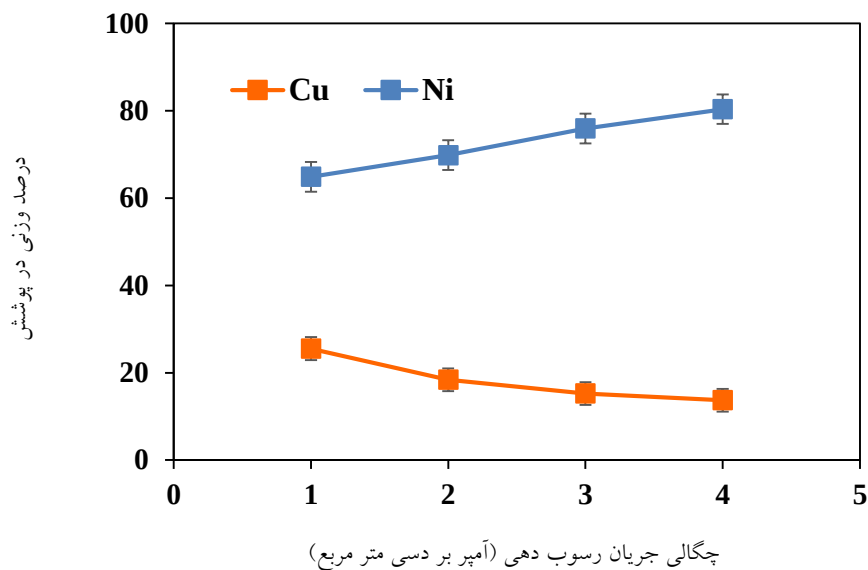
مورفولوژی سطحی و ریزساختار پوشش‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با مدل VEGA\TESCAN-XMU مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده پوشش و همچنین بررسی نحوه توزیع عناصر فلزی و فاز تقویت‌کننده، به ترتیب از آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتوی ایکس (EDS) و آنالیز عنصری سطح پوشش کامپوزیتی که توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام می‌شود، استفاده شد. جهت اندازه‌گیری ریزسختی پوشش‌های تولیدی بر مبنای ویکرز از دستگاه ریزسختی سنج MH3 KOOPA (استاندارد ASTM E384) استفاده شد. نیرو اعمالی جهت انجام آزمون ۵۰ گرم و مدت زمان اعمال نیرو ۱۰ ثانیه انتخاب شد. جهت اطمینان از نتایج و به دست آوردن میزان خطای اندازه‌گیری، اندازه‌گیری‌ها در حداقل ۵ محل مختلف و تصادفی از سطح مقطع پوشش انجام و میانگین گزارش گردید. رفتار خوردگی این پوشش‌ها در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های خوردگی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Vertex ساخت شرکت Ivium هلند انجام شد. در اینجا از یک سل سه الکتروودی که

چگالی جریان و به دنبال آن افزایش نرخ انتقال بار در میزان نشست یون های نیکل و مس تفاوت ایجاد می شود. افزایش میزان نیکل و کاهش میزان مس در پوشش در توافق با تحقیقات قبلی است [6,10,17].

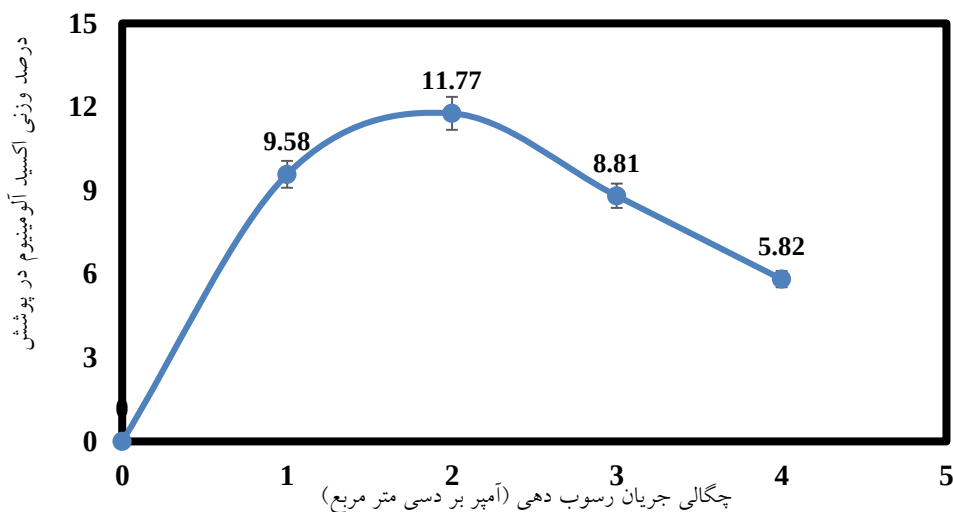
رسوب عنصر نیکل توسط انتقال بار کنترل می شود. نرخ نفوذ یون های مس حتی اگر نرخ انتقال بار زیاد شود تغییر نمی کند که این مطلب نشان می دهد که مقدار رسوب دهی الکتریکی مس نامتناسب با نرخ انتقال بار است [6,8]. در نتیجه با افزایش



شکل (۱) آنالیز EDS پوشش نانو کامپوزیتی $Ni-Cu-(20\text{ g/l}) Al_2O_3$ در چگالی جریان های: (الف) 1 A/dm^2 (ب) 2 A/dm^2 (پ) 3 A/dm^2 (ت) 4 A/dm^2



شکل (۲) تأثیر چگالی جریان رسوب دهی بر درصد وزنی عناصر نیکل و مس در پوشش



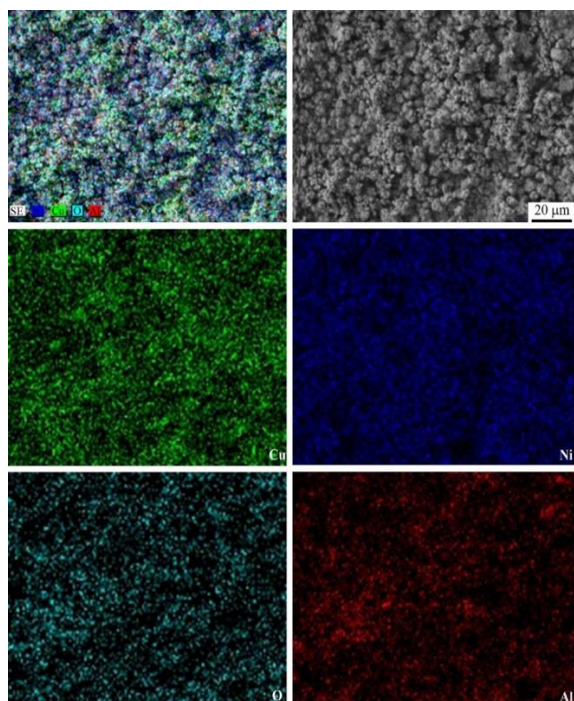
شکل (۳) تأثیر چگالی جریان رسوب دهی بر میزان هم رسوبی نانو ذرات اکسید آلومینیوم در پوشش

بررسی اثر چگالی جریان پوشش دهی بر میزان مشارکت نانو ذرات Al_2O_3 در پوشش

تأثیر چگالی جریان رسوب دهی بر میزان هم رسوبی نانو ذرات آلومینا در پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20 \text{ g/l}) Al_2O_3$ در شکل (۳) نشان داده شده است. همان طور که از شکل (۳) مشخص می شود با افزایش چگالی جریان تا ۲ آمپر بر دسی متر مربع میزان هم رسوبی نانو ذرات آلومینا در پوشش افزایش می یابد و به یک مقدار ماکزیمم می رسد،

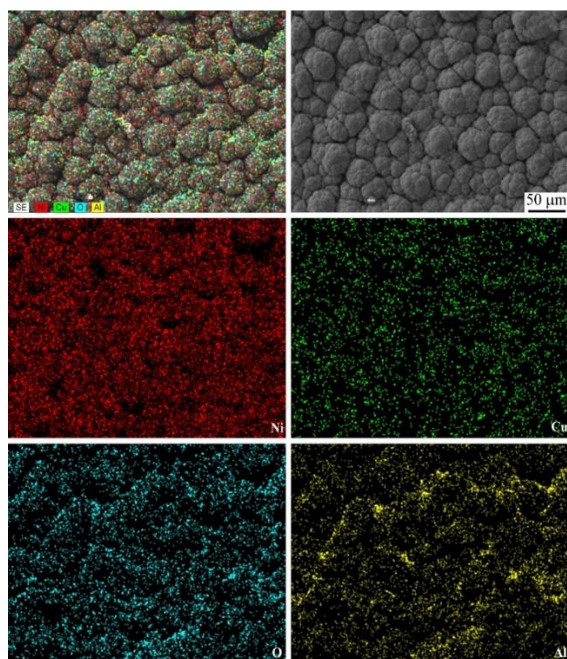
سپس با افزایش بیشتر چگالی جریان پوشش دهی، مقدار نانو ذرات آلومینا در پوشش کاهش می یابد. در چگالی جریان های پایین به دلیل سرعت کم انتقال یون ها، ابر یونی مناسبی اطراف نانو ذرات احاطه نمی شود و این باعث می شود که جذب سطحی نانو ذرات به سطح کاتد به دلیل نیروی کولنی ضعیف، به اندازه کافی نباشد و از سطح کاتد جدا شوند [18]. همچنین در صورت جذب سطحی به کاتد نیز یون های لازم برای به دام انداختن نانو ذرات به دلیل کم

ذرات در داخل حمام از مهم ترین عوامل کاهش توده ای شدن نانو ذرات در حمام هستند [9,22].



شکل (۴) آنالیز عنصری سطح پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3$

در چگالی جریان رسوب دهی $1 A/dm^2$



شکل (۵) آنالیز عنصری سطح پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3$

در چگالی جریان رسوب دهی $4 A/dm^2$

بودن سرعت انتقال یونها کافی نبوده و باعث کاهش میزان نانو ذرات در چگالی جریان های پایین می شود [5]. با افزایش چگالی جریان به دلیل سرعت مناسب انتقال یونها و نیز ایجاد ابر یونی مناسب اطراف نانو ذرات اکسید آلومینیوم، این نانو ذرات بیشتر به سمت کاتد می روند و در آنجا توسط یون های فلزی احاطه می شوند [19]. افزایش بیشتر در چگالی جریان باعث منفی تر شدن سطح کاتد شده که باعث شتاب بیشتر یونها به سمت کاتد می شود و همچنین در چگالی جریان های بالاتر مقدار یون های نیکل بیشتری از سطح آند (آند از جنس نیکل خالص) آزاد شده که منجر به افزایش غلظت یون های نیکل در محلول می شود [5]. این دلایل باعث سرعت بیشتر یونها تحت چگالی جریان های بالاتر شده که در نهایت منجر به کاهش میزان مشارکت نانو ذرات در پوشش می شود [18,19]. علاوه بر این ها، با افزایش پلاریزاسیون در چگالی جریان های بالاتر، آزاد شدن هیدروژن بیشتر می شود و این باعث می شود که نانو ذرات ملحق شده به پوشش های کامپوزیتی کاهش یابد [5].

بررسی توزیع عناصر در سطح پوشش های تولید شده

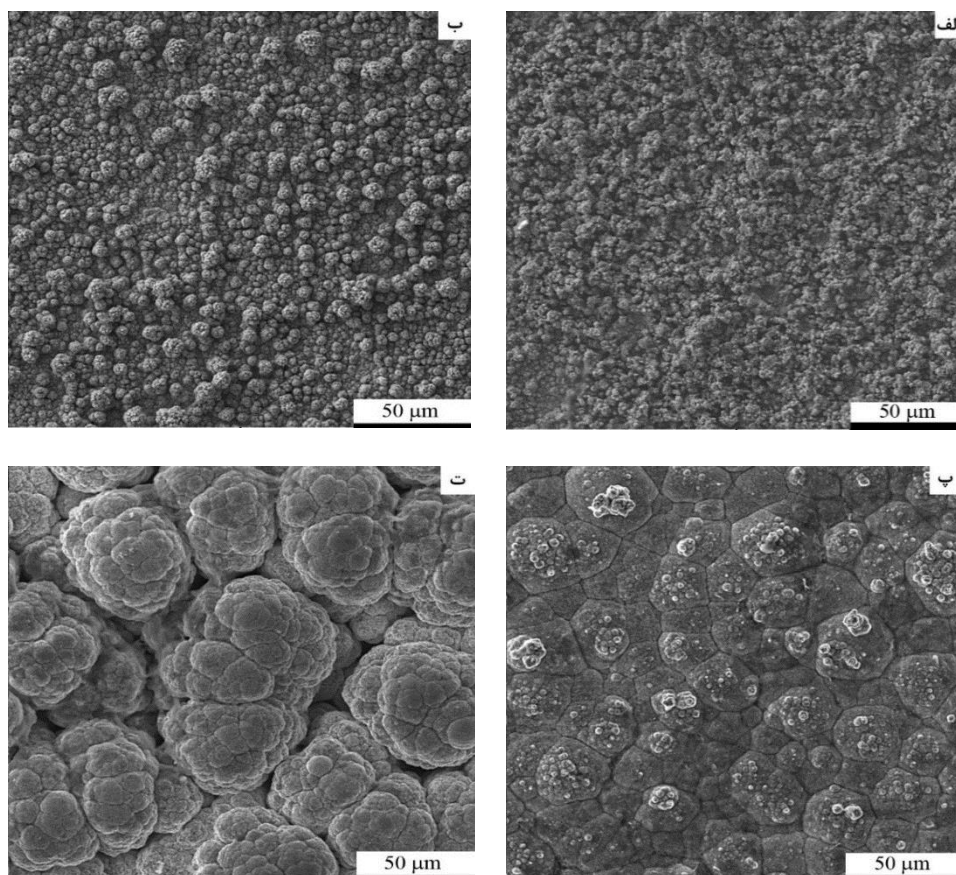
جهت بررسی نحوه توزیع عناصر در سطح پوشش های تولیدی در چگالی جریان های مختلف آنالیز عنصری بر سطح نمونه های تولیدی صورت گرفت. شکل های (۴) و (۵) آنالیز عنصری سطح پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3$ تولید شده به ترتیب در چگالی جریان های ۱ و ۴ آمپر بر دسی متر مربع را نشان می دهد. همان طور که مشخص است توزیع عناصر آلیاژی نیکل و مس و همچنین نانو ذرات اکسید آلومینیوم در پوشش نسبتاً یکنواخت است. توزیع یکنواخت نانو ذرات فاز ثانویه می تواند نقش بسیار مهم و تأثیر گذاری در بهبود خواص مکانیکی پوشش همچون ریزسختی و نیز بهبود خواص خوردگی پوشش داشته باشد [20,21]. هرچه پراکندگی نانو ذرات در حمام آبکاری بهتر باشد و از توده ای شدن آنها جلوگیری شود توزیع آنها در پوشش نیز بهتر خواهد بود. عواملی چون سرعت هم زدن مناسب حین فرآیند رسوب دهی، استفاده از فعال کننده سطحی مناسب و استفاده از درصد بهینه نانو

بررسی اثر چگالی جریان پوشش دهی بر مورفولوژی

پوشش‌های تولیدشده

شکل (۶) تصاویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌های تولیدشده در چگالی جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۶) ملاحظه می‌شود مورفولوژی پوشش شدیداً تابع چگالی جریان پوشش دهی است. افزایش چگالی جریان پوشش دهی باعث تغییر در مورفولوژی پوشش می‌شود. درواقع مورفولوژی پوشش‌ها از سطح تقریباً صاف و هموار در چگالی جریان‌های پایین به مورفولوژی با دانه‌بندی درشت و خشن در چگالی جریان‌های بالا تبدیل می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود در شکل (۶-الف) سطح پوشش دارای دانه‌بندی ریز، فشرده و یکنواخت است. با افزایش چگالی جریان (شکل ۶-ب) رشد دانه‌های گرد

درزمینه پوشش رخ می‌دهد که آن‌ها به‌صورت مناطق بیرون زده از زمینه نمایان شده‌اند. با افزایش چگالی جریان در سطح پوشش ساختاری گل‌کلمی مانند ظاهر می‌شود که با افزایش بیشتر چگالی جریان مناطق گل‌کلمی بیشتر رشد می‌کنند و دارای ابعاد بزرگ‌تری می‌شوند (شکل‌های ۶-پ و ت). در فرایند رسوب‌دهی الکتریکی و با جذب نانو ذرات فاز تقویت‌کننده بر سطح کاتد، برآمدگی‌هایی روی سطح کاتد ایجاد می‌شود و سطح کاتد افزایش می‌یابد. از آنجاکه در اطراف این نانو ذرات برآمده از سطح، چگالی جریان بیشتر است یون‌های نیکل تمایل دارند بر این نانو ذرات رسوب کنند و ساختار نامنظم رشد بیشتری خواهد داشت، به همین دلیل است که با افزایش چگالی جریان ساختاری ناصاف، نامنظم و درشت به دست می‌آید [23].



شکل (۶) تصاویر مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Cu-(20 g/l) Al}_2\text{O}_3$ در چگالی جریان‌های

(الف) 1 A/dm^2 (ب) 2 A/dm^2 (پ) 3 A/dm^2 (ت) 4 A/dm^2

رسوب دهی تا ۲ آمپر بر دسی متر مربع ریزسختی پوشش ها افزایش می یابد، اما با افزایش بیشتر چگالی جریان ریز سختی پوشش ها کاهش می یابد. افزایش ریزسختی پوشش ها تا چگالی جریان ۲ آمپر بر دسی متر مربع را می توان به افزایش میزان وارد شدن نانو ذرات سخت اکسید آلومینیوم مطابق با شکل (۳) نسبت داد [25]. در چگالی جریان ۲ آمپر بر دسی متر مربع بیشترین میزان مشارکت نانو ذرات تقویت کننده اکسید آلومینیوم در زمینه پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20g/l) Al₂O₃ مشاهده می شود. با افزایش بیشتر چگالی جریان چون از میزان هم رسوبی نانو ذرات در پوشش کاسته می شود، متعاقباً ریزسختی نیز کاهش می یابد. تغییرات مشاهده شده در ریز سختی پوشش های کامپوزیتی ناشی از میزان ورود نانو ذرات در پوشش را می توان طبق مکانیزم استحکام دهی انتشاری توضیح داد [25]. استحکام دهی انتشاری یا رسوب سختی به دلیل ورود نانو ذرات ریز با اندازه کمتر از یک میکرون است [3,26]. نانو ذرات تقویت کننده دارای سختی و مدول الاستیک بالایی نسبت به زمینه می باشند و مطابق با رابطه اوروان (رابطه (۱)) منجر به افزایش استحکام و سختی می شوند [25]:

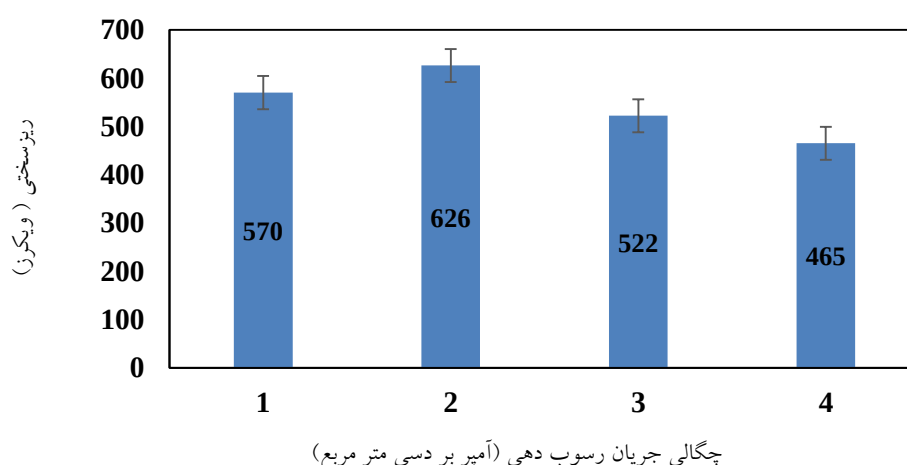
$$\tau_o = \frac{Gb}{\lambda} \quad (1)$$

علت دیگر برای زبر و خشن شدن سطح پوشش تحت چگالی جریان های بالاتر توزیع غیریکنواخت چگالی جریان پوشش دهی به دلیل وجود نانو ذرات است [16]. بین نانو ذرات و زمینه آلیاژی در پوشش اختلاف رسانایی وجود دارد که اختلاف در چگالی جریان رسوب دهی در بخش های مختلف پوشش ایجاد می شود و در بعضی مناطق به طور موضعی چگالی جریان پوشش دهی افزایش می یابد [4]. این اختلاف در چگالی جریان پوشش دهی در چگالی جریان های اعمالی بالاتر، نمایان تر است به طوری که باعث ایجاد مورفولوژی خشن تر نسبت به چگالی جریان های پایین تر می شود [4]. همچنین این تغییر در مورفولوژی سطح با تغییر چگالی جریان را می توان به تغییر در میزان نشست یون های نیکل و مس نسبت داد [24]. مطابق با شکل (۲) با افزایش چگالی جریان و به دنبال آن کاهش مقدار مس، در پوشش ساختاری شبیه گل کلم ظاهر می شود [24].

بررسی اثر چگالی جریان پوشش دهی بر ریزسختی

پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20g/l) Al₂O₃

ریزسختی پوشش کامپوزیتی نیکل - مس - اکسید آلومینیوم در چگالی جریان های مختلف در شکل (۷) نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود با افزایش چگالی جریان



شکل (۷) اثر چگالی جریان رسوب دهی بر ریزسختی پوشش کامپوزیتی Ni-Cu-(20g/l) Al₂O₃

مشاهده شده در رفتار خوردگی پوشش های کامپوزیتی تولید شده را با توجه به سه عامل میزان نانو ذرات تقویت کننده در پوشش، ترکیب شیمیایی پوشش و مورفولوژی سطحی می توان توضیح داد. حضور نانو ذرات نجیب اکسید آلومینیوم در زمینه آلیاژی پوشش و پوشیده شدن بخشی از سطح پوشش با این نانو ذرات نجیب، مقداری از سطح را که در معرض محیط خورنده قرار می گیرد کاهش می دهد و نیز این نانو ذرات در شیارها و شکاف های میکرونی فرو رفته و آن ها را پر می کنند و باعث بهبود رفتار خوردگی می شوند [3,30]. پتانسیل خوردگی مثبت تر و چگالی جریان خوردگی پایین تر پوشش های کامپوزیتی تولید شده در چگالی جریان های پایین تر در مقایسه با پوشش های به دست آمده در چگالی جریان های بالاتر نشان از بهبود مقاومت به خوردگی ناشی از حضور و مشارکت بیشتر نانو ذرات آلفا آلومینا دارد [31]. همچنین این نانو ذرات، پتانسیل خوردگی نجیب تر و مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به زمینه دارند در نتیجه این نانو ذرات نقش کاتد را ایفا می کنند و زمینه اطراف آن ها نقش آند را دارد. در نتیجه با تشکیل میکروسف های گالوانیک، توزیع خوردگی را در سطح پوشش یکنواخت تر می کنند و باعث کاهش خوردگی موضعی می شوند و به طور کلی خوردگی یکنواخت و همگنی رخ می دهد و در نتیجه مقاومت به خوردگی افزایش می یابد [30]. ترکیب شیمیایی پوشش هم بر رفتار خوردگی تأثیرگذار است [32]. کاهش مشاهده شده در مقاومت به خوردگی پوشش های تولید شده را نیز می توان به کاهش مقدار درصد وزنی مس در پوشش ها با افزایش در چگالی جریان نسبت داد. در واقع عناصر آلیاژی نجیب تر نسبت به زمینه نیکلی مقاومت به خوردگی آن ها را بهبود می دهند [32]. همان طور که گفته شد عامل دیگر که بر خواص خوردگی پوشش های کامپوزیتی تأثیرگذار است مورفولوژی سطح پوشش است. همان طور که در شکل (۶) دیده می شود با افزایش چگالی جریان سرعت رشد مناطق گل کلمی زیاد می شود و شاهد یک مورفولوژی زبر و خشن هستیم. در این حالت یون های خورنده کلر (Cl^-) می توانند

در رابطه (۱)، τ_0 تنش برشی، λ فاصله بین دو ذره تقویت کننده، b بردار برگرز زمینه میان دو ذره و G مدول برشی زمینه است [25]. نانو ذرات تقویت کننده اکسید آلومینیوم به عنوان فازهای سخت در پوشش مانع حرکت نابجایی ها می شوند و در نتیجه استحکام و ریزسختی پوشش افزایش می یابد [27]. با افزایش مقدار نانو ذرات فاز تقویت کننده و پراکندگی مناسب این نانو ذرات در زمینه، فاصله بین این نانو ذرات (λ) کاهش می یابد و استحکام و ریزسختی پوشش افزایش می یابد [25]. با افزایش چگالی جریان رسوب دهی تا ۲ آمپر بر دسی متر مربع و افزایش میزان هم رسوبی نانو ذرات در زمینه آلیاژی پوشش، ریزسختی تا مقدار ۶۲۶ ویکرز افزایش می یابد. کاهش ریزسختی پوشش ها می تواند به دلیل کاهش درصد مشارکت نانو ذرات اکسید آلومینیوم در این پوشش ها باشد [28,29].

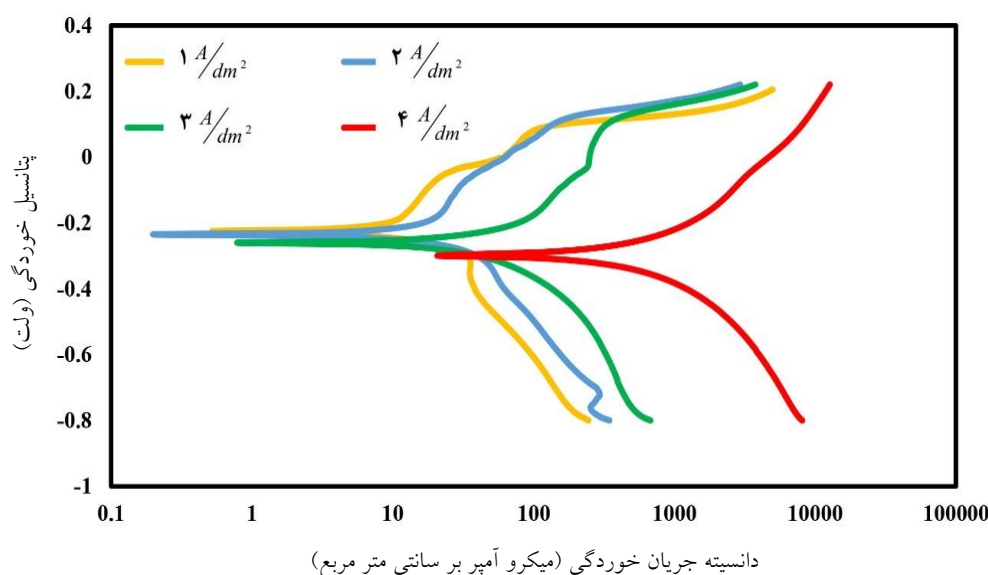
بررسی اثر چگالی جریان پوشش دهی بر رفتار خوردگی

پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3$

جهت بررسی اثر چگالی جریان رسوب دهی بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3$ آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بر روی پوشش ها انجام گرفت. شکل (۸) نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم را نشان می دهد. داده های حاصل از آزمون های خوردگی در جدول (۳) آورده شده است. همان طور که در نمودار پلاریزاسیون مشاهده می شود و از نتایج به دست آمده در جدول (۳) مشخص است با افزایش چگالی جریان رسوب دهی، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی انتقال پیدا کرده و چگالی جریان خوردگی افزایش یافته است. همان گونه که ملاحظه می شود پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3$ تولید شده تحت چگالی جریان رسوب دهی ۱ آمپر بر دسی متر مربع در مقایسه با سایر پوشش ها پتانسیل خوردگی مثبت تر و چگالی جریان خوردگی کمتری دارد که نشان از مقاومت به خوردگی بهتر این پوشش نسبت به پوشش های دیگر دارد. تغییرات

پتانسیل خوردگی در میان پوشش های تولید شده، مربوط به پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3$ در چگالی جریان ۴ آمپر بر دسی متر مربع است. کم تر بودن پتانسیل خوردگی در این پوشش را می توان به مورفولوژی سطحی این پوشش نسبت داد. مورفولوژی این پوشش دارای یک سری حفره های سطحی است. این در حالی است که درون این حفرات احتمال رسیدن ماده خورنده به زیر لایه زیاد می شود در نتیجه باعث منفی تر شدن پتانسیل خوردگی و به دنبال آن کاهش مقاومت به خوردگی می شود [34].

راحت تر نفوذ کنند و فضای بیشتری برای حمله داشته باشند در نتیجه باعث افزایش نرخ انحلال سطح و کاهش مقاومت به خوردگی می شوند [33]. همان طور که در شکل (۸) و جدول (۳) مشخص است پوشش تولید شده در چگالی ۱ آمپر بر دسی متر مربع نسبت به پوشش تولید شده در چگالی ۲ آمپر بر دسی متر مربع در حالی که درصد هم رسوبی نانو ذرات اکسید آلومینیوم کمتری دارد، رفتار خوردگی بهتر از خود نشان داده است. این تغییر رفتار خوردگی را می توان به بیشتر بودن درصد وزنی عنصر نجیب مس و داشتن مورفولوژی سطحی صاف و هموارتر نسبت داد. منفی ترین



شکل (۸) نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش کامپوزیتی $Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3$ در چگالی جریان های رسوب دهی مختلف

جدول (۳) نتایج حاصل از آزمون خوردگی در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم

پوشش	چگالی جریان پوشش دهی (A/dm^2)	پتانسیل خوردگی (mv)	چگالی جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)
$Ni-Cu-(20g/l) Al_2O_3$	۱	-۲۲۵	۰/۳۴۲
	۲	-۲۳۵	۱/۱۱
	۳	-۲۶۰	۲/۷۴
	۴	-۳۰۰	۷۳/۲

نتیجه گیری

۱. پوشش آلیاژی نیکل - مس - اکسید آلومینیوم به طور موفقیت آمیز توسط روش رسوب دهی الکتریکی تولید شد.
۲. با افزایش چگالی جریان رسوب دهی مورفولوژی پوشش ها تغییر کرد و ناهمواری های سطح افزایش پیدا کرد.
۳. میزان مشارکت نانو ذرات اکسید آلومینیوم در پوشش کامپوزیتی، با افزایش چگالی جریان رسوب دهی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت.
۴. با افزایش چگالی جریان مقدار در صد وزنی نیکل و مس در پوشش ها به ترتیب افزایش و کاهش یافت.
۵. بررسی توزیع عناصر در سطح پوشش ایجاد شده توزیع یکنواخت و مناسب از عناصر نیکل، مس و نانو ذرات اکسید آلومینیوم را نشان داد.
۶. با افزایش چگالی جریان رسوب دهی ریزسختی پوشش های تولید شده ابتدا افزایش سپس کاهش یافت.
۷. مقاومت به خوردگی پوشش های کامپوزیتی تولید شده با افزایش چگالی جریان رسوب دهی کاهش پیدا کرد.

مراجع

1. Bagheri, P., Farzam, M., Mousavi, A., and Hosseini, M., "Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 3804-3810, (2010).
2. Zhang, Y.-h., Ding, G.-f., Cai, Wang, H., and Cai, B., "Electroplating of low stress permalloy for MEMS," *Materials characterization*, vol. 57, pp. 121-126, (2006).
3. Gül, H., Kılıç, F., Aslan, S., Alp, A., and Akbulut, H., "Characteristics of electro-co-deposited Ni- Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings," *Wear*, vol. 267, pp. 976- 990, (2009).
4. Rudnik, E., Burzyńska, L., Dolasiński, Ł., and Misiak, M., "Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 7414-7420, (2010).
5. ZHENG, H., Maozhong, A., and Junfeng, L., "Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ composite coating," *Rare Metals*, vol. 25, pp. 174-178, (2006).
6. Baskaran, I., Narayanan, T. S., and Stephen, A., "Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties", *Materials Letters*, vol. 60, pp. 1990- 1995, (2006).
7. Yao, Y., Yao, S., Zhang, L., and Wang, H., "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings", *Materials Letters*, vol. 61, pp. 67-70, (2007).
8. Saranya, D., Velayutham, D., and Suryanarayanan, V., "Electrodeposition of Ni-Cu alloys from a protic ionic liquid medium-voltammetric and surface morphologic studies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 734, pp. 70-78, (2014).
9. Lee, H.-K., Lee, H.-Y., and Jeon, J.-M. "Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 4711-4717, (2007).
10. Sarac, U., Öksüzöglü, R. M., and Baykul, M. C., "Deposition potential dependence of composition, microstructure, and surface morphology of electrodeposited Ni-Cu alloy films", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, pp. 2110-2116, (2012).

11. Goranova, D., Avdeev, G., and Rashkov, R., "Electrodeposition and characterization of Ni–Cu alloys", *Surface and Coatings Technology*, vol. 240, pp. 204-210, (2014).
12. Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M., Guspiel, J., Koscielny, H., *et al.*, "Effect of current density on properties of Ni–W nanocomposite coatings reinforced with zirconia particles", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 173, pp. 524-533, (2016)
13. Wang, S., Guo, X., Yang, H., Dai, J., Zhu, R., Gong, J., *et al.*, "Electrodeposition mechanism and characterization of Ni–Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid", *Applied Surface Science*, vol. 288, pp. 530-536, (2014).
14. Sarac, U., and Baykul, M. C., "Morphological and microstructural properties of two-phase Ni–Cu films electrodeposited at different electrolyte temperatures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 552, pp. 195-201, (2013).
15. Calleja, P., Esteve, J., Cojocar, P., Magagnin, L., Valles, E., and Gomez, E., "Developing plating baths for the production of reflective Ni–Cu films", *Electrochimica Acta*, vol. 62, pp. 381-389, (2012).
16. Guo, C., Zuo, Y., Zhao, X., Zhao, J., and Xiong, J., "The effects of electrodeposition current density on properties of Ni–CNTs composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 3246-3250, (2008).
17. Srinivas, P., Hamann, S., Wambach, M., Kieschnick, M., Ludwig, A., and Dey, S. R., "Development of Ni–Cu Materials Library by Using Combinatorial Pulsed Electrodeposition", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 66, pp. 429-432, (2013).
18. Saha, R., and Khan, T., "Effect of applied current on the electrodeposited Ni– Al_2O_3 composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 890-895, (2010).
19. Tripathi, v, and Singh, V., "Properties of electrodeposited functional Ni–Fe/AlN nanocomposite coatings," *Arabian Journal of Chemistry*, (2015).
20. Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M., Guspiel, J., Koscielny, H., *et al.*, "Effect of current density on properties of Ni–W nanocomposite coatings reinforced with zirconia particles", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 173, pp. 524-533, (2016).
21. Gyawali, G., Cho, S. H., and Lee, S. W., "Electrodeposition and characterization of Ni– TiB_2 composite coatings", *Metals and Materials International*, vol. 19, pp. 113-118, (2013).
22. Tamilarasan, T., Rajendran, R., Rajagopal, G., and Sudagar, J., "Effect of surfactants on the coating properties and corrosion behaviour of Ni–P–nano- TiO_2 coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 276, pp. 320-326, (2015).
23. Vázquez-Gómez, L., Cattarin, S., Guerriero, P., and Musiani, M., "Influence of deposition current density on the composition and properties of electrodeposited Ni+ RuO_2 and Ni+ IrO_2 composites", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 634, pp. 42-48, (2009).
24. Haciismailoglu, M., and Alper, M., "Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of

- electrodeposited Ni-Cu alloy films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, pp. 1430-1438, (2011).
25. Hou, F., Wang, W., and Guo, H., "Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings", *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 3812-3817, (2006).
 26. Goldasteh, H., and Rastegari, S., "The influence of pulse plating parameters on structure and properties of Ni-W-TiO₂ nanocomposite coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 259, pp. 393-400, (2014).
 27. Pavlatou, E., Stroumbouli, M., Gyftou, P., and Spyrellis, N., "Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36, pp. 385-394, (2006).
 28. Wang, Y., Zhou, Q., Li, K., Zhong, Q., and Bui, Q. B., "Preparation of Ni-W-SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance", *Ceramics International*, vol. 41, pp. 79-84, (2015).
 29. Lajevardi, S., and Shahrabi, T., "Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 6775-6781, (2010).
 30. Allahyarzadeh, M., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S., and Torabinejad, V., "Electrodeposition of Ni-W-Al₂O₃ nanocomposite coating with functionally graded microstructure", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 666, pp. 217-226, (2016).
 31. Shakoor, R., Kahraman, R., Waware, U., Wang, Y., and Gao, W., "Properties of electrodeposited Ni-B-Al₂O₃ composite coatings", *Materials & Design*, vol. 64, pp. 127-135, (2014).
 32. Bakhit, B., Akbari, A., Nasirpour, F., and Hosseini, M. G., "Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique", *Applied Surface Science*, vol. 307, pp. 351-359, (2014).
 33. Ghosh, S., Dey, G., Dusane, R., and Grover, A., "Improved pitting corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-Cu alloys in 3.0 wt.% NaCl solution", *Journal of alloys and compounds*, vol. 426, pp. 235-243, (2006).
 34. Huang, P.-C., Hou, K.-H., Wang, G.-L., Chen, M.-L., and Wang, J.-R., "Corrosion Resistance of the Ni-Mo Alloy Coatings Related to Coating's Electroplating Parameters", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 10, pp. 4972-4984, (2015).

اثر اصلاح سطح الیاف شیشه بر خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه اپوکسی*

شیرین پورحسینی⁽¹⁾ سمانه صاحبیان سقی⁽²⁾ احد ضابط⁽³⁾

چکیده

یکی از مباحث کلیدی در فراوری مواد کامپوزیتی پلیمری توزیع پذیری مطلوب فاز ثانویه و ایجاد فصل مشترکی چسبنده است. در این پژوهش روش‌های متفاوت اصلاح سطح الیاف شیشه بر خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق از اپوکسی EP 2040/2047 و الیاف شیشه از نوع E و آمینو سیلان به منظور عامل دار نمودن سطح الیاف شیشه استفاده شد. فرآیند اسید شویی (10% HCl) الیاف قبل از اعمال سیلان به منظور آماده سازی سطح الیاف انجام شد. ارزیابی سطح الیاف اصلاح شده با کمک آزمون طیف سنجهی مادون قرمز (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های کامپوزیتی با روش نفوذ رزین به کمک خلأ (VIP) ساخته شده و مورد آزمون استحکام برشی نمونه کوتاه قرار گرفتند. نتایج آزمون نشان‌دهنده بهبود 18 درصدی استحکام چسبندگی فصل مشترک در حضور سیلان و عدم افزایش قابل ملاحظه استحکام چسبندگی با فرآیند اسید شویی است که با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فرآیند اسیدشویی منجر به آسیب دیدگی سطحی الیاف شده است.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت، اپوکسی، الیاف شیشه، سیلان، آزمون استحکام برشی نمونه کوتاه.

Effect of Surface Treatment of Glass Fiber on Mechanical Properties of Epoxy Composite

Sh. Pourhosseini

S. Sahebani

A. Zabet

Abstract

The key issue in the processing composite material is to create an appropriate distribution of the secondary phase and make an adhesive interface. In this research, the effect of surface treatment of glass fibers on the mechanical behavior of composites with epoxy matrix has been investigated. EP 2040/2047 epoxy as the matrix and E-glass as the secondary phase has been employed. Similarly, an amino silane as a coupling agent has been used. To change the composition of the glass and regenerate to the hydroxyl groups, activation pretreatment of glass fibers was performed using a 10% (v/v) hydrochloric acid. Surface modification evaluated by using Fourier Transform Infrared spectroscopy. Composite samples were constructed by Vacuum Infusion Process method and short beam shear test has been conducted to determine the performance of the acid treatment and the silane treatment in terms of the interlaminar shear strength. The silane coating glass fibers increased 18% the shear strength of the composite. However, the silane coating on the acid activated glass fibers did not improve the shear strength of the composite.

Keywords Composite, Epoxy, Glass fiber, Silane, Short beam shear test.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ 96/1/20 و نسخه پایانی آن در تاریخ 96/10/9 به دفتر نشریه رسیده است.

(1) کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: S.Sahebani@um.ac.ir

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

(3) دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد.

مقدمه

امروزه کامپوزیت زمینه پلیمری به علت دارا بودن خواص مکانیکی، فیزیکی و مقاومت شیمیایی بسیار عالی در مقایسه با هر یک از اجزای تشکیل دهنده آن مورد توجه قرار گرفته است. از آنجایی که مواد پلیمری به تنهایی خواص مکانیکی مطلوبی ندارند، از فاز تقویت کننده الیافی شکل به صورت معمول در زمینه های پلیمری استفاده می شود که دارای خواص مکانیکی مطلوب تری نسبت به فاز زمینه است. وزن کم، پایداری عالی در شرایط محیطی مختلف، استحکام و سفتی بالا در شرایط بارگذاری بحرانی از مشخصات این دسته از مواد است که در بسیاری از صنایع مانند هوافضا، اتومبیل سازی و انرژی بادی مورد توجه صنعتگران و محققین قرار گرفته است [1,2]. از جمله پرکاربردترین زمینه های مورد استفاده در ساخت کامپوزیت های زمینه، پلیمری رزین های اپوکسی هستند که به علت چسبندگی مناسب، مقاومت مطلوب در برابر عوامل شیمیایی، ویسکوزیته ی پایین به صورت گسترده در ساخت کامپوزیت ها مورد استفاده قرار گرفته می شود. از انواع رایج تقویت کننده های مورد استفاده در رزین های اپوکسی می توان به الیاف شیشه، کولار و کربن اشاره نمود. در این میان، الیاف شیشه با توجه به عملکرد مطلوب نسبت به هزینه ی تمام شده، رایج ترین و پرمصرف ترین نوع الیاف در صنعت کامپوزیت سازی است [3,4].

خواص مکانیکی کامپوزیت به خواص زمینه، الیاف، مورفولوژی سطح الیاف و ماهیت پیوندهای فصل مشترک بین الیاف و زمینه وابسته است. فصل مشترک به عنوان محلی که انتقال بار از زمینه به الیاف صورت می گیرد، وابستگی شدیدی به میزان پیوند شیمیایی، ضخامت و استحکام فاز میانی موجود در فصل مشترک دارد. به همین منظور، مطالعات زیادی در زمینه ایجاد فصل مشترک چسبنده در کامپوزیت انجام شده است تا استحکام، چقرمگی و پایداری محیطی آن بهبود یابد [5,6]. یکی از روش های مؤثر جهت کنترل خواص فصل مشترک، اصلاح سطح الیاف برای ایجاد پیوند بهینه در فصل مشترک است. عوامل اصلاح کننده زیادی مانند عامل کوپلینگ، آهار و فیلم سازها جهت اصلاح

سطح الیاف شیشه وجود دارد که چسبندگی بین الیاف و زمینه را بهبود می بخشد. در این میان، سیلان ها از نوع عوامل کوپلینگ با فرآیند شیمی تر به الیاف ها اضافه می شوند و منجر به چسبندگی مطلوب میان الیاف و زمینه می شوند. سیلان ها به علت دارا بودن دو سر فعال قابلیت واکنش پذیری با زمینه پلیمری ارگانیک و الیاف شیشه غیر ارگانیک را دارند. سیلان ها ترکیباتی با ساختار کلی $Y-Si-OX_3$ می باشند که در آن Y گروه عاملی جهت برقراری پیوند با زمینه بوده و X گروه آلکیلی قابل هیدرولیز جهت برقراری پیوند با سطح الیاف است (شکل 1) [5,7]. پارک و جین [8] اثر اصلاح سطح الیاف شیشه با درصدهای مختلف سیلان را مورد آزمایش قرار دادند. آن ها ترکیب 90% متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و 10% آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان را برای الیاف شیشه انتخاب کردند. طبق نتایج حضور سیلان در فصل مشترک کامپوزیت منجر به بهبود استحکام چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت (ILSS) شده است که به علت تشکیل پیوندهای شیمیایی در فصل مشترک است اما با افزایش در صد سیلان لایه های تشکیل شده بر روی زیرلایه افزایش یافته و خواص مکانیکی کامپوزیت کاهش می یابد.

در این میان، اثر فرآیند آماده سازی سطح الیاف شیشه قبل از اعمال سیلان بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت کمتر مورد توجه قرار گرفته است. فرآیند اسید شویی الیاف شیشه قبل از اعمال سیلان منجر به تغییر ترکیب سطحی الیاف شده و میزان گروه های $-OH$ را بر روی سطح افزایش می دهد. گروه های هیدرولیز شده در سیلان $Si-OH$ تمایل دارند با $Si-OH$ های موجود بر روی سطح الیاف شیشه وارد واکنش شده و تشکیل پیوند $Si-O-Si$ دهند. آماده سازی سطح الیاف شیشه با فرآیند اسید شویی امکان تشکیل گروه های سیلانول بیشتری را بر روی سطح الیاف فراهم می کند (شکل 2) [5,9].

گونزالز و همکاران [10] اثر آماده سازی های متفاوتی را بر روی الیاف شیشه قبل از اعمال آمینوسیلان را مورد مطالعه قرار دادند. آن ها به این نتیجه دست یافتند که میزان

کامپوزیت، به علت خواص و قیمت مناسب از نوع E است. در این تحقیق به منظور مطالعه فصل مشترک کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه در ساخت پره‌های توربین بادی، از الیاف شیشه مرسوم در ساخت این دسته از مواد استفاده گردید. به منظور ایجاد سازگاری و بر هم کنش بهتر الیاف شیشه با زمینه‌ی اپوکسی از عامل کوپلینگ ارگانوسیلان گاما-آمینوپروپیل تری اتوکسی (γ -APTES) محصول شرکت آلدریچ سیگما با خلوص 98% استفاده شد. هم‌چنین اسید هیدروکلریک (HCl 37%) جهت اسیدشویی مورد استفاده قرار گرفت.

اصلاح سطح الیاف شیشه. آماده‌سازی الیاف شیشه در سه حالت، الیاف شیشه با آهار تجاری، الیاف شیشه بدون آهار و الیاف شیشه اسیدشویی شده صورت گرفت. به منظور حذف آهار، الیاف شیشه در دمای 500 درجه سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت حرارت داده شد. این دما با توجه به رفتار حرارتی الیاف شیشه در نمودار وزن سنجی حرارتی TGA انتخاب شد (شکل 3). با توجه به نمودار TGA مشاهده می‌شود که در دماهای بالاتر از 500 درجه سانتی‌گراد، ماده به پایداری رسیده و حذف آهار به‌طور کامل صورت گرفته است.

به‌منظور آماده‌سازی سطح الیاف و تشکیل گروه‌های OH روی سطح، پیش از اعمال سیلان، فرآیند اسیدشویی الیاف در محلولی شامل 10% (v/v) اسید هیدروکلریک، به مدت 3 ساعت در دمای محیط انجام شد. شستشوی نمونه‌ها با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی و حذف کلریدهای آزاد صورت گرفت. عدم حضور کلرید توسط AgNO_3 تشخیص داده شد. در نهایت نمونه‌ها به مدت 1 ساعت در دمای 110 درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

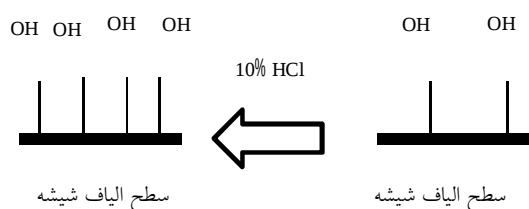
به‌منظور اعمال سیلان بر روی نمونه‌ها، محلولی شامل APTES 0/5% (v/v) به همراه 95%wt اتانول و 5%wt آب مقطر آماده شد. پس‌ازاینکه عامل کوپلینگ به‌وسیله اسید استیک در pH=4 به مدت 1 ساعت هیدرولیز شد، نمونه‌ها به مدت 30 دقیقه در محلول غوطه‌ور بوده و در نهایت در دمای 110 درجه سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت خشک شدند.

سیلان پذیری در حالت الیاف‌های اسید شویی بسیار بیشتر از الیاف در معرض آب قرار گرفته شده است.

رویکرد اصلی در تحقیق حاضر بررسی اثر اصلاح سطح متفاوت بر روی سطح الیاف شیشه و بر هم کنش بهینه بین سیلان و الیاف و تأثیر آن بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت الیاف شیشه/اپوکسی است. بررسی انجام فرآیند اصلاح سطح با آنالیز طیف‌سنجی FTIR صورت گرفت. در ادامه آزمون استحکام برشی نمونه کوتاه ILSS به‌منظور بررسی استحکام چسبندگی فصل مشترک انجام شد. بررسی سطح الیاف نیز به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.



شکل (1) نقش سیلان در فصل مشترک [5]



شکل (2) نقش اسیدشویی بر روی سطح الیاف شیشه [5]

مواد و روش تحقیق

مواد. در تحقیق حاضر، رزین اپوکسی با نام تجاری 2040 Epolem و هاردنر پلی آمینی با نام 2047 Epolem ساخت شرکت آکسون فرانسه، به‌عنوان ماده‌ی زمینه مورد استفاده قرار گرفتند. پایین بودن ویسکوزیته و بالا بودن زمان ژل شدن، علت انتخاب این نوع رزین است. درصد اختلاط این نوع رزین و هاردنر 100/32 است. فاز تقویت‌کننده مورد استفاده در ساخت کامپوزیت، الیاف شیشه نوع E، یک جهت با دانسیته حجمی $2/58 \text{ g/cm}^3$ بود که از شرکت STA ترکیه تهیه شد. بیش از 90% از الیاف شیشه مورد استفاده در صنعت

ابعاد $40\text{mm} \times 15\text{mm}$ تهیه شدند. سرعت انجام آزمون 1mm/min و فاصله بین دو تکیه‌گاه 20mm با بار اعمالی 2KN در نظر گرفته شد. به منظور اطمینان از صحت نتایج، آزمون ILSS برای هر نمونه در سه مرتبه انجام گرفت. میزان ILSS، برای نمونه‌های کامپوزیتی با سطح مقطع مستطیل طبق رابطه (1) محاسبه می‌شود:

$$\text{ILSS} = 0.75 \frac{F}{b \times h} \quad (1)$$

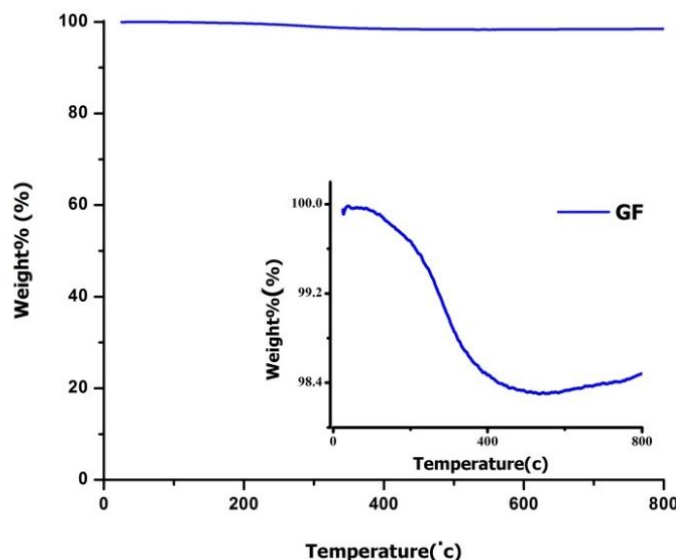
که در این فرمول F بیشترین نیرو، قبل از شکست نمونه، b پهنای نمونه، h ضخامت نمونه و ILSS استحکام نمونه است.

آزمون (FTIR) با دستگاه Thermo Nicolet برای تمام نمونه‌ها انجام شد. 10 میلی‌گرم از نمونه‌ها، در 100 میلی‌گرم پودر پتاسیم برومید KBr رقیق شد. هر نمودار در بازه $4000 - 400\text{cm}^{-1}$ با رزولوشن 4cm^{-1} اندازه‌گیری شد.

به منظور ارزیابی میکروسکوپی سطح خارجی الیاف‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی با ولتاژ 5kV استفاده شد.

ساخت کامپوزیت. ساخت نمونه‌های کامپوزیتی الیاف شیشه/اپوکسی با روش نفوذ رزین به کمک خلأ (VIP) در 4 سری به ابعاد (10×15) سانتی‌متر صورت گرفت. در این فرآیند، لایه‌های الیاف شیشه درون پارچه‌ی داکرون قرار داده شد. برای جریان بهتر رزین، پارچه‌ی مشبکی بر روی پارچه-ی داکرون قرار گرفت. در ادامه روکش پلاستیکی روی نمونه‌ها گذاشته و فرآیند خلأ اعمال شد. بعد از اختلاط رزین و هاردنر عملیات گاززدایی توسط دستگاه مکش صورت گرفته و عملیات تزریق آغاز شد. فرآیند پخت به مدت 2 ساعت در دمای 40 درجه سانتی‌گراد و 16 ساعت در دمای 70 درجه سانتی‌گراد انجام شد. مشخصات کامپوزیت در جدول (1) آمده است.

تجهیزات. به منظور بررسی استحکام چسبندگی فصل مشترک نمونه‌ها، آزمون استحکام برشی نمونه کوتاه (ILSS) در 4 سری Co-AATS، Co-GFTS، Co-GF، Co-UGF (جدول 1) با استفاده از دستگاه Zwick Z250 انجام شد. نمونه‌های آزمون بر اساس استانداردهای ASTM D2344 در 7 لایه به



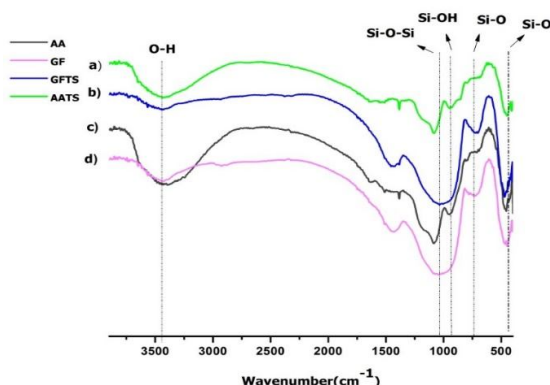
شکل (3) منحنی وزن سنجی حرارتی نمونه GF

جدول (1) مشخصات و کد کامپوزیت‌های ساخته شده

کد نمونه الیاف	عملیات اسیدشویی	عملیات سیلان دار کردن	کد نمونه کامپوزیت
UGF	-	-	Co-UGF
GF	-	-	Co-GF
AA	HCl %10	-	-
GFTS	-	0/5 درصد APTES	Co-GFTS
AATS	HCl %10	0/5 درصد APTES	Co-AATS

نتایج و بحث

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز. نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR) برای نمونه‌های GF، AA، GFTS و AATS در نمودار شکل (4) آورده شده است. اثر اسیدشویی بر روی الیاف شیشه و اثر اعمال آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان در نمودار قابل مشاهده است. پیک جذب مشاهده شده در بازه‌ی $3350-3450 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل ($-OH$) موجود روی سطح الیاف شیشه است. پیک جذبی $Si-O-Si$ سه مشخصه در طیف‌سنجی مادون قرمز شامل ارتعاش غیرمتقارن در نواحی $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش متقارن در نواحی 800 cm^{-1} و ارتعاش خمشی با راکینگ در نواحی 450 cm^{-1} از خود نشان می‌دهد (شکل 4) [11].

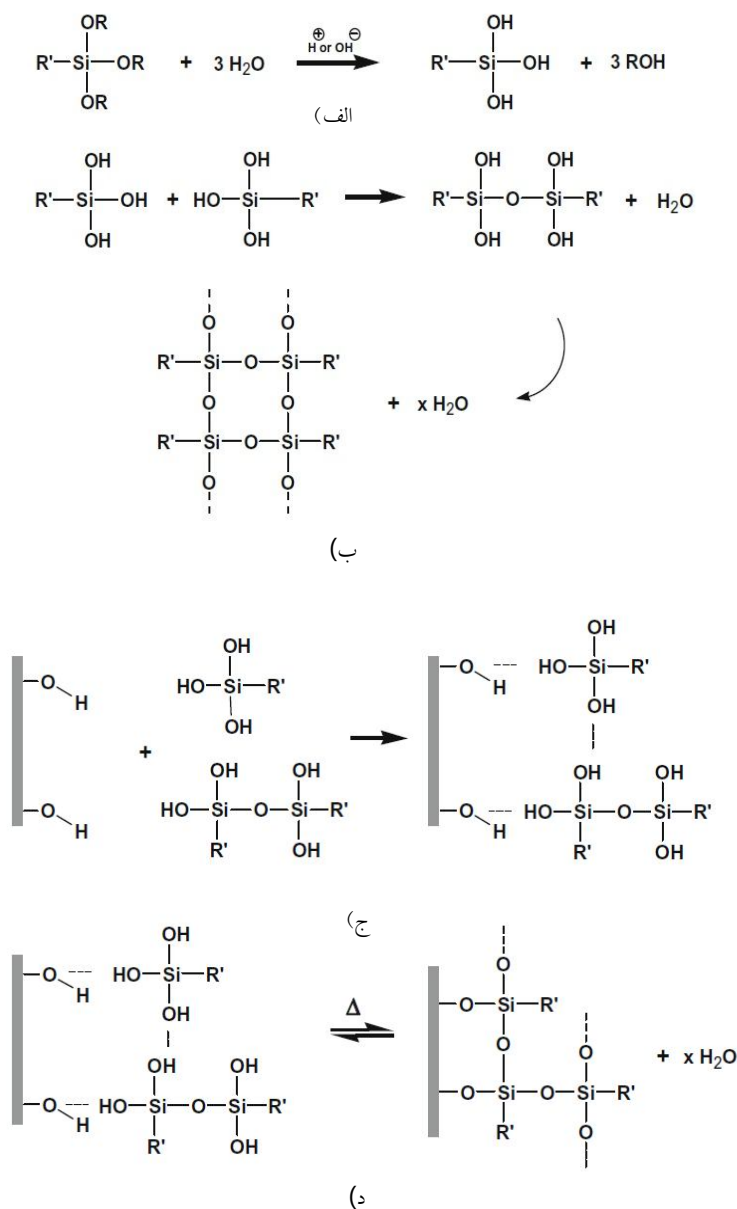


شکل (4): منحنی FTIR نمونه‌های AA، GF، GFTS و AATS

مراحل کلی واکنش بین سطح الیاف شیشه و سیلان APTES در شکل (5) نشان داده شده است. به‌طورکلی واکنش مذکور شامل مراحل متشکل از هیدرولیز عامل سیلان و در ادامه واکنش تراکمی میان گروه‌های هیدروکسیل سطح الیاف شیشه و گروه سیلانول در سیلان صورت گرفته و در نهایت منجر به ایجاد پیوند کووالانت می‌شود.

با توجه به نمودارهای FG و GFTS در عملیات سیلان دار کردن الیاف، جابجایی از پیک $1042/02 \text{ cm}^{-1}$ به پیک $1033/66 \text{ cm}^{-1}$ و عملیات اسیدشویی باعث انتقال این پیک به $1080/84 \text{ cm}^{-1}$ شده است. با مقایسه دو نمودار d، b و دو نمودار a، c باهم می‌توان گفت شدت پیک OH که در محدوده $3350-3450 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارد بعد از فرآیند سیلان دار کردن کاهش یافته که به علت مصرف گروه‌های هیدروکسیل در واکنش تراکمی سطح الیاف است.

فرایند اسیدشویی با اسید هیدروکلریک کاتیون‌های ساختار الیاف شیشه نوع E را از سطح خارج کرده و ساختار سطح الیاف را تغییر می‌دهد. به همین جهت با مقایسه نمونه‌های GF و AA تغییر شکل پیک در بازه‌ی $1600-$



شکل (5) واکنش انجام‌شده در فصل مشترک سیلان و الیاف شیشه [5]

رابطه (1) مقدار ILSS برای نمونه‌های کامپوزیتی در جدول (2) محاسبه گردید. با توجه به نتایج نمونه کامپوزیتی Co-UGF کمترین مقدار ILSS را دارا است. با مقایسه نمونه‌های Co-GF و Co-UGF تفاوت چشم‌گیری در میزان ILSS مشاهده نمی‌شود که این مطلب نشان‌دهنده آن است که حضور آهار تجاری پیوند مطلوبی با زمینه پلیمری برقرار

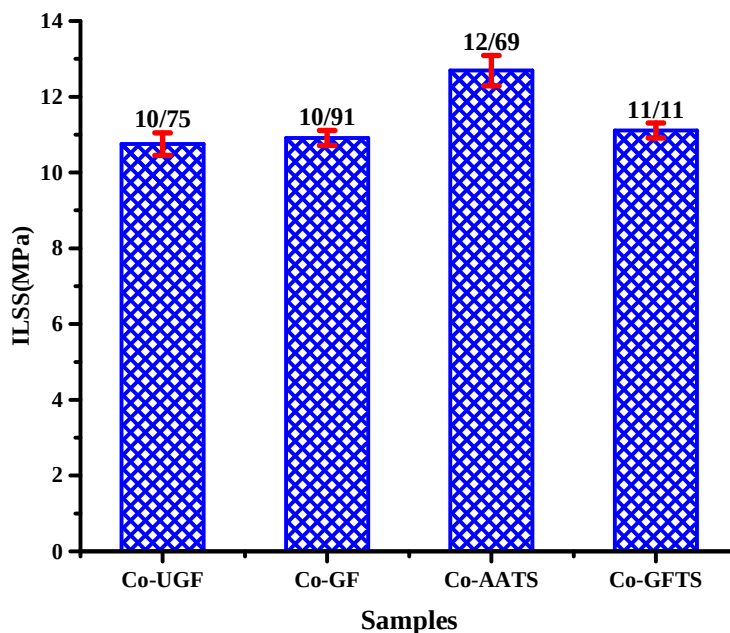
آزمون استحکام برشی نمونه کوتاه. نتایج ILSS در شکل (6) رابطه میان اصلاح سطح انجام‌شده بر روی الیاف شیشه و میزان چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت آمده است. در آزمون استحکام برشی نمونه کوتاه، نیروی برشی اعمال‌شده به نمونه می‌تواند معیار مناسبی جهت بررسی پیوندهای فصل مشترک زمینه و فاز تقویت‌کننده باشد. با استفاده از

پذیری بهتر سیلان با الیاف انجام شد. با توجه به نتایج، بهبود قابل ملاحظه‌ای در این نمونه مشاهده نمی‌شود. کیم و مای [12] نیز گزارش نموده‌اند که بر اثر اصلاح سطح مازاد امکان کاهش چسبندگی فصل مشترک، کاهش استحکام پیوندی و تخریب ساختاری الیاف اتفاق می‌افتد. جونز و بتز [13] نیز نشان دادند که الیاف‌های شیشه قرار گرفته در حلال اسیدی سبب کاهش استحکام الیاف و تنزل ساختار شیمیایی الیاف می‌شود. به همین جهت به نظر می‌رسد تخریب ساختار الیاف شیشه در مرحله اسید شویی قبل از اعمال سیلان، علت عدم بهبود چسبندگی در فصل مشترک در نظر گرفته شده است.

نکرده است. اگر چه حضور آهار نقش مهمی در بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه ایفا می‌کند و از تجمع رطوبت در فصل مشترک جلوگیری می‌کند، اما با توجه به نتایج به دست آمده در ایجاد چسبندگی و پیوند مطلوب در فصل مشترک فاز زمینه و الیاف شیشه موفق عمل نکرده است. در نمونه Co-GFTS مشاهده می‌شود که وجود سیلان منجر به بهبود 18 درصدی ILSS شده است. این بهبود به علت افزایش چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت و افزایش چسبندگی به علت اعمال سیلان و اصلاح سطح الیاف است. در نمونه Co-AATS عملیات اسید شویی به منظور مهیا شدن سطح الیاف جهت واکنش

جدول (2): نتایج آزمون استحکام برشی نمونه کوتاه

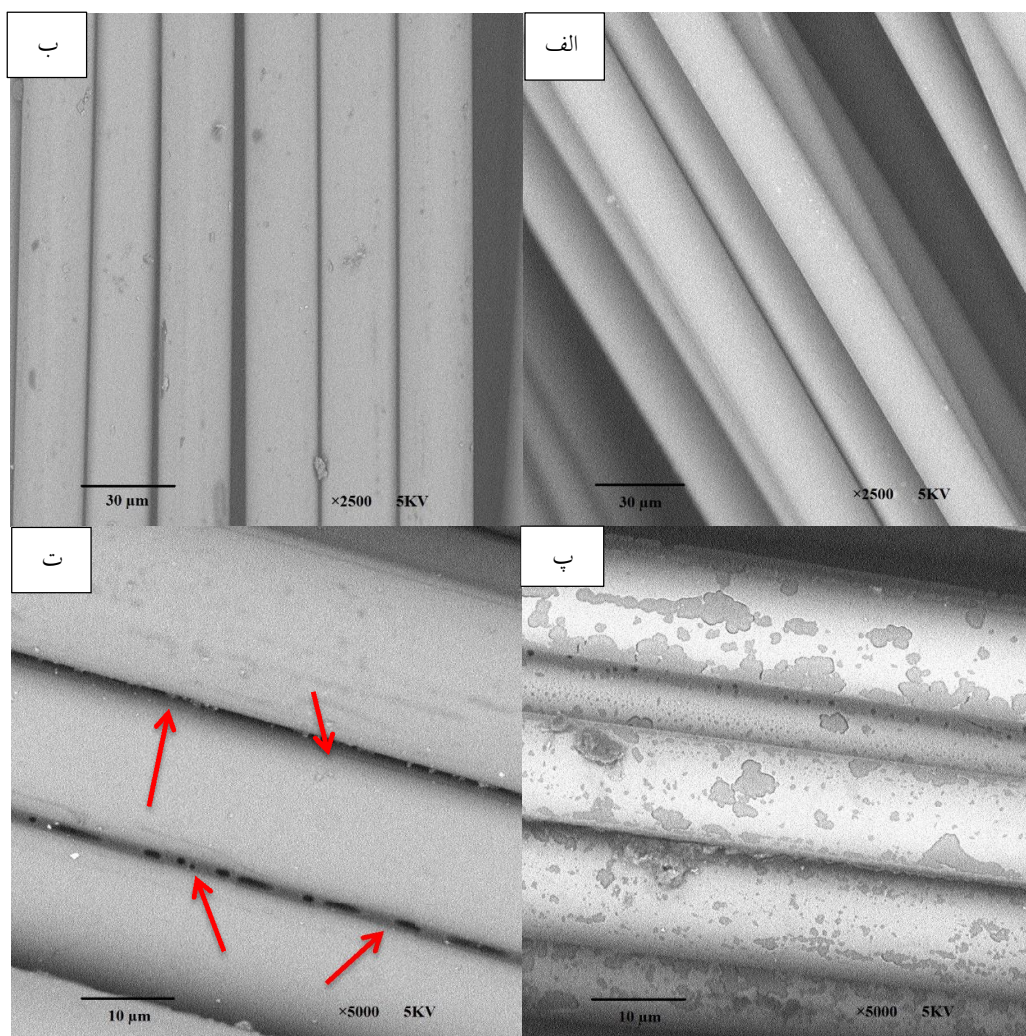
کد نمونه	ضخامت (mm)	پهنای (mm)	نیرو نهایی (N)	ILSS (MPa)
UGF-Co	1/8	12/34	318/58	10/75±0/32
GF-Co	1/95	12/31	350/06	10/91±0/22
GFTS-Co	2/25	12/49	475/11	12/69±0/42
AATS-Co	2/02	12/74	379/49	11/11±0/24



شکل (6) ILSS کامپوزیت‌های اپوکسی/الیاف شیشه با اصلاح سطح متفاوت الیاف

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی. شکل (7-الف - ت) تصاویر SEM نمونه‌های GF, UGF, AATS و GFTS آورده شده است. در شکل (7-الف) آهار تجاری به صورت پوشش لایه‌ای و جزیره‌های کوچک بر روی سطح الیاف به خوبی قابل رؤیت است. تحقیقات استرمن و بردلی [14] نشان داد که روش تجاری اعمال سایننگ بر روی الیاف، منجر به ایجاد پوشش ضخیم و غیریکنواخت بر روی الیاف می‌گردد که به صورت ذرات پراکنده و آگلومره شده در سطح الیاف قابل رؤیت است با حرارت دیدن الیاف در دمای 500 درجه سانتی‌گراد لایه آهار از سطح الیاف کاملاً

حذف شده است (شکل 7-ب). در شکل (7-پ و ت) اعمال سیلان بر روی الیاف شیشه انجام شده است که به صورت لایه‌ای چسبیده بر روی الیاف مشاهده می‌شود. هم‌چنین در شکل (7-پ) آسیب‌دیدگی سطح الیاف در اثر عملیات اسید شویی کاملاً قابل رؤیت است. ترکیبات اولیه الیاف شیشه بر میزان خوردگی الیاف بسیار مؤثر است، هم‌چنین جهت انتخاب شرایط بهینه به منظور جلوگیری از تخریب سطحی الیاف افزایش میزان SiO_2 و پیوند هیدروکسیل سطحی بسیار کلیدی است.



شکل (7) تصاویر SEM نمونه‌های (الف) UGF (ب) GF (پ) AATS (ت) GFTS

نتیجه گیری

چسبندگی فصل مشترک است. در این میان، با انجام عملیات آماده سازی سطح الیاف شیشه با اسیدشویی 10% HCl بهبود قابل ملاحظه ای در چسبندگی فصل مشترک ایجاد نشد که با توجه به تصاویر SEM احتمالاً آسیب دیدگی سطحی الیاف علت این موضوع است.

در این پژوهش بررسی اثر اصلاح سطح الیاف شیشه در طی فرآیند شیمی تر بر استحکام چسبندگی فصل مشترک کامپوزیت زمینه اپوکسی صورت گرفت. اصلاح سطح با کمک عامل کوپلینگ آمینو پروپیل اتوکسی سیلان موجب افزایش 18 درصدی ILSS شد که نشان دهنده بهبود

مراجع

1. Leonard, L., Wong, K., Low, K., Yousif, B., "Fracture behaviour of glass fibre-reinforced polyester composite". *P. I. Mech. Eng. L-J. Mat.*, Vol. 223, No.2, pp.83-89, (2009).
2. Faizal, M.A., Beng, Y.K., Dalimin, M. N., "Tensile property of hand lay-up plain-weave woven e-glass/polyester composite: Curing pressure and Ply arrangement effect". *Born. Sci.*, Vol. 19, pp. 27-34, (2006).
3. Wang, X. Song, L. Pornwannchai, W. Hu, Y. and Kandola, B., "The Effect of Graphene Presence in Flame Retarded Epoxy Resin Matrix on the Mechanical and Flammability Properties of Glass Fiber-Reinforced Composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.*, Vol. 53, pp.88-96, (2013).
4. Park, J.M., Wang, Z.J., Jang, J.H., Gnidakoung, J .R. N., Lee, W.I., Park, J.K., Lawrence DeVries, K., "Interfacial and hydrophobic evaluation of glass fiber/CNT-epoxy nanocomposites using electro-micromechanical technique and wettability test". *Composites Part A*, Vol. 40, No.11, pp. 1722-1731, (2009).
5. Zeyu Liu, Letao Zhang, Erlei Yu., "Modification of Glass Fiber Surface and Glass Fiber Reinforced Polymer Composites Challenges and Opportunities: From Organic Chemistry Perspectiv", *Current Organic Chemistry.*, Vol.19, pp. 991-1010, (2015).
6. F.M. Zhao, N. Takeda., "Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength on tensile strength of unidirectional glass fiber/epoxy composites", *Composites: Part A*, Vol. 31, pp. 1203-1214, (2000).
7. Edwin P. Plueddemann., "Silne Coup-ling Agents", Plenum Press, New York in (1982).
8. Soo-Jin Park and Joong-Seong Jin., "Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fibers/Unsaturated Polyester Composites", *Journal of Colloid and Interface Science.*, Vol.242, pp.174-179, (2001).
9. Olmos D, Lopez-Moron R, Gonzá'lez-Benito J., "The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface", *Compos Sci Technol.*, Vol. 66, No.15, pp. 2758-2768, (2006).
10. Gonzá'lez-Benito J, Baselga J, Aznar AJ., "Microstructural and wettability study of surface pretreated glass fibres", *J Mater Process Technol.*, Vol. 93, pp 129-134, (1999).
11. Min Tae Kim. "Deposition behavior of hexamethydisiloxane films based on the FTIR analysis of Si-O-Si and Si-CH₃ bonds". *Thin Solid Films.*, Vol. 311, pp. 157-163, (1997).

12. Kim. J.K, Mai. Y.W., "Engineered interfaces in fiber reinforced composites". Elsevier, UK, (1998).
13. Jones. R.L., Betz. D., "The kinetics of corrosion of E-glass fibres in hydrochloric acid", *J. Mater Sci.*, Vol. 39, No. 18, pp 5633-5637, (2004).
14. Sterman, S. and H. Bradley., "A new interpretation of the glass-coupling agent surface through use of electron microscopy". *Polymer Engineering & Science.*, Vol. 1, No.4, pp. 224-233, (1961).

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر اکسیداسیون سرامیک دی بوراید زیرکونیوم*

زهره بلک^(۱) مهدی عزیزیه^(۲) حسین کفاشان^(۳)

چکیده

در این پژوهش به بررسی پارامترهای مؤثر بر اکسیداسیون سرامیک دی بوراید زیرکونیوم پرداخته می‌شود. دما، زمان و فشار به همراه افزودنی‌های مختلف (SiC , C_f , MoSi_2 , HfB_2 , ZrC) مورد بررسی قرار گرفتند. طراحی آزمایش به روش تاقوچی انجام شد. فرآیند اکسیداسیون در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره باکسی به مدت یک ساعت انجام شد. مشخص شد که HfB_2 سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می‌شود. نتیجه‌گیری شد که با افزایش میزان ZrC مقاومت به اکسیداسیون کاهش می‌یابد. SiC با تشکیل لایه بروسیلیکاتی سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می‌شود. در میان پارامترهای SPS، دما مؤثرترین پارامتر بود.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ، سیتتر با جرقه پلاسما، مقاومت به اکسیداسیون.

Optimization of Effective Parameters on Oxidation Resistance of ZrB_2 Ceramics

Z. Balak M. Azizieh H. Kafashan

Abstract

In this research, the effective parameters on the oxidation of ZrB_2 ceramics were investigated. Temperature, time and pressure in addition of different additives (SiC , C_f , MoSi_2 , HfB_2 and ZrC) were investigated. Taguchi method was applied for experimental design. Oxidation test was conducted on box furnace at 1600 C for one hour. It was cleared that the HfB_2 resulted to better oxidation resistance. At the presence of ZrC , oxidation resistance was damaged. SiC improves the oxidation resistance by borosilicate layer formation. Finally, among the SPS parameters, temperature is the most.

Key Words Oxidation, ZrB_2 , Taguchi, SPS.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۱/۲۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۵/۱۸ به دفتر نشریه رسیده است.

Email: Zbalak1983@gmail.com

(۱) نویسنده مسئول، استادیار گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران.

(۲) استادیار گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران.

(۳) استادیار گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران.

مقدمه

دی بوراید زیرکونیوم به دلیل داشتن ترکیب منحصربه‌فردی از خواص فیزیکی و مکانیکی چون نقطه ذوب بالا، هدایت حرارتی بالا، استحکام خمشی و سختی بالا در صنایع هوا-فضا، بوته‌های ذوب، الکترودها و پوشش‌ها کاربرد داشته و از این رو طی سال‌های اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است [1,2]. استفاده از این سرامیک، چالش‌هایی را در پی دارد: (۱) مطالعات نشان می‌دهد که طی فرآیند سیتتر فاز خالص دی بوراید بدون اعمال فشار، امکان رسیدن به چگالی کامل وجود ندارد که ناشی از پیوندهای کووالانسی قوی و ضریب نفوذ در خود پایین و به‌علاوه ساختار کریستالی هگزاگونال آن است؛ چراکه در ساختارهای هگزاگونال رشد دانه آئیزوتروپ بوده و سبب حبس شدن تخلخل (درشت شدن دانه نسبت به چگالش ارجح است) می‌شود. در کاربردهای هوا-فضای این سرامیک‌ها، مطالعاتی پیرامون چگالش آن‌ها انجام شده، چراکه کاهش چگالش سبب کاهش خواص آن‌ها می‌شود. بدون استفاده از افزودنی‌ها، سرامیک ZrB_2 فقط در بالای دمای $2000^\circ C$ و با اعمال فشارهای MPa ۲۰-۳۰ یا دماهای کمتر ($1790^\circ C$ - $1840^\circ C$) با اعمال فشارهای بالاتر (800 - $1500 MPa$) امکان‌پذیر است [2].

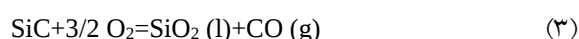
وقتی ZrB_2 در معرض هوا در دمای بالا قرار می‌گیرد، با اکسیژن واکنش داده و تشکیل ZrO_2 و B_2O_3 می‌دهد [3,4]:



در اثر فشار بخار بالا، B_2O_3 در بالای $1100^\circ C$ تبخیر می‌شود:



حذف B_2O_3 در اثر تبخیر سبب باقی ماندن پوسته متخلخل ZrO_2 می‌شود که به‌نوبه خود اکسیداسیون خطی سریع در بالای دمای $1400^\circ C$ را به دنبال دارد. از این رو، استفاده از سرامیک در دماهای بالا، به دلیل مقاومت به اکسیداسیون ضعیف محدود می‌شود. افزودن SiC بر اساس مطالعات انجام شده، سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می‌شود. در بالای دمای $1100^\circ C$ ، SiC با O_2 بر اساس رابطه زیر واکنش می‌دهد:



SiO_2 و B_2O_3 تشکیل‌شده طی واکنش‌های ۱ و ۳، تشکیل بروسیلیکات مایع می‌دهند که سطح نمونه را می‌پوشاند. با افزایش دما، B_2O_3 به‌طور پیوسته از بروسیلیکات مایع حذف می‌شود و سبب تشکیل لایه شیشه‌ای غنی از SiO_2 می‌شود. از آنجایی که SiO_2 در مقایسه با B_2O_3 فشار بخار کمتر و ویسکوزیته بالاتری دارد، لایه غنی از SiO_2 از اکسیداسیون کامپوزیت ZrB_2 - SiC در بالای دمای $1100^\circ C$ محافظت می‌کند [4,5].

از سال ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۰ گروه‌های مختلفی از محققین [3] در ایالات متحده، ایتالیا و چین اکسیداسیون این کامپوزیت را مورد بررسی قرار دادند. به‌عنوان مثال *Fahrenholtz* و همکارانش ساختار پوسته‌های اکسیدی این کامپوزیت را پس از اکسیداسیون در دمای $1500^\circ C$ بررسی کرد. آن‌ها نشان دادند که یک پوسته به‌طور نمونه شامل سه لایه به‌صورت: (۱) لایه شیشه‌ای غنی از SiO_2 ، (۲) لایه نازک ZrO_2 - SiO_2 و (۳) لایه تهی‌شده از SiC است. توسعه ساختار لایه‌ای با استفاده از یک مدل ترمودینامیکی که شامل دیاگرام‌های تبخیر ZrB_2 و SiC است، آنالیز شده است. بر اساس این مدل، لایه تهی از SiC ، در اثر اکسیداسیون فعال SiC زیر پوسته اکسیدی تشکیل می‌شود. به‌طور مشابه، *Carney* و همکارانش نشان دادند که پوسته اکسیدی سرامیک‌های ZrB_2 - SiC ، پس از اکسیداسیون در محدوده دمایی $1400^\circ C$ تا $1600^\circ C$ در هوا، مجدداً متشکل از سه لایه است که در آن لایه سوم شامل زمینه ZrO_2 با ZrB_2 اکسیدشده به‌طور جزئی و اینکلوزن‌های شیشه‌ای Si - B - O است [3].

به‌منظور بهبود مقاومت به اکسیداسیون سرامیک‌های ZrB_2 ، ترکیب‌های حاوی Si مثل SiC ، $MoSi_2$ و $TaSi_2$ مورد استفاده قرار گرفتند. لایه بروسیلیکاتی تشکیل‌شده روی سطح بیرونی زمینه ZrB_2 ، سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون آن در هوا می‌شود. چراکه این لایه نسبت به B_2O_3 تنها، دارای ویسکوزیته و پایداری بالاتر و فشار بخار (فراریت) کمتر است. مطالعات قبلی نشان داده که افزودن SiC ۲۰ vol% به ZrB_2 بهینه خواص را چون مقاومت به اکسیداسیون، خواص مکانیکی و حرارتی را در پی دارد. افزودن SiC با تشکیل لایه

مشخصات پودرهای مورد استفاده ارائه شده است. برای هر نمونه کامپوزیتی پودرها مطابق با مقادیر مشخص شده در جدول (۳) توزین و مخلوط شدند. به منظور کاهش اندازه ذرات و ایجاد اختلاط بهتر با افزودنی‌ها مخلوط پودرها پس از توزین، توسط آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۳ ساعت آسیاب شدند. با توجه به امکان جذب اکسیژن در سطح ذرات پودر، آسیاب در محیط اتانول انجام شد. پس از آسیاب، پودرها خشک شده و مخلوط پودری حاصله درون قالب گرافیتی استوانه‌ای شکل که با ورقه گرافیتی پوشش داده شده، شارژ شده و سپس درون محفظه SPS قرار گرفتند. فرآیند SPS با استفاده از دستگاه SPS مدل SPS-20T-10 انجام شد. دما، زمان و فشار اعمالی هر نمونه با توجه به طراحی آزمایش صورت گرفته، انجام شد (جدول ۳). پس از فرآیند SPS، به منظور برداشتن لایه گرافیتی روی سطح نمونه‌ها، پولیش با سنگ الماسه انجام شد.

به منظور بررسی مقاومت به اکسیداسیون، نمونه‌ها برای زمان یک ساعت در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، در کوره باکسی در اتمسفر محیط قرار گرفتند و سپس میزان اکسید شدن آن‌ها به‌طور چشمی و بر مبنای میزان اکسید شدن مورد بررسی قرار گرفت. بدین معنی که به نمونه‌ها با بیشترین میزان اکسید شدن (کمترین مقاومت به اکسیداسیون) عدد ۵ و نمونه‌ها با کمترین میزان اکسید شدن (بیشترین مقاومت به اکسیداسیون) عدد صفر داده شد و به سایر نمونه‌ها با توجه به میزان اکسید شدن، اعداد بین ۵-۰ داده شد.

محافظ بروسیلیکاتی، اکسیداسیون فعال را تا دمای ۱۶۰۰ °C به تأخیر می‌اندازد. این لایه به دلیل ویسکوزیته بالا، نسبت به اکسیژن نفوذپذیری کمی دارد. مشکل اصلی در دماهای بالای ۱۶۰۰ °C است که لایه شیشه‌ای محافظ در اثر تشکیل SiO(g) شکسته می‌شود [6]. در این تحقیق تلاش می‌شود تا با استفاده از افزودنی‌های مختلف و کنترل پارامترهای فرآیند ساخت، مقاومت به اکسیداسیون را بهبود بخشید.

مواد و روش‌ها

با لحاظ نمودن عوامل تأثیرگذار و تعیین پارامترهای دخیل در مقاومت به اکسیداسیون، ۹ فاکتور دخیل در ۴ سطح به شرح جدول (۱) دسته‌بندی گردید.

شایان یادآوری است که مقادیر سطوح در نظر گرفته شده در هر فاکتور، بر اساس مطالعات انجام شده بر روی کامپوزیت‌های پایه ZrB₂ لحاظ شده است [7,8]. پس از مشخص شدن ۹ فاکتور ۴ سطحی با استفاده از نرم‌افزار Qualitek-4، آرایه اورتوگونال (L 32) حاصل شد (جدول ۳). شایان یادآوری است که اگر برای انجام این تحقیق از روش تاگوچی استفاده نمی‌شد، نیاز به انجام ۲۶۲۱۴۴=۴^۹ آزمایش می‌بود که تقریباً انجام آن غیرممکن است. تعداد آزمایش‌های مورد نیاز و شرایط هر آزمایش با جایگزین نمودن مقادیر جدول (۱) در جدول (۲)، تعیین گردید (جدول ۳).

پس از طراحی آزمایش، پودرهای ZrB₂, MoSi₂, SiC, HfB₂, ZrC و الیاف کربن تهیه شدند. در جدول (۴)

جدول (۱) فاکتورها و سطوح مورد مطالعه در سیتتر

TEST	FAC.1	FAC.2	FAC.3	FAC.4	FAC.5	FAC.6	FAC.8	FAC.7	FAC.9
	SiC Vol%	C _f Vol%	M.t hr	MoSi ₂ Vol%	HfB ₂ Vol%	ZrC Vol%	P MPa	T C	t min
L1	5	0	0	0	0	0	10	1600	4
L2	10	2.5	2.5	2	5	5	20	1700	8
L3	15	5	5	4	10	10	30	1800	12
L4	20	7.5	7.5	6	15	15	40	1900	16

جدول (۲) آرایه اورتوگونال (L 32) تعیین شده توسط نرم افزار QUALITEK-4 بر اساس تعداد فاکتور و سطوح مورد مطالعه

S.	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	F.7	F.8	F.9
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4	4	4	4	4
5	2	1	1	2	2	3	3	4	4
6	2	2	2	1	1	4	4	3	3
7	2	3	3	4	4	1	1	2	2
8	2	4	4	3	3	2	2	1	1
9	3	1	2	3	4	1	2	3	4
10	3	2	1	4	3	2	1	4	3
11	3	3	4	1	2	3	4	1	2
12	3	4	3	2	1	4	3	2	1
13	4	1	2	4	3	3	4	2	1
14	4	2	1	3	4	4	3	1	2
15	4	3	4	2	1	1	2	4	3
16	4	4	3	1	2	2	1	3	4
17	1	1	4	1	4	2	3	2	3
18	1	2	3	2	3	1	4	1	4
19	1	3	2	3	2	4	1	4	1
20	1	4	1	4	1	3	2	3	2
21	2	1	4	2	3	4	1	3	2
22	2	2	3	1	4	3	2	4	1
23	2	3	2	4	1	2	3	1	4
24	2	4	1	3	2	1	4	2	3
25	3	1	3	3	1	2	4	4	2
26	3	2	4	4	2	1	3	3	1
27	3	3	1	1	3	4	2	2	4
28	3	4	2	2	4	3	1	1	3
29	4	1	3	4	2	4	2	1	3
30	4	2	4	3	1	3	1	2	4
31	4	3	1	2	4	2	4	3	1
32	4	4	2	1	3	1	3	4	2

جدول (۳) شرایط انجام هر آزمایش بر اساس فاکتور و سطوح مورد مطالعه (تعیین شده به کمک نرم افزار QUALITEK-4)

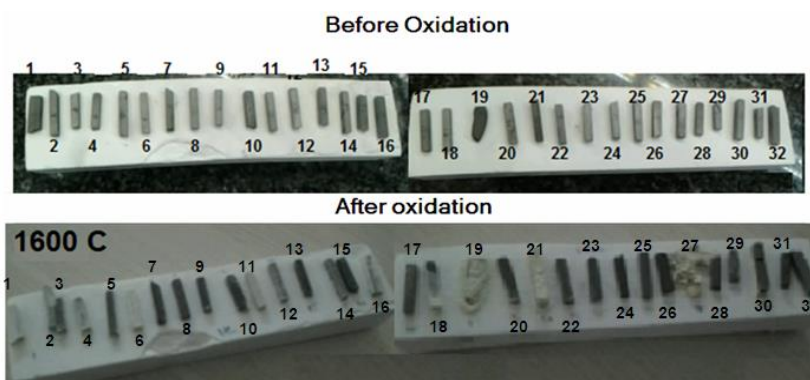
TEST	FAC.1	FAC.2	FAC.3	FAC.4	FAC.5	FAC.6	FAC.7	FAC.8	FAC.9
	SiC Vol%	C _f Vol%	M. t h	MoSi ₂ Vol%	HfB ₂ Vol%	ZrC Vol%	Temp. C	Press. MPa	Time Min
1	5	0	0	0	0	0	1600	10	4
2	5	2.5	2.5	2	5	5	1700	20	8
3	5	5	5	4	10	10	1800	30	12
4	5	7.5	7.5	6	15	15	1900	40	16
5	10	0	0	2	5	10	1800	40	16
6	10	2.5	2.5	0	0	15	1900	30	12
7	10	5	5	6	15	0	1600	20	8
8	10	7.5	7.5	4	10	5	1700	10	4
9	15	0	2.5	4	15	0	1700	30	16
10	15	2.5	0	6	10	5	1600	40	12
11	15	5	7.5	0	5	10	1900	10	8
12	15	7.5	5	2	0	15	1800	20	4
13	20	0	2.5	6	10	10	1900	20	4
14	20	2.5	0	4	15	15	1800	10	8
15	20	5	7.5	2	0	0	1700	40	12
16	20	7.5	5	0	5	5	1600	30	16
17	5	0	7.5	0	15	5	1800	20	12
18	5	2.5	5	2	10	0	1900	10	16
19	5	5	2.5	4	5	15	1600	40	4
20	5	7.5	0	6	0	10	1700	30	8
21	10	0	7.5	2	10	15	1600	30	8
22	10	2.5	5	0	15	10	1700	40	4
23	10	5	2.5	6	0	5	1800	10	16
24	10	7.5	0	4	5	0	1900	20	12
25	15	0	5	4	0	5	1900	40	8
26	15	2.5	7.5	6	5	0	1800	30	4
27	15	5	0	0	10	15	1700	20	16
28	15	7.5	2.5	2	15	10	1600	10	12
29	20	0	5	6	5	15	1700	10	12
30	20	2.5	7.5	4	0	10	1600	20	16
31	20	5	0	2	15	5	1900	30	4
32	20	7.5	2.5	0	10	0	1800	40	8

جدول (۴) مشخصات مواد اولیه

نوع پودر	متوسط اندازه دانه / قطر μm
ZrB ₂	20
SiC	25
C _f , الیاف کربن	T800, 5
MoSi ₂	25
HfB ₂	30
ZrC	20

نتایج و بحث

شکل (۱) نمونه‌های اکسید شده پس از یک ساعت در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. میزان اکسید شدن نمونه‌ها بر اساس شکل ظاهری در محدوده ۰-۵ امتیازدهی شد (جدول ۵). سپس نتایج به نرم‌افزار داده شده و نمودارهای تأثیر هریک از فاکتورها بر اکسیداسیون به دست آمد.



شکل (۱) تصاویر نمونه‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت

جدول (۵) داده‌های اکسیداسیون تمامی کامپوزیت‌ها

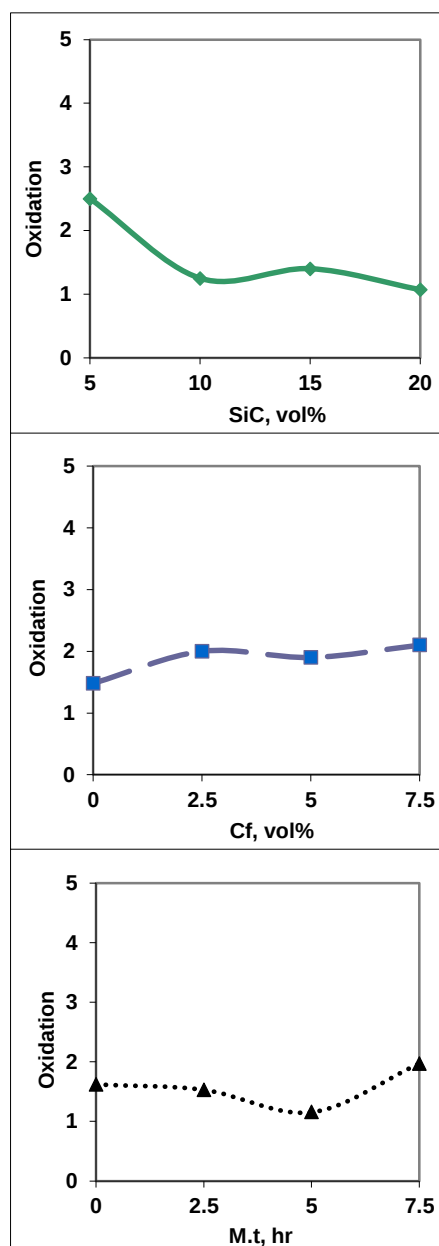
Comp.	Oxidation	Comp.	Oxidation
1	3	17	1
2	2.25	18	3.25
3	1.25	19	4.75
4	3	20	1.25
5	1.5	21	4
6	3.5	22	0.5
7	0.25	23	0.25
8	0.25	24	0
9	0.5	25	0
10	0.75	26	0
11	3	27	5
12	2.25	28	0.25
13	0.5	29	1.75
14	1.75	30	4
15	0.5	31	0.1
16	0	32	0

در زیر دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، ZrB_2 به سرعت اکسید شده و تشکیل B_2O_3 مایع می دهد که به عنوان سدّی در برابر نفوذ اکسیژن عمل نموده و سبب اکسیداسیون غیرفعال سرامیک ZrB_2 می شود. در بالای دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد، B_2O_3 به دلیل تبخیر سریع غیر محافظ می شود. SiC با تشکیل لایه شیشه ای ویسکوز حاوی سیلیکا با نقطه ذوب بالاتر و فشار بخار پایین تر، به طور مؤثری مقاومت به اکسیداسیون را بهبود می دهد. درواقع ZrB_2 حاوی SiC تا دماهای بالای ۱۸۰۰-۱۷۰۰ درجه سانتی گراد مؤثر هستند [6].

به علاوه، مشاهده شد که با افزایش میزان SiC ، مقاومت به اکسیداسیون نیز افزایش می یابد (شکل ۲). بسیاری از محققین رفتار اکسیداسیون ZrB_2-SiC را مطالعه نمودند [10-14]. Fahrenholtz و همکارانش ساختار پوسته های اکسیدی ZrB_2-SiC پس از اکسید شدن تا دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد بررسی کردند [11,13,14]. آن ها نشان دادند که پوسته اکسیدی شامل سه لایه: (۱) لایه غنی از SiO_2 ، (۲) لایه نازک ZrO_2-SiO_2 ، (۳) لایه تهی شده از SiC . W. M. Guo و همکارانش [3] میزان SiC بر رفتار اکسیداسیون کامپوزیت های ZrB_2 را با ۱۰ و ۳۰ درصد حجمی SiC بررسی کردند. آن ها دریافتند که با وجود این که در ۱۰ درصد حجمی SiC ، لایه شیشه ای بیرونی تشکیل می شود، ولی مشخص های ساختاری آن با ۳۰ درصد حجمی متفاوت است. در لایه شیشه ای با ۱۰ درصد حجمی SiC ، اینکلوزن های ZrO_2 مشاهده می شوند، درحالی که در ۳۰ درصد حجمی اینکلوزن های ZrO_2 بسیار کمی مشاهده می شود. همچنین غلظت B_2O_3 لایه شیشه ای ۳۰ درصد حجمی SiC کمتر از ۱۰ است. غلظت کمتر B_2O_3 سبب ویسکوزیته بالاتر لایه شیشه ای ۳۰ درصد SiC شده و نفوذ اکسیژن را به تأخیر می اندازد. در نهایت، ویسکوزیته بالاتر و ZrO_2 کمتر سبب اکسیداسیون بهتر لایه شیشه ای ۳۰ درصد SiC نسبت به ۱۰ درصد می شود. به علاوه سینیتیک اکسیداسیون استخراج شده برای لایه ۱۰ درصد SiC رفتار پارابولیک ($n=2$) و برای ۳۰ درصد لگاریتمی ($n=3$) بوده که بیانگر این است که لایه ۳۰ درصد SiC محافظ تر از ۱۰

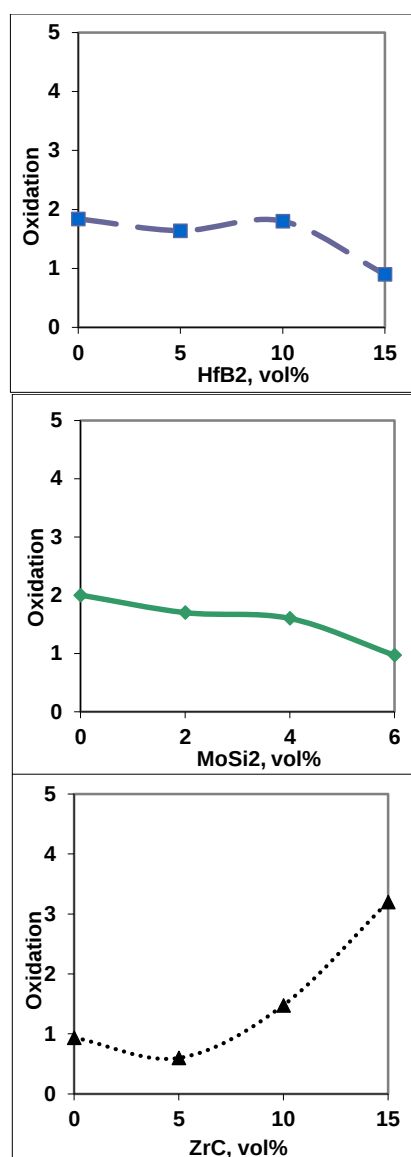
بررسی تأثیر SiC ، Cr و $M.t$ بر اکسیداسیون

با توجه به شکل (۲) مشاهده می شود که افزودن SiC سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می شود که با نتایج سایر محققین سازگاری دارد. افزودنی های که سبب تشکیل پوسته سیلیسی می شوند چون SiC یا $MoSi_2$ مقاومت به اکسیداسیون را تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد بهبود می دهند [9]. درواقع، SiC با تشکیل لایه شیشه ای، مقاومت به اکسیداسیون را بهبود می دهد.



شکل (۲) تأثیر SiC ، Cr و $M.t$ بر اکسیداسیون

کامپوزیت‌های ۴، ۷، ۱۰، ۱۳، ۲۰، ۲۳ و ۲۶ در کنار سایر افزودنی‌ها و شرایط SPS، سبب اکسیداسیون کم (۱/۲۵) آن‌ها می‌شود؛ تنها استثناء نمونه ۴ است که اکسیداسیون آن بیش از ۱/۲۵ (۳) است. این مسئله به میزان بالای ZrC (۱۵ درصد حجمی) آن نسبت داده می‌شود که در ادامه بحث شده است.



شکل (۳) تأثیر HfB₂، MoSi₂ و ZrC بر اکسیداسیون

MoB، محصول اکسیداسیون عنصر Mo در MoSi₂، به پیوستگی لایه سیلیکا کمک کرده و از تبخیر B₂O₃ و MoO₃ جلوگیری می‌کند [17].

درصد است. از این رو، نتیجه‌گیری می‌شود که افزودن بیش‌تر SiC سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می‌شود.

تمامی کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC حاوی ۲۰ تا ۸۰ درصد حجمی SiC پس از اکسیداسیون در دمای ۱۷۷۳ K به مدت ۵۰ ساعت، تشکیل یک لایه پیوسته SiO₂ می‌دهند. با افزایش میزان SiC از ۲۰ به ۸۰ درصد حجمی، ضخامت لایه SiO₂ کاهش می‌یابد. به علاوه در این محدوده ترکیب شیمیایی، ضخامت لایه تهی شده از SiC کاهش یافته و در ۶۵ درصد حجمی SiC قابل‌شناسایی نیست [15].

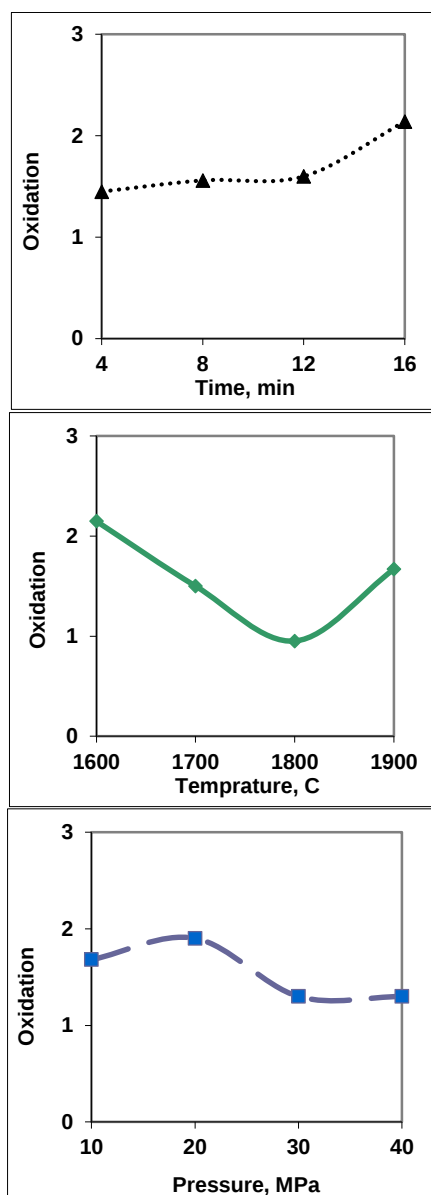
همان‌طور که از عملکرد الیاف کربن در اتمسفر اکسیدکننده انتظار می‌رود، اثر مخربی بر اکسیداسیون داشته و با افزایش آن، اکسیداسیون افزایش می‌یابد. به‌طورکلی، مقاومت به اکسیداسیون الیاف کربن را می‌توان در محدوده دمایی ۳۵۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، با کنترل کردن ناخالصی‌ها بهبود داد [16]. علی‌رغم علم به اثر مخرب الیاف کربن بر مقاومت به اکسیداسیون، در این تحقیق به‌منظور بهبود چقرمگی شکست مورد استفاده قرار گرفتند.

M.t تا ۵ ساعت اثر قابل‌توجهی بر مقاومت به اکسیداسیون ندارد ولی در بیش از آن، اکسیداسیون افزایش می‌یابد. بر اساس تحقیق قبلی [16]، سطح الیاف کربن در زمان آسیاب ۷/۵ ساعت تخریب می‌شود. به نظر می‌رسد که این تخریب پایداری الیاف کربن را کاهش داده و آن‌ها را مستعد به اکسیدشدن می‌کند. به‌علاوه، می‌تواند به فعال‌تر شدن سطح الیاف کربن با افزایش زمان آسیاب و در نتیجه تمایل بیش‌تر سطح الیاف جهت واکنش با اکسیژن نسبت داده شود.

بررسی تأثیر HfB₂، MoSi₂ و ZrC بر اکسیداسیون

اغلب دی سیلیساید‌های فلزی برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون دما بالای سرامیک‌های ZrB₂ دیرگداز مورد استفاده قرار می‌گیرند. همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، MoSi₂ مقاومت به اکسیداسیون ZrB₂ را بهبود می‌دهد. باوجود مقدار کم آن در مقایسه با دیگر افزودنی‌ها چون SiC و HfB₂ (جدول ۳) اثر قابل‌توجهی بر اکسیداسیون دارد (شکل ۳) فقط افزودن ۶ درصد حجمی MoSi₂ در

تا ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد اثر مثبت بر اکسیداسیون داشته ولی در مقادیر بیش تر، سبب افزایش اکسیداسیون می شود. بر اساس داده های تأثیر دما بر اندازه دانه [8]، اندازه دانه به طور قابل توجهی در ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد افزایش می یابد. در نتیجه، به نظر می رسد که ریزساختار ریزتر مقاومت به اکسیداسیون بهتری را به دنبال دارد که البته نیازمند مطالعه بیش تر است.



شکل (۴) تأثیر دما، زمان و فشار بر اکسیداسیون

افزودن ۱۵ درصد حجمی HfB_2 مقاومت به اکسیداسیون سرامیک ZrB_2 را بهبود می دهد ولی مقادیر کمتر، اثر محسوسی ندارد (شکل ۳). HfB_2 و ZrB_2 هر دو جزء مواد دیرگدازی هستند که در دمای بالا اکسید شده و به ترتیب تشکیل فیلم های اکسیدی HfO_2 و ZrO_2 می دهند. از آنجایی که این اکسیدها نقطه ذوب تقریباً برابر دارند، ۲۷۱۵ درجه سانتی گراد، مقاومت به اکسیداسیون آن ها تقریباً یکی است. البته در مطالعه انجام شده توسط M. Malik، روی اکسیداسیون هم دما، ZS به دلیل استحاله فازی ZrO_2 شدیدتر از HS اکسید شد [18].

تأثیر ZrC بر اکسیداسیون کامپوزیت های $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ در شکل (۳) ارائه شده است. افزودن ZrC تا ۵ درصد حجمی تأثیر قابل تر، توجهی بر اکسیداسیون ندارد ولی در مقادیر بیش تر اثر مخرب داشته و اکسیداسیون با سرعت افزایش می یابد. ZrC ، به سه دلیل مقاومت به اکسیداسیون را کاهش می دهد: (۱) ساختار اکسیدی $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ با ۱۵ vol% ZrC در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد شامل یک لایه ZrO_2 با حفره های بزرگ است. این لایه در مقایسه با لایه شیشه ای بروسیلیکاتی نمی تواند به طور مؤثری از نفوذ اکسیژن به سطح کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ جلوگیری نماید [۲۰]. (۲) لایه غنی از SiO_2 در ۱۰ vol% ZrC بسیار نازک تر بوده و در ۲۰ vol% ZrC ناپدید می شود. (۳) اکسیداسیون آشکار ZSZ به اکسیداسیون غیر محافظ ZrC در بالای دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد و انبساط حجمی زیاد استحاله ZrC به ZrO_2 (حدود ۳۲٪) نسبت داده می شود. اکسیداسیون ZS و ZSZ با مقادیر کم ZrC (۱۰ درصد حجمی) از سینیتیک پارابولیکی تبعیت می کند در حالی که در ۲۰ vol% ZrC سینیتیک اکسیداسیون خطی است [21].

بررسی تأثیر دما، زمان و فشار بر اکسیداسیون

تأثیر پارامترهای SPS بر اکسیداسیون در شکل (۴) ارائه شده است. مشخص است که دما بیش ترین تأثیر را نسبت به پارامترهای زمان و فشار دارد. به عبارت دیگر، زمان و فشار اثر ناچیزی بر اکسیداسیون دارند که ناشی از تأثیر کم آن ها بر ریزساختار و اندازه دانه است [7,8]. به علاوه، افزایش دما نیز

اعتبارسنجی

به منظور تأیید نتایج حاصله، روش تاگوچی مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر بهینه برای رسیدن به بهترین مقاومت به اکسیداسیون در جدول (۶) آورده شده است. به منظور اعتبارسنجی کامپوزیتی با سطوح بهینه ساخته شد و مورد آزمون اکسیداسیون قرار گرفت. هیچ گونه اثری از اکسیداسیون بر سطح نمونه مشاهده نشد که با نتیجه پیش بینی شده با تاگوچی همخوانی کامل داشت.

جدول (۶) سطوح بهینه برای رسیدن به بیشترین مقاومت به اکسیداسیون

Factor	SiC	C _f	M.t	MoSi ₂	HfB ₂	ZrC	T	P	t
Optim. Leve.	4	1	1	4	4	1	3	3 or 4	1 or 2 or 3

نتایج

۱. HfB₂ اثر مثبت بر مقاومت به اکسیداسیون سرامیک های پایه ZrB₂ دارد.

سپاس گذاری

این تحقیق مستخرج از طرح تحقیقاتی با عنوان «بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر شوک پذیری و اکسیداسیون دما بالا سرامیک دی بوراید زیرکونیوم» است که تحت حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز انجام شده است.

مراجع

1. M. Shahedi, Asl, M. Ghassemi Kakroudi, B. Nayeibi, H. Nasiri,, Taguchi analysis on the effect of hot pressing parameters on density and hardness of zirconium diboride, *international Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 50, No. 5, pp. 313-320, (2015).
2. M. R. George, "Studies of ultra-high temperature ceramic composite components: synthesis and characterization of HfO_xC_y and Si oxidation in atomic oxygen containing environments", P.H.D Thesis in ceramic engineering, Vander bilt university, Nashville Tennessee, (2008).
3. W. M. Guo, G. J. Zhang, Oxidation resistance and strength retention of ZrB₂-SiC ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, (2010). Vol. 30, No. 3, pp. 2387-2395
4. P. Sarin, P.E. Driemeyer, R.P. Haggerty, D.-K. Kim, J.L. Bell, Z.D. Apostolov, W.M. Kriven, In situ studies of oxidation of ZrB₂ and ZrB₂-SiC composites at high temperatures, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2375-2386, Vol. 30, No. 11, pp. 2375-2386, (2010).
5. A. Rezaie, G. William, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500°C, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, No. 6 pp. 2495-2501, (2007).
6. J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, W. Han, Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2200° C, *Composites*

- Science and Technology, Vol. 68, No. 3, pp.799-806, (2008).
7. Z. Balak, M. Zakeri, M. Rahimipour, E. Salahi, Taguchi design and hardness optimization of ZrB₂-based composites reinforced with chopped carbon fiber and different additives and prepared by SPS, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 639, No. 9, pp. 617-625, (2015).
 8. Z. balak, M. Zakeri., Application of Taguchi L32 orthogonal design to optimize flexural strength of ZrB₂-based composites prepared by spark plasma sintering, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 55, 58–67, Vol. 55, No. 2, pp. 58-67, (2016).
 9. F. Monteverde., *Corrosion Science*; 47, 2020–33, (2005).
 10. J. Li, T.J. Lenosky, C.J. Först, S.Yip, Thermochemical and Mechanical Stabilities of the Oxide Scale of ZrB₂ + SiC and Oxygen Transport Mechanisms, *J Am Ceram Soc.*, Vol. 91, No. 5 pp. 1475-80, (2008).
 11. A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, Oxidation of zirconium diboride–silicon carbide at 1500° C at a low partial pressure of oxygen, *J Am Ceram Soc.*, Vol. 89, No. 10, pp. 3240-5, (2006).
 12. F. Monteverde, A. Bellosi, Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂, *J Electrochem Soc*, 150, 552–559, Vol. 150, No. 11, pp. 552-559, (2003).
 13. A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂–SiC, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, No. 8, pp. 2735-2744, (2007).
 14. W. G. Fahrenholtz, Thermodynamic Analysis of ZrB₂–SiC Oxidation: Formation of a SiC-Depleted Region, *J Am Ceram Soc*, Vol. 90, No. 1 pp. 143-8, (2007).
 15. P. A. Williams, R. Sakidja, J. H. Perepezko, P. Ritt, Oxidation of ZrB₂–SiC ultra-high temperature composites over a wide range of SiC content, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, No. 14, pp. 3875-3883, (2012).
 16. J. D. Buckley, D. D. Edie, carbon-carbon materials and composites, Published in the United States of America by Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey 07656, 238, (1993).
 17. Z. Wang, Y. Niu, C. Hu, H. Li, Y. Zeng, X. Zheng, M. Ren, J. Sun, High temperature oxidation resistance of metal silicide incorporated ZrB₂ composite coatings prepared by vacuum plasma spray, *Ceramics International*, Vol. 41, No. 10, pp. 14868-14875, (2015).
 18. M. Mallik, K.K. Ray, R. Mitra, Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂–SiC and HfB₂–SiC composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, No. 1, pp. 199-215, (2011).
 19. W.M. Guo, X.J.Zhou, G.J.Zhang, Y.M.Kan, Y.G.Li, P.L.Wang, “Effect of Si and Zr Additions on Oxidation Resistance of Hot-pressed ZrB₂-SiC Composites with Polycarbosilane as a Precursor at 1500 Degrees C,” *J. Alloy. Compd.*, Vol. 471, No. 5, pp. 153-156, (2009).
 20. D.W. Ni, G.J. Zhang, F.F. Xu, W.M. Guo, Initial stage of oxidation process and microstructure analysis of HfB₂-20 vol.% SiC composite at 1500oC, *Scr.Mater.*, Vol. 64, No. 7, pp. 617-620, (2011).

21. Hu-Lin Liu, Ji-Xuan Liua, Hai-Tao Liua, Guo-Jun Zhang, Changed oxidation behavior of ZrB_2 -SiC ceramics with the addition of ZrC, *Ceramics International*, Vol. 41, No. 6, pp. 8247-8251, (2015).

بررسی ترشوندگی و سایر خواص فیزیکی ذرات کنسانتره سنگ آهن های مصرفی در واحد گندله سازی شرکت فولاد مبارکه*

مهدی علی زاده^(۱)محسن علی زاده^(۲)

چکیده

اساساً مشخصات فیزیکی نظیر شاخص های ترشوندگی، اندازه، توزیع و شکل ذرات کنسانتره های سنگ آهن بر قابلیت گندله شوندگی و مشخصه های کیفی گندله خام تولیدی تأثیر به سزایی دارد. در این تحقیق، کیفیت کنسانتره های مصرفی در واحد گندله سازی شرکت فولاد مبارکه، توسط شاخص های مذکور مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای اندازه گیری شاخص ترشوندگی، نمونه هایی از دو توده سنگ معدن چادرملو با عیار پایین و عیار بالا و همچنین از سنگ معدن سنگان تهیه و توسط سیال های مختلف بررسی شد. جهت ارزیابی شکل، اندازه و توزیع ذرات پودرهای کنسانتره مصرفی از میکروسکپ الکترونی روبشی، دستگاه اندازه گیری لیزری ذرات به روش SLS و الک لرزان استفاده شد. از آزمون BET و فیشر برای تعیین توزیع تخلخل و سطح ویژه ذرات بهره گرفته شد. بهترین ترشوندگی، مربوط به سنگ معدن چادرملو با عیار بالا است که توسط محلول چسب آلی کریوکسیل متیل سلولز حاصل شده است. افزودن محلول سود به مخلوط مواد، موجب کاهش میزان ترشوندگی ذرات شده است. متوسط اندازه ذرات در مخلوط مواد آسیاب شده دارای اندازه حدود ۱۰ میکرون به دست آمده که باعث توزیع نامناسب و تشکیل میکروآگلومره در پودر شده است. نتایج آزمون BET نشان داد که با توجه به تخلخل بسیار کم ذرات، سطح ذرات از زبری پایینی برخوردار است.

واژه های کلیدی کنسانتره سنگ آهن، گندله شوندگی، چسب آلی، ترشوندگی، توزیع اندازه ذرات، میکروآگلومره.

Evaluation of the Wettability and Other Physical Properties of Iron Ore Particles that Consumed in the Pelletizing Plant of Mobarakeh Steel Co.

M. Alizadeh

M. Alizadeh

Abstract

Mostly, the physical properties of iron ore particles such as wettability, size, size distribution and morphology have important effects on the pellet ability of powder mixtures and quality of green pellet. In this work, these physical properties of particles used in the pelletizing plant of Mobarakeh Steel Co. were studied. The wettability of iron ore particles was evaluated using different wetting media and the samples which were prepared from lumps of low and high purity iron ores (received from Chadormalu and Sangan). The scanning electron microscope, laser diffraction particle sizing measurement (SLS method) and sieve screening experiments were used to evaluate the shape, size and size distribution of particles. The BET and Fisher tests were employed to determine the pore distribution and specific surface area, respectively. The high wettability was measured for high-grade Chadormalu iron ore when Carboxymethyl cellulose organic binder solution was used. The results also showed that the NaOH addition reduces the wettability of iron ore. The average particle size of milled concentrate in the mixed materials was measured around 10 μm. The small particle sizes facilitate the formation of micro-agglomerates in powder and the consequent reduction of capillary pressure during the pellet forming. The results of BET experiment also revealed the reduction in porosity and roughness of particles surfaces.

Key words Iron ore concentrate, Ballability, Organic binder, Wettability, Particle size distribution, Micro-agglomerates.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۲/۱۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۱۰/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

Email: alizadeh@iut.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، دانشیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

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

مقدمه

اساساً گندله‌سازی، به‌منظور استفاده آسان از نرمه‌های سنگ آهن با اندازه کوچک، برای تولید فولاد، در دهه ۱۹۵۰ شروع شد. در این فرایند مخلوط کننده‌هایی در قسمت ورودی دیسک‌های گندله‌سازی وجود دارد که مواد شارژ آن‌ها شامل نرمه (fine)، رطوبت (لجن) و چسب (معمولاً بنتونیت) است. مقدار رطوبت بهینه، علاوه بر تخلخل بین ذرات و مقدار بنتونیت، به اندازه، توزیع، زبری سطح و قابلیت ترشوندگی ذرات جامد وابسته است [1,2]. هرچقدر میزان ترشوندگی (wettability) ذرات کنسانتره افزایش یابد، به لحاظ وجود نیروهای کشش سطحی سیال و فشار ناشی از لوله‌های موئین، جوانه‌زنی و رشد مناسبی در فرایند تشکیل گندله ایجاد می‌شود. ترشوندگی با اندازه زاویه تماس بین مایع و سطح ذره، اثر عکس دارد. به معنای دیگر، با کاهش زاویه تماس، ترشوندگی ذره بیش‌تر می‌شود [3]. بنابراین، ترشوندگی ذرات سنگ آهن، یکی از عوامل اثرگذار بر گندله‌شوندگی است. فرایندهای مختلفی وجود دارند که موجب افزایش خاصیت ترشوندگی ذرات سنگ آهن می‌شوند. تزریق بخار داغ آب به داخل میکسر، اصلاح فرایند شناورسازی (flotation) و استفاده از چسب آلی به‌جای بنتونیت از جمله موارد اصلاح سازی ترشوندگی ذرات سنگ آهن است. استفاده از بخار آب یک روش مناسب برای تر نمودن ذرات با چگالی پایین است [4]. روش دیگر حذف و یا کاهش عوامل ناخالصی (گانگ) و بنتونیت مصرفی در مخلوط مواد است. بنتونیت علاوه بر کاهش ترشوندگی سیال، باعث می‌شود که مواد باطله همچون سلیکا را وارد محصول کند و سعی بر آن است که میزان مصرف بنتونیت در گندله‌سازی کاهش پیدا کند [5,6]. چسب‌های آلی بهترین جایگزین بنتونیت است که دارای خاصیت ترشوندگی فوق‌العاده بالایی است. در سال ۲۰۰۳ کیو (Qiu) و همکارانش راهکارهای عملی در خصوص جایگزینی چسب‌های پلیمری بجای بنتونیت ارائه دادند [7]. آن‌ها دو چسب آلی به نام‌های S-1 و Funa را مورد مطالعه قرار دادند. چسب S-1 دارای دو اتصال آب‌دوست و آنیونی است. نتایج نشان داد که با افزودن چسب S-1 به نرمه کنسانتره مگنتیتی با توزیع ۸۶/۱۰ درصد عبور از ۰/۰۷۴ میلی‌متر (مساحت

سطح ویژه ۱۲۸۰ سانتی‌مربع بر گرم) و میزان رطوبت ۸/۱ درصد، بیشترین استحکام تر و خشک برای گندله نسبت به استفاده از بنتونیت حاصل شده است. آویسن (Iveson) و همکارانش در سال ۲۰۰۰ زاویه تماس آب با کشش سطحی بالا (۷۲ mN/m) و سیلکوه‌گران را روی سنگ آهن استرالیایی بررسی نمودند [3]. مشاهده نمودند که در سنگ‌های آهن ترکیبی اکسید/هیدروکسید با افزایش میزان هماتیت، زاویه تماس زیاد می‌شود.

اندازه ذرات نرمه، اثر قابل توجهی بر نرخ رشد گندله خام دارد [۸]. عوامل اصلی که گندله‌شوندگی را تحت تأثیر قرار می‌دهند شامل اندازه ذرات، شکل ذرات، میزان رطوبت، چسب و ترشوندگی خوب ذرات هستند. معمولاً عدد سطح ویژه (بلین) مناسب در محدوده ۱۵۰۰ الی ۲۰۰۰ سانتی‌متر مربع بر گرم گزارش شده است که تقریباً این میزان عدد بلین معادل با ۷۵ الی ۹۵ درصد اندازه ذرات زیر ۴۵ میکرون است. هرگونه اختلال در عوامل فوق، منجر به افزایش مواد برگشتی و ایجاد نوسانات در اندازه گندله خام تولیدی می‌شود. در این خصوص، اطمینان از وضعیت فرایند خردایش کنسانتره به لحاظ اندازه و توزیع اندازه ذرات، شکل، تخلخل و سطح ویژه ذرات از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. در سال ۲۰۱۵ پال (Pal) و همکاران اثر بلین نرمه را بر کیفیت گندله بررسی نمودند [9]. آن‌ها نتیجه گرفتند که با افزایش عدد بلین از ۱۶۲۸ تا ۲۱۴۵ سانتی‌متر مربع بر گرم، کیفیت گندله به‌واسطه تشکیل پل‌های اتصال جامد در اثر ریز شدن نرمه، بهبود می‌یابد. در این پژوهش، ضمن بررسی زاویه تماس سیالات مختلف با سنگ آهن معادن مورد مصرف در فرایند گندله‌سازی شرکت فولاد مبارکه به مطالعه و بررسی دیگر خواص فیزیکی ذرات (مانند اندازه و توزیع اندازه و شکل ذرات) کنسانتره سنگ آهن‌های مصرفی پرداخته شده است.

روش تحقیق

جهت انجام تحقیق، نمونه‌هایی از دو سنگ معدن چادرملو و سنگان که عمدتاً مگنتیتی بوده و در شرکت فولاد مبارکه اصفهان به‌صورت کنسانتره استفاده می‌شوند، تهیه شد. با توجه به رگه‌های مختلف سنگ آهن در معدن چادرملو،

جدول (۲) به‌طور کامل شرح داده شده است. جهت مطالعه شکل، اندازه و توزیع کیفی اندازه ذرات از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. جهت بررسی اندازه ذرات با SEM از روش بزرگ‌ترین خط افقی برای ۳۵ ذره توسط نرم‌افزار Image J بهره گرفته شد. همچنین از دستگاه آنالیز لیزری اندازه ذرات (particle size analyzer/PSA) با روش پراکندگی استاتیک نور لیزر (SLS) استفاده شد. اندازه‌گیری ذرات با استفاده از روش پراکندگی استاتیک نور لیزر روشی بر اساس الگوی نور پراکنده‌شده روی آشکارساز است. این الگوی نور پراکنده‌شده، مجموعه‌ای از الگوهای پراکندگی است که توسط هر یک از ذرات ایجاد می‌شود. به‌وسیله این الگوی پراکندگی، می‌توان اطلاعاتی از اندازه ذرات به دست آورد. علاوه بر این، از آزمون غربالگری با الک برای به دست آوردن توزیع اندازه ذرات استفاده شد. در آزمون غربالگری با الک، پودر روی الک‌ها با مش‌های مختلف ریخته می‌شود و پس از ۱۵ الی ۲۰ دقیقه لرزش، ذرات از الک‌های مختلف عبور نموده و وزن پودرهای باقی‌مانده روی هر الک اندازه‌گیری می‌شود. اطلاعات مربوط به سطح ویژه ذرات بر اساس استاندارد ASTM B330 با استفاده از fisher scientific sub sieve sizer model 95 اندازه‌گیری شد. در روش فیشر از مقدار نفوذ هوا در بستر پودر در حالت پایدار به‌عنوان شاخص برای اندازه‌گیری سطح ویژه استفاده می‌شود. برای اندازه‌گیری تخلخل سطحی ذرات با اندازه‌گیری ایزوترم گاز نیتروژن (در دمای ۷۷ درجه کلوین) توسط دستگاه BET انجام شد.

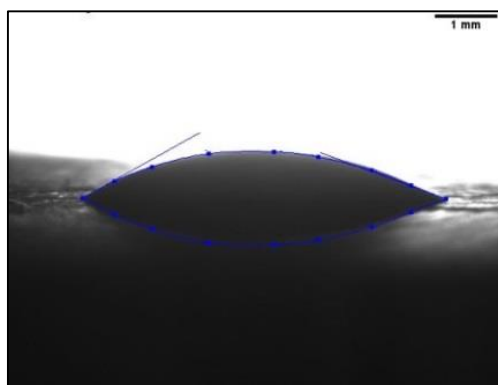
نمونه‌برداری از دو نمونه سنگ عیار پایین و عیار بالا صورت گرفت. ترکیب شیمیایی نمونه سنگ‌آهن‌های مختلف در جدول (۱) نشان داده شده است. جهت اندازه‌گیری ترشوندگی از روش اندازه‌گیری زاویه تماس (contact angle measurement) توسط دوربین رنگی با بزرگ‌نمایی لنز ۲ برابر استفاده شد که اندازه‌گیری بر اساس روش LB-ADSA است (شکل ۱). جهت آماده‌سازی، سطح مقطع سنگ‌آهن پس از مانیت شدن، تا سمباده ۱۰۰۰ صیقل داده شد. آزمون ترشوندگی یا تعیین زاویه تماس دو نمونه قلوه‌سنگ (laumpur) از معادن چادرملو و سنگان با مایع آب مقطر، آب فرایند مصرفی در واحد گندله‌سازی (آب پروسس)، محلول ۵۰ درصد سود (NaOH)، محلول ۵۰ درصد چسب آلی دولاپیکس (Dolapix) و محلول چسب آلی کربوکسیل‌متیل سلولز (Carboxymethyl cellulose/CMC) انجام شد. در این روش در هر بار اندازه‌گیری سه قطره مایع در سه مکان مختلف سطح جامد (توده سنگ‌آهن آماده‌سازی‌شده) قرار داده و زاویه تماس اندازه‌گیری شد. میزان دقت اندازه‌گیری توسط این روش ۰/۰۱ درجه است. برای اندازه‌گیری توزیع و اندازه ذرات، نمونه‌ها از مواد خروجی آسیاب (نمونه A)، نرمه چادرملو (نمونه C) و مواد خروجی از میکسر (نمونه M) گرفته شد. مواد خروجی از میکسر شامل مخلوط مواد آسیاب‌شده سنگان و گل‌گهر همراه با ۵۰ درصد نرمه چادرملو، رطوبت (حدود ۸/۵ درصد) و بنتونیت (حدود ۰/۷ درصد) است که تحت عنوان مخلوط مواد (نمونه M) معرفی شده است. همچنین، مواد شارژ آسیاب (یا نمونه A) از دو سنگ سنگان و گل‌گهر تشکیل شده است. کد نمونه‌ها در

جدول (۱) ترکیب شیمیایی سنگ معادن چادرملو و سنگان

نوع سنگ آهن	Fe _{total}	FeO	P	SiO ₂	TiO ₂	S	Mn	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅
چادرملو	۳۳/۶۶	۱۳/۴۸	۰/۵۷	۳۰/۰۰	۰/۷۶	۰/۰۴	۰/۰۲	۲/۵۴	۳/۰۰	۷/۶۰	۰/۱۷
	۶۶/۸۱	۲۷/۱۷	۰/۶۱	۰/۸۳	۰/۱۳	۰/۳۳	۰/۰۲	۰/۱۱	۲/۴۷	۰/۰۴	۰/۲۸
سنگان	۵۵/۹۰	۱۵/۰۲	-	۹/۰	-	۰/۰۰۳	۰/۲۹	۰/۱۰	۶/۵۰	۱/۱۶	۰/۰۱

جدول (۲) معرفی و کدگذاری نمونه‌ها

ردیف	کد نمونه	نام نمونه	شرح
۱	A	بعد از آسیاب	شامل مخلوط سنگ سنگان و گل گهر
۲	C	چادرملو	نمونه چادرملو
۳	M	بعد از میکسر (یا مخلوط مواد)	شامل مخلوط مواد آسیاب شده سنگان و گل گهر همراه با ۵۰ درصد نرمه چادرملو، رطوبت (حدود ۸/۵ درصد) و بنتونیت (حدود ۰/۷ درصد) است

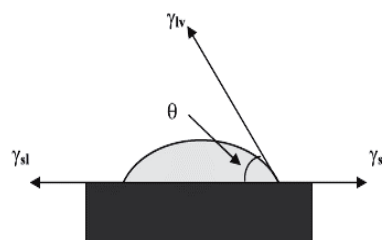


شکل (۱) تصویر مربوط به روش تعیین زاویه تماس (مخلوط سود ۵۰ درصد روی سطح سنگ معدن چادرملو)

نتایج و بحث

ترشوندگی

میزان ترشوندگی جامد توسط مایع، بر اساس زاویه تماس مورد بررسی قرار می‌گیرد. همان‌طور که در شکل (۲) مشخص است با افزایش زاویه تماس بین مایع و جامد، میزان خیس‌کنندگی مایع کاهش یافته است [۱۰]. زاویه تماس می‌تواند بر خواص گندله‌نهایی اثر بسزایی داشته باشد. به‌طوری‌که با کاهش زاویه تماس بین سیال و ذرات سنگ آهن با توجه به رابطه (۱) نیروی موئینگی زیاد می‌شود [3].



شکل (۲) طرح‌واره زاویه تماس بین ذره و مایع

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{r_{eff}} \quad (۱)$$

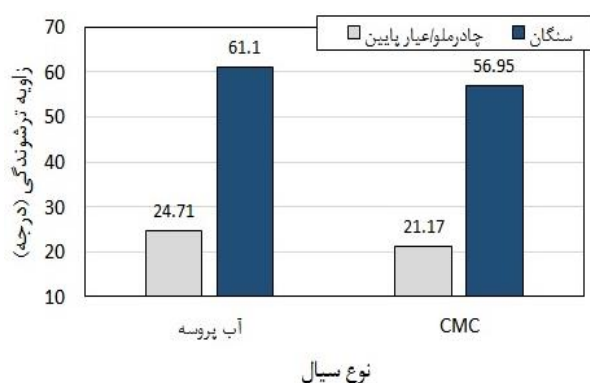
در این رابطه، ΔP_{cap} فشار موئینگی، γ کشش سطحی

یا انرژی سطحی مایع، θ زاویه تماس و r_{eff} شعاع متوسط منفذ مؤثر است. افزایش نیروی موئینگی علاوه بر افزایش استحکام تر گندله، باعث افزایش نرخ رشد (گندله‌شوندگی) گندله می‌شود. بنابراین همواره سعی بر آن است که زاویه ترشوندگی ذرات سنگ آهن کم شود. همچنین، در رابطه (۲) مشخص است که با کاهش زاویه تماس، ضریب گسترش زیاد می‌شود. بنابراین چسب باید به‌گونه‌ای باشد که زاویه تماس را کاهش دهد. به‌طوری‌که در عمل بایستی جهت اصلاح چسب، افزودنی‌هایی با گروه‌های آب‌دوست (hydrophilic) استفاده شود [3].

$$S_H = \gamma_{lv}(\cos \theta - 1) \quad (۲)$$

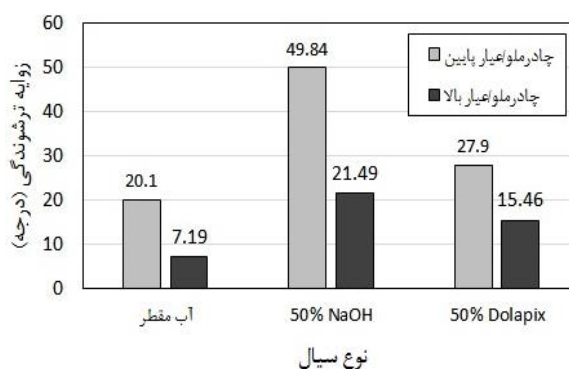
ترشوندگی به ترکیب شیمیایی، خواص فیزیکی و ترموفیزیکی سیال و ترکیب شیمیایی ذرات سنگ آهن وابسته است. انتظار می‌رود که هر یک از اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن دارای زاویه تماس منحصربه‌فردی بین سه فاز بخار-جامد-مایع داشته باشند. این تمایز به چگالی هیدروکسیل موجود در سطح نرمه و تعداد نسبی پیوندهای اکسیدی با اتم‌های آهن سطح وابسته است. به عبارتی، عاملی

است. ملاحظه می‌شود به‌رغم عیار نسبتاً خوب سنگ معدن سنگان و مقدار گانگ کم‌تر آن در مقایسه با سنگ چادرملو با عیار پایین (جدول ۱) ولی قابلیت ترشوندگی سنگ معدن سنگان در مقایسه با چادرملو ضعیف‌تر است. این موضوع به ماهیت ذاتی و ژنز سنگ مربوط می‌شود. در شکل (۵) زاویه ترشوندگی انواع سیال‌های مختلف برای سنگ معدن چادرملو عیار پایین نشان داده شده است. مشخص است که سود موجب شده که ترشوندگی سنگ کاهش یابد. علاوه بر این، محلول چسب آلی CMC بهترین نتیجه را ایجاد نموده که نزدیک به آب مقطر است. گروه‌های آب‌دوست در ساختار شیمیایی چسب آلی CMC موجب افزایش خاصیت ترشوندگی می‌شود. این در حالی است که محلول چسب آلی دارای حالت چسبندگی قوی‌تری (نیروی ویسکوز بیش‌تر سیال) در مقایسه با آب مقطر دارد. به‌طوری‌که محلول چسب آلی، علاوه بر ترشوندگی بیش‌تر ذرات و در نتیجه افزایش فشار ناشی از لوله‌های موئین در بین ذرات، می‌تواند باعث ایجاد اتصال بین ذرات به‌واسطه نیروی ویسکوز شود. بنابراین چسب آلی CMC باعث افزایش استحکام تر و خشک گندله خام می‌شود [6].



شکل (۴) مقایسه زاویه ترشوندگی آب پروسه و چسب آلی CMC روی سنگ معدن سنگان و چادرملو عیار پایین

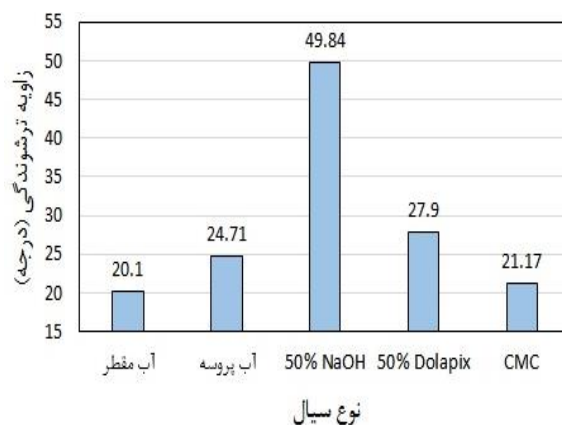
مانند دما که موجب کاهش ظرفیت تعامل پیوند هیدروژن با آب می‌شود، زاویه تماس را افزایش می‌دهد [11]. همچنین باید به این نکته توجه شود که همراه با ذرات سنگ‌آهن دو یا چند ماده معدنی مختلف (کانی) همراه با مواد باطله (گانگ) وجود دارد. در این‌گونه سنگ‌ها، نسبت کانی در سطح، عامل اصلی کنترل نمودن میزان ترشوندگی سنگ است. در شکل (۳) همان‌طور که مشخص است نمونه سنگ چادرملو با عیار بالا، زاویه ترشوندگی کم‌تر (ترشوندگی بیش‌تر) نسبت به سنگ چادرملو با عیار پایین دارد. واضح است که با کاهش عیار، حضور مقدار گانگ (کانی‌های باطله) موجود در ترکیب سنگ بیش‌تر شده و اثر منفی بر خاصیت ترشوندگی سنگ‌آهن داشته است (جدول ۱). علاوه بر این مشخص است که آب مقطر دارای ترشوندگی مناسبی برای سنگ چادرملو است و سود منجر به افزایش زاویه ترشوندگی شده است. بنابراین افزودن محلول سود به مخلوط مواد در فرایند تولید اگرچه از یک‌طرف باعث افزایش فعالیت و جذب آب بیش‌تر بتونیت می‌شود ولی از طرف دیگر میزان ترشوندگی سنگ‌آهن را در مقایسه با آب کاهش می‌دهد [12]. لذا مصرف بیش‌ازاندازه سود می‌تواند تأثیر معکوس بر فرایند گندله‌شوندگی داشته باشد.



شکل (۳) تغییرات زاویه تماس آب مقطر، سود و چسب آلی دولاپیکس با سنگ معدن چادرملو با عیارهای مختلف

مقایسه بین زاویه ترشوندگی سنگ معدن چادرملو (با عیار پایین) و سنگ معدن سنگان توسط سیال آب پروسس (فرایند) و چسب آلی CMC در شکل (۴) نشان داده شده

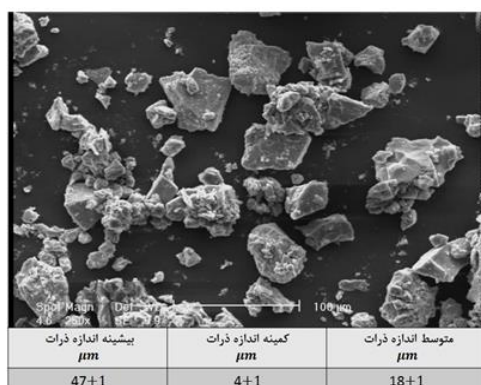
شده است (شکل ۹). جهت تبدیل نتایج آزمون غربالگری از درصد وزنی به درصد حجمی، چگالی ظاهری و واقعی مواد خروجی بعد از آسیاب (نمونه A) به ترتیب $4/2$ و $5/0$ گرم بر سانتی متر مکعب فرض شده است. همچنین سطح ویژه نرمه مواد مخلوط شده (نمونه M) توسط روش فشار حدود $2507 \text{ cm}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که در نتایج آزمون اندازه‌گیری لیزری ذرات برای نمونه A و M مشخص شده است (جدول ۳)، بیش‌ترین توزیع ذرات دارای اندازه حدود 10 میکرون هستند. این در صورتی است که بیش‌ترین توزیع اندازه ذرات در آزمون غربالگری برای نمونه A در محدوده اندازه ذرات $20-37$ میکرون است. علت اختلاف در نتایج دو روش اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات با الک و لیزر، ناشی از تشکیل میکروآگلومرها در پودر در اثر ریز شدن زیاد از حد نرمه است. با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد و سهم انرژی سطحی ذرات قابل توجه می‌شود. علاوه بر این، با حضور نیروهای مختلف الکتریکی، الکترواستاتیکی و مغناطیسی در بین ذرات بسیار ریز، ذرات با تجمع در کنار یکدیگر و تشکیل توده‌های کوچک، انرژی سطحی خود را تا سطح پایداری لازم، کاهش می‌دهند [13]. به‌طور کلی اتصال مکانیکی به وجود آمده بین ذرات باعث شکل‌گیری میکروآگلومره در مواد مخلوط شده، می‌شود. از آنجایی که در روش آزمون SLS این میکروآگلومرها با فشار بالای هوای فشرده از هم جدا می‌شوند، به همین علت است که توزیع اندازه ذرات به‌دست‌آمده توسط دستگاه PSA بسیار متفاوت از نتایج آزمون غربالگری با الک است. زیرا در روش دانه‌بندی با الک امکان متلاشی شدن آگلومرها با لرزش الک فراهم نخواهد بود و به دلیل جدانشدن ذرات تجمع یافته در کنار یکدیگر، اختلاف فاحشی بین این دو روش آزمون حاصل شده است.



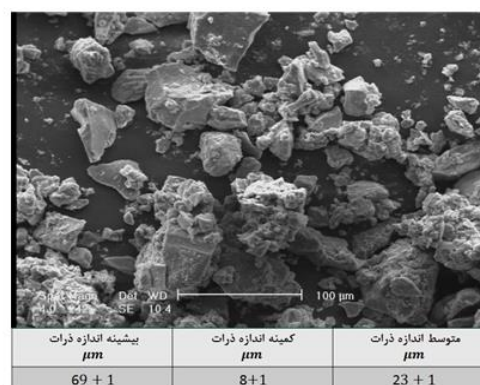
شکل (۵): مقایسه زاویه ترشوندگی آب مقطر، آب پروسه، سود ۵۰ درصد، چسب آلی دولاپیکس و CMC روی سنگ معدن چادرمولو عیار پایین

توزیع، اندازه و سطح ویژه ذرات و تخلخل‌ها

در شکل (۶) تصاویر SEM و نتایج حاصل از بررسی تصویر توسط نرم‌افزار ImageJ برای ذرات کنسانتره چادرمولو (نمونه C) و مخلوط مواد (نمونه M) مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشخص است متوسط اندازه ذرات برای نمونه C و M به ترتیب حدود 18 و 23 میکرون به دست آمد. نتایج مربوط به اندازه‌گیری کمی اندازه و توزیع اندازه ذرات توسط روش SLS برای نمونه M در شکل (۷) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که بیش‌ترین فراوانی توزیع ذرات برای مواد مخلوط شده، بین 11 الی 15 میکرون است. علاوه بر این، نشان می‌دهد که حدود 80 درصد ذرات، دارای اندازه کم‌تر از 20 میکرون است. به دلیل اینکه مواد مخلوط شده حاوی ذرات بسیار ریز لجن و بتونیت است و موجب ایجاد خطا در گزارش توزیع و اندازه ذرات می‌شود، بنابراین، آزمون SLS برای نرمه آسیاب‌شده (نمونه A) که عاری از لجن و بتونیت است، تکرار شد. نتایج آزمون در شکل (۸) نشان می‌دهد که حدود 80 درصد ذرات زیر 25 میکرون هستند. نتایج آزمون PSA برای نمونه M و A در جدول (۳) به‌طور کامل مشخص شده است. این نتایج با داده‌های به دست توسط آزمون غربالگری با الک برای نمونه A که در فرایند تولید و به‌صورت مداوم نمونه‌گیری و انجام می‌شود، مقایسه

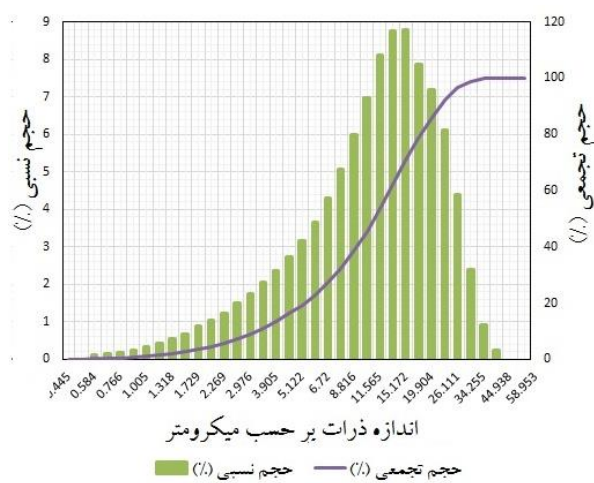


ب) نرمه چادرملو

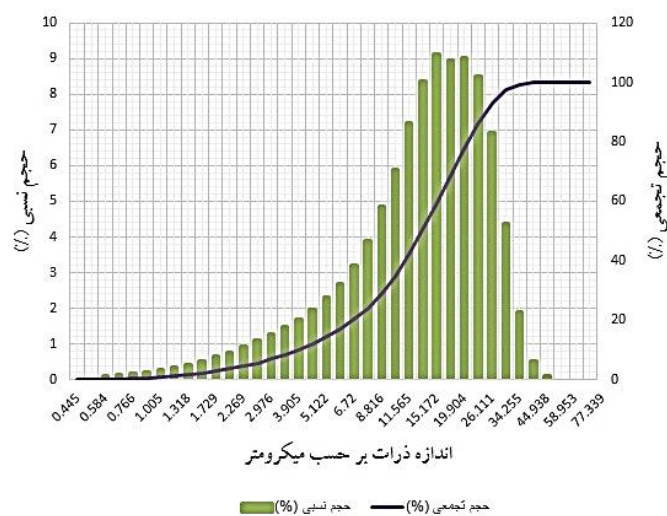


الف) مخلوط مواد

شکل (۶) الف) تصویر SEM و اندازه ذرات مخلوط مواد (نمونه M) و ب) نرمه چادرملو (نمونه C)



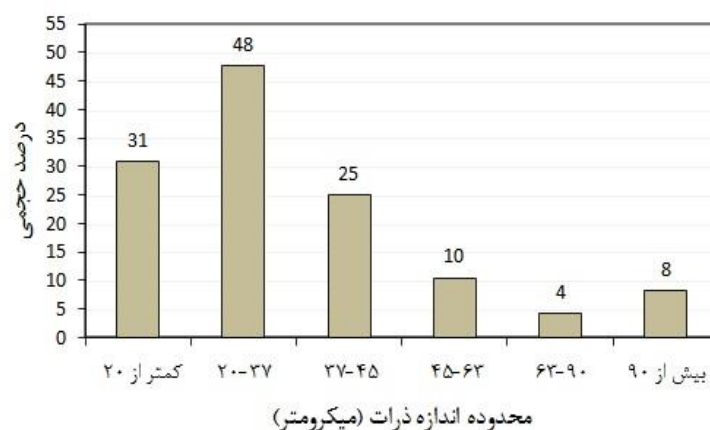
شکل (۷) توزیع اندازه مواد خام گندله مخلوط مواد (نمونه M)



شکل (۸) توزیع اندازه ذرات پودر خروجی از آسیاب (نمونه A)

جدول (۳) نتایج آزمون PSA برای مخلوط مواد (نمونه M) و بعد از آسیاب (نمونه A)

نوع	میانگین μm	میانه μm	مُد μm	D_{10} μm	D_{50} μm	D_{90} μm	واریانس μm^2	انحراف استاندارد μm
نمونه M	۱۱/۸۰	۱۰/۹۲	۱۴/۰۷	۳/۴۰	۱۱/۵۶	۲۲/۷۹	۴۹/۴۳	۷/۰۳
نمونه A	۱۳/۸۴	۱۳/۱۳	۱۴/۲۳	۳/۹۰	۱۳/۲۴	۲۶/۱۱	۵۹/۷۱	۷/۷۲



شکل (۹) نمودار توزیع فراوانی اندازه ذرات حاصل از آزمون غربالگری با الک نمونه A

الک بیش از ۴۵ میکرون نشان داده شده است. در تصویر شکل (۱۱-الف) ذرات قبل از آلتراسونیک و در شکل (۱۱-ب) بعد از آلتراسونیک یا ذرات از هم جدا شده نشان داده شده است. برای پراکنده سازی ذرات، پودر نرمه در الک اتانول ریخته و سپس به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج آلتراسونیک قرار گرفته است. با مقایسه تصاویر الف و ب مشخص است که ذرات تا حدودی از یکدیگر فاصله گرفته اند اما حضور میکروآگلومرها با وجود انجام آلتراسونیک مشاهده می شود (شکل ۱۱-ب). به عبارت دیگر، ذرات با پیوند مستحکمی در یکدیگر قفل شده و با آلتراسونیک نیز به خوبی از یکدیگر جدا نشده اند.

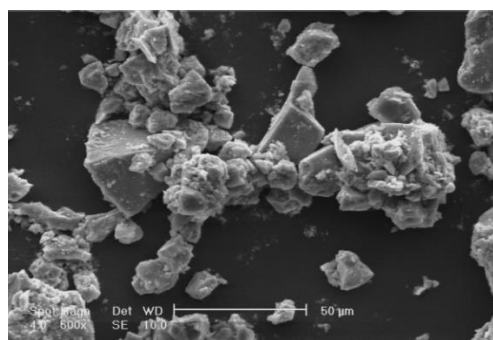
علاوه بر این، از روی تصویر SEM، نرمه پس از آسیاب (نمونه A) و باقیمانده روی الک بالای ۴۵ میکرون در آزمون غربالگری و بعد از آلتراسونیک، اندازه ذرات محاسبه شد (شکل ۱۲). مشاهده می شود که متوسط اندازه دانه حدود ۹ میکرون است در حالی که این اندازه از ذرات به عنوان ذرات بالای ۴۵ میکرون روی الک جدا شده است. همچنین در تصویر شکل (۱۳) مشخص است با وجود اینکه نمونه معرف

در شکل (۱۰) تصویر مختلفی از نحوه قرارگیری ذرات پودر در نمونه M نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود ذرات ریز میکرونی درگیر یکدیگر شده اند و به صورت توده های بزرگ با ابعاد حدود ۱۰۰ میکرونی درآمده اند و این امر سبب می شود تا در فرایند گندله سازی، ذرات منفرد میکرونی به خوبی ایفای نقش نمایند و علی رغم وجود ذرات ریز در مواد، فرایند گندله شونده ذرات با مشکل همراه خواهد بود. در این موارد به منظور جبران افت کیفی قابلیت گندله شونده مواد، مصرف بتونیت افزایش داده می شود. این موضوع خود باعث ایجاد مشکلاتی از قبیل کاهش عیار گندله، افزایش FeO باقی مانده در گندله پخته و افزایش میزان برگشتی دیسک های گندله سازی به دلیل کاهش اندازه گندله های تولیدی می شود.

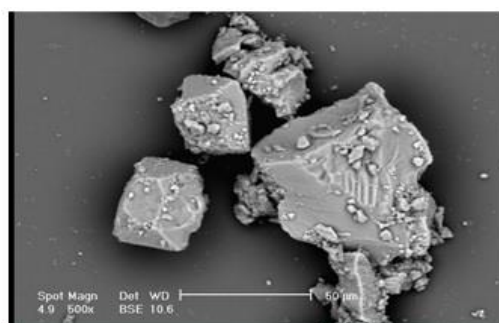
به منظور روشن شدن موضوع و اطمینان از صحت نتایج، پس از انجام آزمون اندازه گیری توزیع ذرات با روش غربالگری، ذرات بیش از ۴۵ میکرون باقی مانده روی الک جدا شد و توسط SEM و PSA مجدداً مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۱۱) تصاویر SEM مربوط به نمونه روی

خلاف انتظار حدود ۹۰ درصد ذرات دارای اندازه کم‌تر از ۲۶ میکرون می‌باشند. این موضوع بیان‌گر آن است که ذرات پودر به دلیل اینکه بیش‌ازحد ریز شده‌اند، دو سازوکار اتصال ذرات شامل برهم‌کنش‌های بین ذرات جامد (attractive force between solids) و اتصالات قفل و بستی (interlocking bands) زیاد شده‌اند و نوسانات دستگاه غربالگری الک قادر به فروپاشی آن‌ها نیست.

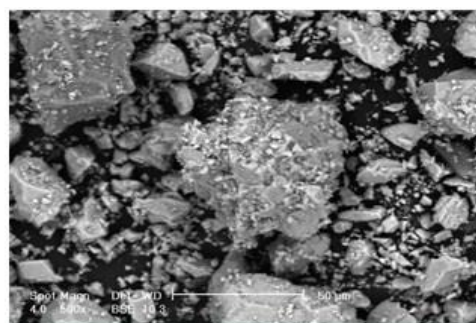
ذرات نرمه با اندازه بیش از ۴۵ میکرون روی الک است، اما وجود درصد اندازه ذرات با اندازه بیش از ۵۰ میکرون خیلی ناچیز است. علاوه بر این، آزمون PSA روی پودر آسیاب‌شده و باقیمانده الک با اندازه بیش از ۴۵ میکرون در آزمون غربالگری انجام شد (شکل ۱۴). در جدول (۴) نتایج حاصل از آزمون PSA مشخص شده است. همان‌طور که مشخص است اندازه متوسط ذرات حدود ۱۳ میکرون است و بر



شکل (۱۰) تصویر SEM از مخلوط مواد (نمونه M)

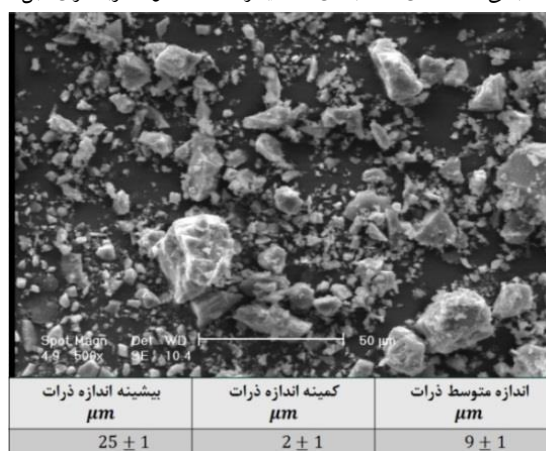


ب) بعد از آلتراسونیک

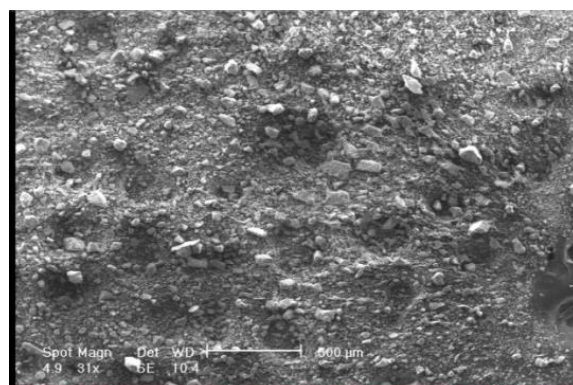


الف) قبل از آلتراسونیک

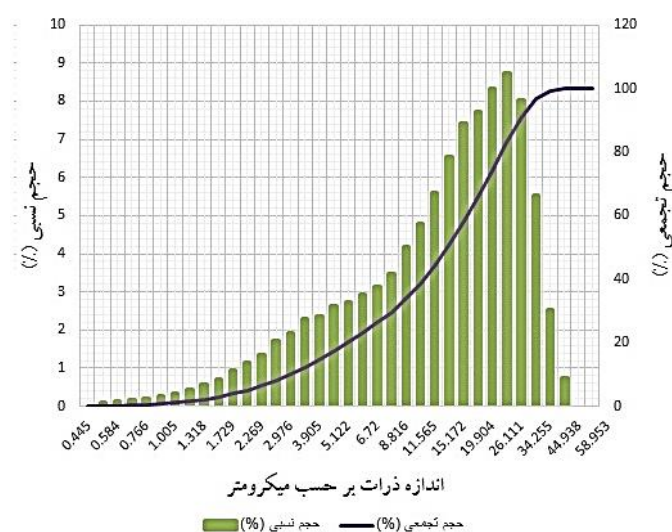
شکل (۱۱) تصویر SEM از نمونه A باقی‌مانده روی الک بالای ۴۵ میکرون در آزمون غربالگری قبل (الف) و بعد از آلتراسونیک (ب)



شکل (۱۲) تصویر SEM و اندازه ذرات خروجی آسیاب (نمونه A) و باقیمانده روی الک بالای ۴۵ میکرون



شکل (۱۳) تصویر SEM نرمه پس از آسیاب (نمونه A) و باقیمانده روی الک بالای ۴۵ میکرون



شکل (۱۴) توزیع اندازه ذرات بعد از آسیاب (نمونه A) و باقیمانده روی الک بالای ۴۵ میکرون

جدول (۴) نتایج آزمون PSA برای خروجی آسیاب (نمونه A) و باقیمانده روی الک بالای ۴۵ میکرون

میانگین	میان	مُد	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	واریانس	انحراف استاندارد
μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm ²	μm
۱۳/۷۷	۱۳/۰۲	۲۱/۲۴	۲/۹۷	۱۳/۲۴	۲۶/۱۱	۷۲/۸۶	۸/۵۳

بنابراین نتیجه می‌شود که وجود ذرات بسیار ریز موجود در کنسانتره (کم‌تر از ۱۰ میکرون) موجب شده که میکروآگلومرها تشکیل شوند و با نتایج آزمون غربالگری کاملاً متفاوت باشد. ریز شدن بیش‌ازحد ذرات به فرایند آسیاب‌کردن برمی‌گردد. در این فرایند، مخلوط مواد ورودی به آسیاب، ترکیبی از مواد با سختی‌های مختلف و آسیاب‌پذیری متفاوت است. همچنین آسیاب مورد استفاده در

شرکت فولاد مبارکه از نوع خشک با سیکل بسته است و باید رطوبت مواد ورودی به آسیاب، در قسمت خشک‌کن آسیاب حذف شود. به همین دلیل در عمل مشکلاتی از قبیل انسداد ورودی آسیاب به هنگام افزایش شارژ مواد ورودی وجود خواهد داشت. به‌طورکلی جهت اصلاح توزیع اندازه ذرات خروجی از آسیاب می‌توان با کنترل میکس مواد ورودی به آسیاب (از لحاظ سختی و دانه‌بندی) و همچنین کنترل مواد

برگشتی به آسیاب، فرایند آسیاب کردن را اصلاح نمود. در صورتی که اندازه و توزیع ذرات مناسب باشد علاوه بر نیروی ویسکوز سیال، نیروی موئین هم در استحکام گندله و رشد آن اثر دارد (شکل ۱۵-الف). اما حضور میکروآگلومرها در مخلوط مواد موجب می‌شود که شعاع منافذ لوله‌های موئین افزایش یابد. همان‌طور که در رابطه (۱) مشخص است با افزایش شعاع منافذ لوله موئین (افزایش اندازه ذرات)، فشار ناشی از دیواره موئینی بر ذرات کاهش می‌یابد [3]. بنابراین در این شرایط نیروی موئین که کنترل‌کننده فرایند رشد گندله در دیسک است به حداقل میزان خود می‌رسد (شکل ۱۵-ب).

با این حال با وجود نرمه‌های بسیار ریز و تشکیل میکروآگلومره در مخلوط مواد، یک روش ساده جهت بهبود قابلیت گندله‌شوندگی مواد می‌تواند افزایش سهم نیروهای ویسکوز در بین ذرات به هنگام تشکیل گندله خام در دیسک‌های گندله‌سازی باشد. برای این منظور استفاده از چسب‌های آلی و در صورت امکان جایگزینی آن با بتونیت می‌تواند به عنوان یک راهکار بکار گرفته شود.

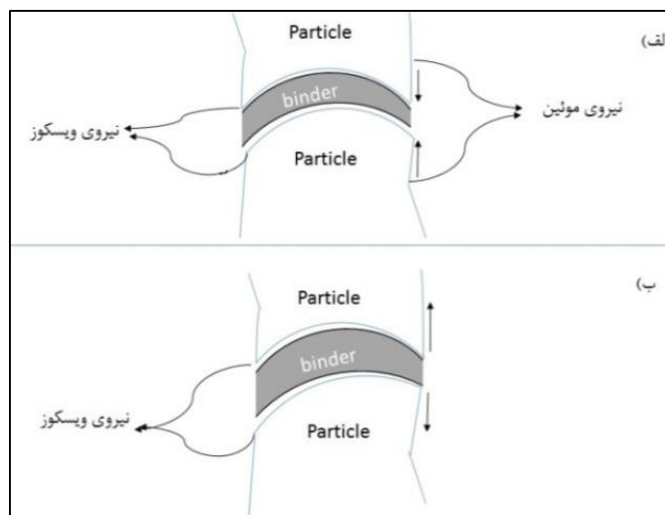
در شکل (۱۶) منحنی جذب- واجذب فیزیکی (Physisorption) گاز نیتروژن هم‌دم (۷۷ کلوین) را برای نرمه چادرملو (نمونه C) و مخلوط مواد (نمونه M) نشان می‌دهد. هر دو منحنی بر اساس طبقه‌بندی IUPAC از نوع III هستند و بیان‌گر تعامل کم بین ماده جذب‌شونده و ماده جاذب است [14]. همچنین نشان می‌دهد که نیروی جذب در هر دو پودر بسیار ضعیف است و ماده متخلخل نیست. به عبارت دیگر مقدار حفرات موجود در سطح ذرات اندک است و جذب گاز را محدود نموده است. همچنین شکل منحنی هیستریزس در هر دو پودر از نوع H3 است (طبق IUPAC) که نشان‌دهنده وجود مزوحفرات (mesopore) بسیار کم و تقریباً شیاری (slits) شکل است [14]. لذا عدم وجود تخلخل در ذرات و حضور نیروهای مختلف الکتریکی، الکترواستاتیکی و مغناطیسی در بین ذرات بسیار ریز، سبب تجمع ذرات در کنار یکدیگر و تشکیل توده‌های کوچک (میکروآگلومره) به منظور کاهش انرژی سطحی و رسیدن به

سطح پایداری لازم شده است. توزیع اندازه تخلخل‌ها با استفاده از تئوری BJH نیز به دست آمده که در شکل (۱۷) مشاهده می‌شود. مشخص است که اندازه حفره‌ها تا حدود بیش از ۱۰ نانومتر توسعه یافته‌اند و دارای توزیع وسیعی از تخلخل نیستند. این موضوع نشان‌دهنده تخلخل کم در هر دو نمونه است. همچنین در جدول (۵) نتایج حاصل از آزمون BET مشاهده می‌شود. مشخص است که بین شعاع متوسط تخلخل در هر دو نمونه تفاوت چندانی وجود ندارد. اما ملاحظه می‌شود که حجم ویژه کل تخلخل در نمونه M نسبت به نمونه C بیشتر شده است که این امر ناشی از حضور ذرات بسیار ریز آسیاب‌شده در مخلوط مواد (نمونه M) است.

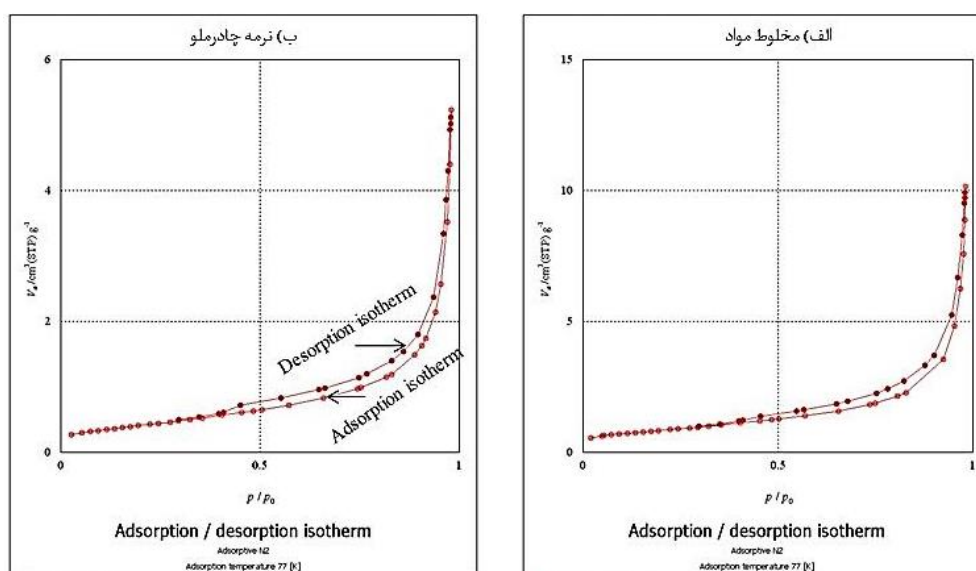
به طور کلی باید برای کنترل رشد و استحکام تر گندله در این شرایط باید با افزودن چسب‌هایی با ویسکوزیته بالا نیروی چسبندگی بین ذرات را افزایش و مکانیزم رشد گندله بر اساس چسبندگی ذرات توسط نیروی ویسکوز تغییر یابد. اگرچه بتونیت ویسکوزیته را افزایش می‌دهد، اما مصرف بیش از حد آن باعث کاهش عیار گندله نهایی می‌شود. یکی از راه‌حل‌های عملیاتی افزودن چسب‌های آلی ویسکوز مانند کربوکسیل‌متیل سلولوز (CMC) به بتونیت است که ترشوندگی بالایی هم دارد (شکل ۵). چسب آلی CMC یک ماده شیمیایی است که در آب سرد حل می‌شود و باعث افزایش ویسکوزیته و کشش سطحی سیال می‌شود. اثر اصلی ویسکوزیته مایع، روی نرخ رشد گندله خام است و اثر چندانی بر جوانه‌زنی ندارد. به طور کلی با افزایش ویسکوزیته سیال، نرخ رشد گندله به دلیل کاهش تحرک آب خالص کم می‌شود [2]. به عبارت دیگر، برای شروع اولیه رشد، چسب مایع باید به سطح ذره چسبیده و فشرده شود. به طور کلی ویسکوزیته سیال موجب می‌شود که نرخ رشد گندله کاهش یابد؛ اما از طرف دیگر موجب افزایش استحکام (نیروی اتصال) چسب بر اساس مکانیزم نیروی ویسکوز می‌شود. بنابراین ویسکوزیته سیال باید در یک حد بهینه قرار بگیرد. البته لازم به ذکر است که اثر تغییرات ویسکوزیته بر نیروی ویسکوز چسب بیش‌تر از اثر ویسکوزیته بر نرخ رشد گندله

به ذکر است که اثر نیروی ویسکوز بر استحکام گندله بیشتر از اثر نیروی موئینگی بر استحکام است. البته باید به این نکته توجه شود که اگر بر اساس افزایش نیروی ویسکوز مقدار چسب آلی یا بنتونیت بیش‌ازحد مورد نیاز مصرف شود، توزیع چسب در کل گندله کم می‌شود و اثر معکوس بر استحکام و عدد افتادن دارد [۱۵].

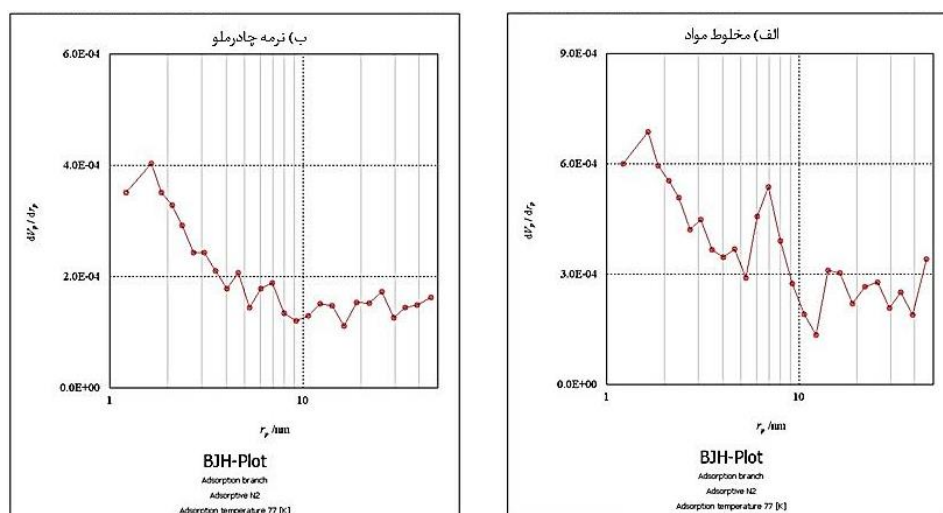
است، لذا افزایش ویسکوزیته سیال نمی‌تواند نرخ رشد گندله را خیلی تحت الاشعاع خود قرار دهد [۱۵]. به عنوان مثال افزایش بنتونیت از ۰ به ۱ درصد موجب کاهش اندازه گندله از ۱۴ به ۱۲ میلی‌متر می‌شود (کاهش نرخ رشد) که در حد استاندارد است، اما حضور ۰/۵ درصد بنتونیت باعث افزایش بیش از ۱۰ برابر استحکام گندله خام می‌شود. همچنین لازم



شکل (۱۵): طرح‌واره حضور دو نیروی ویسکوز و موئین در شرایط الف) توزیع مناسب اندازه ذرات و ب) تشکیل آگلومرها و در نتیجه رشد منافذ لوله موئین



شکل (۱۶): منحنی جذب و واجذب ایزو ترم نیتروژن برای مخلوط مواد الف) و نرمه چادرملو ب)



شکل (۱۷) نمودار توزیع اندازه شعاع حفرات در مخلوط مواد (الف) و نرمه چادرملو (ب)

جدول (۵) نتایج آزمون BET برای نرمه چادرملو و بعد از میکسر (مخلوط مواد)

مخلوط مواد	نرمه چادرملو	مشخصه
$15/07 \times 10^{-3}$	$8/09 \times 10^{-3}$	حجم ویژه کل تخلخل cm^3/g
۳/۰۰	۱/۵۱	سطح ویژه m^2/g
۲۰/۹۱	۲۱/۳۶	شعاع متوسط تخلخل nm
$14/14 \times 10^{-3}$	$7/82 \times 10^{-3}$	حجم بزرگ‌ترین حفره cm^3/g
۳/۰۸	۱/۶۹	سطح بزرگ‌ترین حفره m^2/g
۱/۶۴	۱/۶۴	شعاع بزرگ‌ترین حفره nm

نتیجه‌گیری

۵. نتایج توزیع اندازه آزمون غربالگری با الک نشان داد که بیش‌ترین درصد حجمی اندازه ذرات در محدوده ۲۰ الی ۳۷ میکرون است. این در صورتی است که نتایج SEM و PSA بیش‌ترین محدوده اندازه ذرات را برای همه نمونه‌ها حدود ۱۰ میکرون نشان دادند.

۶. نتایج آزمون BET نشان داد که تخلخل در سطح ذرات کنسانتره‌های چادرملو و مخلوط مواد بسیار کم است و ریز شدن بیش‌ازحد ذرات باعث تجمع ذرات و تشکیل میکروآگلومرها در بین ذرات پودر می‌شود.

۷. وجود ذرات بسیار ریز در نرمه (کم‌تر از ۱۰ میکرون) موجب تداخل در نتایج اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات با روش غربالگری می‌شود.

۱. سنگ معدن چادرملو با عیار بالا در تماس با آب مقطر و محلول چسب آلی CMC دارای کم‌ترین زاویه ترشوندگی (حدود ۲۰ درجه) است.

۲. حضور مواد باطله در سنگ معدنی چادرملو موجب افزایش زاویه ترشوندگی آب مقطر از ۷ درجه به ۲۰ درجه می‌شود.

۳. باوجود مواد باطله کم در سنگ معدنی سنگان مشاهده شد که زاویه ترشوندگی (برای آب فرایند ۶۱ درجه) بیش‌تری نسبت به چادرملو عیار پایین (برای آب فرایند ۲۴ درجه) دارد. این موضوع به خاطر رزن خود سنگ سنگان است.

۴. نتیجه شد که چسب آلی CMC دارای زاویه ترشوندگی کم‌تری نسبت به دیگر محلول‌ها دارد (حدود ۲۰ درجه).

مراجع

1. Seija Forsmo/B. Bjorkman, "Influence of green pellet properties on pelletizing of magnetite iron ore", Doctoral Thesis, Lulea University of Technology Department of Chemical Engineering and Geosciences (2007).
2. S. Forsmo, A. Apelqvist, B. Bjorkman and P.O. Samskog, "Binding mechanisms in wet iron ore green pellets with a bentonite binder", *Powder Technology*, Vol. 169, pp. 147-158, (2006).
3. S.M. Iveson, S. Holt and S. Biggs, "Contact angle measurements of iron ore powders", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 166, pp. 203-214, (2000).
4. Wolfgang Pietsch, "Agglomeration processes phenomena, technologies, equipment", Koppert & Hattingen, Germany, (2002).
5. E. Potapova, "Studies on the adsorption of flotation collectors on iron oxides", Lule Tekniska Universitet, (2009).
6. O. Sivrikaya and A.h. Arol, "The bonding/strengthening mechanism of colemanite added organic binders in iron ore pelletization", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 110, pp. 90-100, (2012).
7. G. Qiu, T. Jiang, H. Li and D. Wang, "Functions and molecular structure of organic binders for iron ore pelletization", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 224 11-22, (2003).
- ۸ رابرت پلک، "تک فرایندهای متالورژی استخراجی"، مترجمین علی سعیدی و ابوالفضل امیرکاوئی، انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی اصفهان، (۱۳۸۹).
9. J. Pal, S. Ghorai, S. Agarwal, B. Nandi, T. Chakraborty, G. Das and S. Prakash, "Effect of blaine fineness on the quality of hematite iron ore pellets for blast furnace", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. 36, pp. 83-91, (2015).
10. E.C. Donaldson and W. Alam, "Wettability", Gulf Publishing Company, Houston, (2008).
11. S. Forsmo, P.O. Samskog, and B. Bjrkman, "A study on plasticity and compression strength in wet iron ore green pellets related to real process variations in raw material fineness", *Powder Technology*, Vol. 181, pp. 321-330 (2008).
12. A. Saidi, M. Shamanian, M. Barati and K. Azari, "Hyperactivation of bentonite in pelletizing process", *International Journal of ISSI*, Vol. 1, pp. 38-4, (2004).
13. N.A. Spaldin, "Magnetic materials-fundamentals and applications", Cambridge University Press, New York, (2011).
14. S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas and M. Thommes, "Characterization of porous solids and powders: surface area pore size and density", Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, (2004).
15. G. Qiu, T. Jiang, X. Fan, D. Zhu and Z. Huang, "Effects of binders on balling behaviors of iron ore concentrates", *Scandinavian journal of metallurgy*, Vol. 33, pp. 36-46 (2004).

مقایسه درصد تخلخل، ریزساختار و رفتار فشاری فوم‌های فولادی حاوی ۲ درصد وزنی مس و ۲ درصد وزنی فسفر*

محمد رضا اکبری^(۳)میلااد حجّتی^(۲)حمید سازگاران^(۱)

چکیده

در این پژوهش، اثر افزودن ۲ درصد وزنی مس و ۲ درصد وزنی فسفر به صورت مجزا بر درصد تخلخل، ریزساختار و رفتار مکانیکی فوم‌های فولادی حاوی ۰/۵ درصد وزنی کربن تولیدشده به روش متالورژی پودر و با استفاده از دانه‌های اوره به‌عنوان پُرکننده فضا مورد مطالعه قرار گرفت. پس از تولید فوم‌های فولادی، تعیین درصد تخلخل به روش اندازه‌گیری ابعادی، ارزیابی‌های ریزساختار توسط مطالعات میکروسکوپی‌های نوری و الکترونی و بررسی رفتار مکانیکی توسط انجام آزمون فشار صورت گرفت. میانگین درصد تخلخل در فوم‌های حاوی ۲ درصد وزنی مس و ۲ درصد وزنی فسفر به ترتیب برابر ۷۵ و ۸۰ درصد است. در ارزیابی‌های میکروسکوپی، دو دسته متفاوت از سلول‌ها مشاهده شد که شامل سلول‌های ایجاد شده در اثر انحلال دانه‌های اوره و حفرات ایجاد شده در دیواره‌های سلول‌ها هستند. علاوه بر این، ضخامت دیواره سلول‌ها بین ۹۰ تا ۱۰۲ میکرون اندازه‌گیری شد. در منحنی‌های تنش - کرنش فشاری فوم‌های حاوی مس و فسفر ناحیه پلاتو بسیار طولانی مشاهده شد. شایان یادآوری است که ناحیه پلاتو در فوم‌های حاوی فسفر به صورت دندان‌اره‌ای است که به شکست دیواره سلول‌ها ارتباط دارد.

واژه‌های کلیدی فوم فولادی، روش پُرکننده فضا، افزودن مس و فسفر، ناحیه پلاتو.

Comparison on Porosity Percent, Microstructure and Compression Behavior of Steel Foams Containing 2 wt. % Cu and 2 wt. % P

H. Sazegaran

M. Hojati

M.R. Akbari

Abstract

In this work, the effects of addition of 2 wt. % Cu and 2 wt. % P on the porosity percent, microstructure, and mechanical properties of 0.5 wt. % C steel foams manufactured by powder metallurgy through urea granulates as space holder were separately investigated. After manufacturing steel foams, determination of porosity percent by dimensional measurement, microstructural evaluation through optical and scanning electron microscopes, and investigation of mechanical behavior by compression test were conducted. The average of porosity percent in steel foams with Cu and P are 75 and 80 percent, respectively. In microscopic evaluations, two types of cells were observed that consisted of the solved urea cells and pores in the cells walls. In addition, the thickness of the cells walls was approximately measured from 90 to 102 micron. In the compressive stress vs. strain curves of Cu and P added steel foams, a long plateau region was observed. It is noteworthy that plateau region in the P added steel foams was as teeth-saw shape that related to the fracture of cells walls.

Keywords Steel foam, Powder metallurgy, Space holder technique, Cu and P additives, Porosity percent, Plateau region.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۲/۱۰ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۷/۵/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

Email: h.sazegaran@qiet.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی صنایع، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

(۲) مدیر تحقیق و توسعه شرکت متالورژی پودر مشهد.

(۳) دانشجوی کارشناسی مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

مقدمه

فوم‌های فلزی یا فلزات سلولی دسته‌ای جدید از مواد مهندسی هستند که به خاطر داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد، در بسیاری از زمینه‌ها و فعالیت‌های پژوهشی و تکنولوژیکی اهمیت می‌یابند [1-3]. چگالی پایین، تولید ساختارهای سبک وزن، ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی جالب توجه و رفتار حرارتی و صوتی منحصر به فرد در فوم‌های فلزی موجب شده است که از این مواد بتوان در بسیاری از کاربردهای ویژه صنعتی استفاده کرد [3-5]. باید در نظر داشت که در فوم‌های فولادی علاوه بر وجود ویژگی‌های منحصر به فرد فوم‌ها، ویژگی‌های جالب توجه فولادها نیز بر عملکرد قطعه نهایی مؤثر خواهد بود و جذابیت بیشتری ایجاد خواهد کرد [6-11].

در سال‌های اخیر، روش‌های متنوعی به منظور تولید فوم‌های فلزی همانند فوم‌های آلومینیوم، منیزیم و مس ابداع و توسعه یافته است، اما تولید فوم‌های فولادی با مشکلات فراوانی مواجه است که اغلب آن‌ها به بالا بودن دمای ذوب فولادها ارتباط پیدا می‌کند [6-8]. روش‌های پرکاربرد تولید فوم‌های فولادی شامل فناوری متالورژی پودر، استفاده از گوی‌های توخالی و روش لوتوس است. در روش متالورژی پودر اغلب پودرهای فلزی با یک عامل فوم‌ساز مخلوط می‌شوند و بعد از انجام فرآیند فشردن، تفجوشی صورت می‌گیرد [12-15]. در روش دوم، از گوی‌های توخالی فلزی یا سرامیکی به منظور تولید سلول‌ها در یک زمینه فلزی استفاده می‌شود [16,17]. باید در نظر داشت که در برخی موارد، از تفجوشی گوی‌های توخالی فولادی استفاده می‌شود [18,19]. در این روش اغلب فوم‌های سلول بسته تولید می‌شود و این در حالی است که در برخی موارد می‌توان فوم‌های دارای مخلوطی از سلول‌های باز و بسته نیز تولید کرد [20]. در روش لوتوس که به «گازار» نیز شهرت دارد، اغلب گاز هیدروژن به درون مذاب فولاد نفوذ داده می‌شود که در طی فرآیند انجماد، موجب تشکیل سلول‌ها می‌گردد [21,22]. باید توجه داشت که این روش معمولاً منجر به تولید فوم‌هایی با سلول‌های بسته و چگالی نسبتاً بالا

می‌شود [21].

البته باید در نظر داشت که روش‌های دیگری نیز به منظور تولید فوم‌های فولادی ابداع و گسترش یافته است [23-26]. اما استفاده از پُرکننده‌های فضا در میان پودرهای فولادی و خروج پُرکننده‌ها بعد یا قبل از تفجوشی روشی جالب است [27-29]. شایان یادآوری است که استفاده از ذرات کربوهیدرات و کرب‌آمید به عنوان پُرکننده در تولید فوم‌های آلومینیومی نیز امکان‌پذیر است [30-33]. علاوه بر این، دانه‌های پلی‌استیرن و ذرات کرب‌آمید کروی و نامنظم به عنوان پُرکننده فضا به منظور تولید فوم‌های فولادی به کار برده شده‌اند [۳۴ و ۳۵]. البته، دانه‌های بی‌کربنات آمونیوم [36,37]، کرب‌آمید [38]، سنواسفر [39]، نمک طعام [40]، ساکارز [41,42] به منظور پُرکننده فضا در تولید فوم‌های فولاد زنگ‌نزن به کار برده شدند. با وجود این که مطالعات فراوانی بر روی نحوه تولید فوم‌های فولادی به روش پُرکننده فضا صورت گرفته است، اما مطالعات چندانی در زمینه تأثیرات عناصر آلیاژی بر رفتار فوم‌های فولادی در دست نیست. در این پژوهش، فوم‌های فولادی به روش متالورژی پودر و با استفاده از دانه‌های اوره به عنوان پُرکننده فضا تولید شدند و اثر افزودن ۲ درصد وزنی مس و ۲ درصد وزنی فسفر بر میزان تخلخل، رفتار فشاری و ریزساختار مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش انجام آزمون‌ها

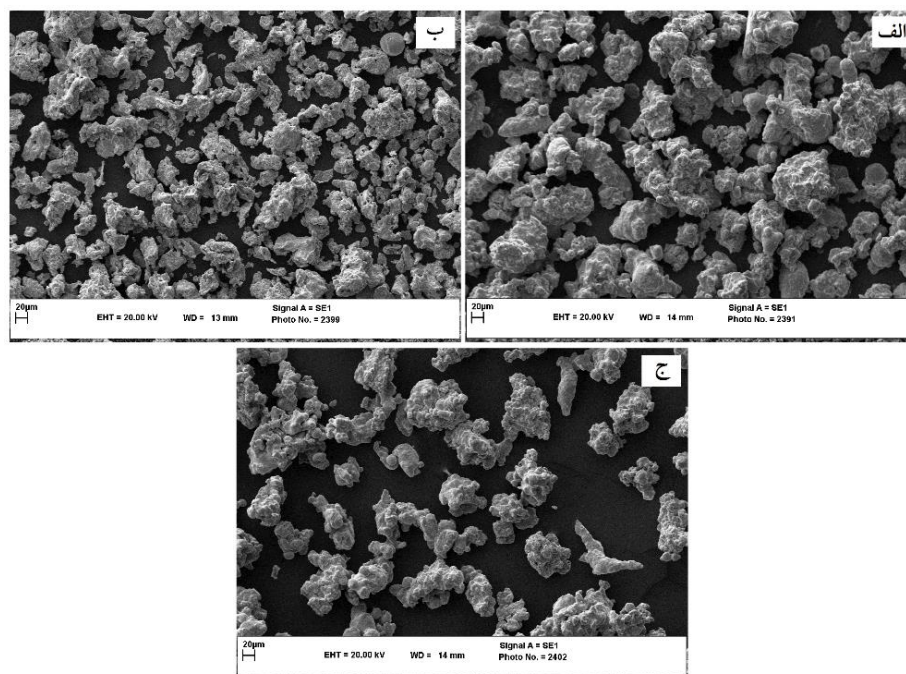
مواد اولیه

در این پژوهش، تولید فوم‌های فولادی به روش متالورژی پودر مبتنی بر استفاده از پُرکننده‌های فضا صورت گرفت. بدین منظور، از مخلوطی از پودرهای فلزی و پُرکننده فضا استفاده شد. پودرهای مورد استفاده شامل پودر آهن (۹۹/۹ درصد وزنی آهن)، پودر مس (۹۹/۹ درصد وزنی مس)، پودر فسفید آهن (۱۳/۵ درصد وزنی فسفر و باقی‌مانده آهن) و پودر گرافیت (۹۹/۹۹ درصد وزنی کربن) است که همه آن‌ها تجاری هستند و از شرکت متالورژی پودر مشهد تهیه شده‌اند. توزیع ذرات پودر آهن به این گونه است که ۳ درصد وزنی

و نحوه نام‌گذاری نمونه‌های تولیدی در جدول (۱) ارائه شده است. قابل ذکر است که در مخلوط پودری نمونه C مقدار ۱۴/۸ درصد وزنی از فسفید آهن (حاوی ۱۳/۵ درصد فسفر) اضافه شد تا این‌که مقدار نهایی فسفر به ۲ درصد وزنی برسد. هر سه نمونه پودری تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه درون یک مخلوط‌کن مخصوص متالورژی پودر مخلوط شدند. باید در نظر داشت که سرعت چرخش مخلوط‌کن برابر ۱۵۰ rpm انتخاب شد. دانه‌های اوره (۹۹/۹۹ درصد وزنی) مورد استفاده به‌منظور پُرکننده فضا از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و میانگین قطر آن‌ها برابر ۱/۵ mm و به‌صورت کروی هستند.

بین ۱۶۰ تا ۲۰۰ میکرون، ۳۰ درصد وزنی بین ۱۰۰ تا ۱۶۰ میکرون، ۳۱ درصد وزنی بین ۶۳ تا ۱۰۰ میکرون و ۳۶ درصد کوچک‌تر از ۶۳ میکرون است. علاوه بر این، توزیع ذرات پودر مس و ذرات پودر فسفید آهن بین ۴۵ تا ۱۰۰ میکرون و پودرهای گرافیت از نوع UF (با توزیع ذرات کوچک‌تر از ۱ میکرون) است. در شکل (۱)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودرهای آهن، مس و فسفید آهن نمایش داده شده است.

به‌منظور تولید فوم‌های فولادی، سه دسته متفاوت از مخلوط‌های پودری متفاوت تهیه شد که ترکیب شیمیایی آن‌ها



شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از؛ الف) پودر آهن، ب) پودر مس و ج) فسفید آهن

جدول (۱) ترکیب شیمیایی مخلوط‌های پودری تهیه‌شده و نحوه نام‌گذاری نمونه‌های تولیدی

نمونه	کربن (درصد وزنی)	مس (درصد وزنی)	فسفر (درصد وزنی)	آهن (درصد وزنی)
A	۰/۵	---	---	باقی‌مانده
B	۰/۵	۲	---	باقی‌مانده
C	۰/۵	---	۲	باقی‌مانده

تولید فوم‌های فولادی

در این پژوهش، تولید فوم‌های فولادی به روش متالورژی پودر و با استفاده از پُرکننده‌های فضا صورت گرفت که شامل چهار مرحله است. این مراحل عبارت‌اند از: الف) پوشش دهی دانه‌های اوره توسط مخلوط‌های پودری، ب) فشردن دانه‌های اوره پوشش یافته، ج) انحلال اوره توسط آب، د) فرآیند تف‌جوشی است.

فرآیند پوشش دهی. فرآیند پوشش دهی اولین مرحله در تولید فوم‌های فولادی است. در این مرحله، مخلوط‌های پودری بر روی دانه‌های اوره پوشش داده می‌شوند. فرآیند پوشش دهی درون یک محفظه استوانه‌ای در حال چرخش با سرعت ۱۵۰ rpm و به مدت ۳ دقیقه انجام شد. هرکدام از مخلوط‌های پودری به مقدار ۵۰ گرم و دانه‌های اوره به مقدار ۵۰ گرم (نسبت یک‌به‌یک مخلوط پودری و اوره) درون محفظه قرار گرفتند و ۲ گرم آب به عنوان چسب به درون محفظه اضافه شد. در هنگام تماس آب با سطوح دانه‌های اوره در طی فرآیند چرخش، سطوح دانه‌های اوره چسبیده شده و در نتیجه، ذرات مخلوط‌های پودری به سطوح دانه‌های اوره می‌چسبند. پس از پوشش دهی دانه‌های اوره توسط مخلوط‌های پودری، فرآیند خشک کردن توسط یک آب در دمای ۷۰ °C و به مدت ۵ ساعت انجام شد. در نهایت، دانه‌های اوره خشک و پوشش یافته توسط مخلوط‌های پودری تولید شدند.

فرآیند فشردن. به منظور تولید نمونه‌های پیش ماده فومی از فشردن دانه‌های اوره پوشش یافته توسط یک قالب فلزی و یک پرس هیدرولیک استفاده شد. جنس قالب فولاد ۱۰۴۵ و سنبه استفاده شده از جنس فولاد تندبر است. قالب فولادی دارای یک حفره استوانه‌ای شکل با ارتفاع ۲۰۰ mm و قطر داخلی ۱۰ mm است. لازم به توضیح است که سنبه استفاده شده دارای قطر خارجی ۱۰ mm و طول ۳۰۰ mm است. پرس هیدرولیک مورد استفاده دارای ظرفیت ۵۰ تن و مجهز به گیج اندازه‌گیری فشار است. در فرآیند فشردن، دانه‌های

اوره پوشش یافته درون حفره قالب ریخته شدند و سپس، فرآیند فشردن تا فشار اعمالی ۲۰۰ MPa صورت گرفت. باید توجه داشت که در صورت اعمال فشار بیشتر از ۲۰۰ MPa، دانه‌های می‌شکنند که این رخداد در پژوهش بکوز و همکارانش [43] نیز گزارش شده است. علاوه بر این، در صورتی که فشار اعمالی کمتر از ۲۰۰ MPa باشد، استحکام پیش ماده فومی کم است و در طی فرآیند انحلال تخریب خواهد شد.

فرآیند انحلال دانه‌های اوره. پس از فشردن دانه‌های اوره پوشش یافته توسط پرس هیدرولیک باید فرآیند انحلال دانه‌های اوره توسط آب، به منظور خروج اوره از پیش ماده فومی صورت گیرد. در این فرآیند، از آب مقطر با دمای ۳۰ °C استفاده شد. نمونه‌های پیش ماده فومی درون آب مقطر به مدت ۱ دقیقه قرار داده شدند. سپس خشک شدن درون هوا به مدت ۴ ساعت صورت گرفت. در نتیجه، مقداری از اوره درون آب انحلال یافت. این فرآیند ۵ مرتبه به صورت متوالی انجام شد و در نهایت، مقدار زیادی از اوره استفاده شده خارج گردید. باید در نظر داشت که در صورت باقی ماندن مقادیر کمی از دانه‌های اوره، فرآیند تجزیه در طی عملیات تف‌جوشی منجر به خروج اوره باقیمانده خواهد شد. مطابق با پژوهش بکوز و همکارانش [43] و همچنین مشاهدات صورت گرفته، اگر فرآیند انحلال دانه‌های اوره توسط آب به کلی صورت نگیرد، تجزیه حرارتی اوره در طی فرآیند تف‌جوشی منجر به تشکیل مقادیر زیادی گاز و در نتیجه، تخریب نمونه‌های پیش ماده فومی می‌گردد.

فرآیند تف‌جوشی. آخرین مرحله در تولید فوم‌های فولادی، تف‌جوشی است که در طی آن، ذرات پودر به یکدیگر اتصال می‌یابند. این فرآیند توسط کوره‌های تونلی مخصوص متالورژی پودر صورت گرفت. کوره مورد استفاده دارای سه منطقه دمایی است که تغییرات دمای درون کوره بر حسب زمان در جدول (۲) ارائه شده است. باید در نظر داشت که در منطقه دوم، دما به سرعت به ۱۱۲۰ °C

پولیش کاری بر روی آن‌ها صورت گرفت. فرآیند حکاکی توسط محلول نایتال ۲ درصد و به مدت ۵ دقیقه صورت گرفت. بعد از انجام ارزیابی‌های میکروسکوپ الکترونی، نمونه‌های تهیه شده توسط آلیاژ Au-Pd و با دستگاه Sputter Coater SC7620 پوشش دهی شدند و سپس، مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط LEO 1450VP انجام شد. علاوه بر این، برای شناسایی ترکیب شیمیایی فازهای گوناگون از اسپکتروسکوپی اشعه ایکس تولید شده توسط پرتو الکترونی (EDS) استفاده شد. شایان یادآوری است که پردازش تصاویر میکروسکوپی توسط نرم افزار MIP صورت گرفت.

بررسی رفتار فشاری

آزمون فشار فوم‌های فولادی تولید شده توسط دستگاه Zwick مدل Z250 انجام شد. فوم‌های تولید شده توسط دستگاه وایرکات در جهت عمود بر محور به گونه‌ای بریده شدند که نمونه‌ای استوانه‌ای شکل با قطر ۱۰ mm و ارتفاع ۱۵ mm تولید شد. روان کاری بین فک و نمونه‌ها توسط روغن کاری صورت گرفت. سرعت حرکت فک‌ها در آزمون فشار برابر ۲ mm/min انتخاب شد.

نتایج و بحث

سلول‌ها و دیواره‌ها

مطابق با بازرسی‌های چشمی صورت گرفته بر روی نمونه‌های تولیدی، نمونه‌های A که ترکیب شیمیایی آن فقط دارای ۰/۵ درصد وزنی کربن است، دارای معایب زیادی در دیواره‌های خارجی هستند. این معایب شامل حفرات و شکستگی‌ها می‌باشند که تخریب دیواره‌های خارجی احتمالاً به کم بودن استحکام آن‌ها ارتباط دارد. این در حالی است که نمونه‌های C و نمونه‌های B اغلب به صورت کامل و بدون عیب در سطوح خارجی تولید شده‌اند. در شکل (۲)، تصاویر نوری از نمای جانبی و بالایی یک نمونه از فوم‌های B نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سلول‌ها توسط دیواره‌ها به صورت کامل احاطه شده‌اند و یک ساختار کاملاً

افزایش می‌یابد و اتصال ذرات پودری به یکدیگر یا فرآیند تفجوشی در این منطقه دمایی صورت می‌گیرد. قابل ذکر است که اتمسفر کوره آمونیاک شکسته است و با افزودن مقداری نیتروژن اغلب ترکیب شیمیایی گاز درون محفظه کوره بین ۱۰ تا ۲۰ درصد حجمی هیدروژن و بین ۸۰ تا ۹۰ درصد حجمی نیتروژن دارد. پس از خروج نمونه‌ها از کوره، فوم‌های فولادی تولید شدند. لازم به یادآوری است که از هر دسته از فوم‌های فولادی به تعداد ۵۰ نمونه تهیه شد.

جدول (۲) تغییرات دمایی درون کوره بر حسب زمان

نام منطقه دمایی	تغییرات دما (°C)	زمان (min)
اول	۶۰۰-۰	۷۰
دوم	۱۱۲۰-۶۰۰	۵۰
سوم	۲۵-۱۱۲۰	۱۲۰

تعیین میزان تخلخل

چگالی و درصد تخلخل فوم‌های تولیدی به روش اندازه‌گیری ابعاد و توزین تعیین شدند. در تعیین چگالی فوم‌های فولادی تولید شده از معادله (۱) و به منظور تعیین درصد تخلخل آن‌ها از معادله (۲) استفاده شد [44]. قابل ذکر است که در معادله (۲)، چگالی جامد همان چگالی فولاد بدون تخلخل برابر $7/8 \text{ g/cm}^3$ در نظر گرفته شد.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

$$P\% = \left[1 - \left(\frac{\rho_F}{\rho_S} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

در معادلات فوق، ρ چگالی، m جرم، V حجم، $P\%$ درصد تخلخل، ρ_F چگالی قطعه فومی و ρ_S چگالی جامد یا چگالی فولاد بدون تخلخل است.

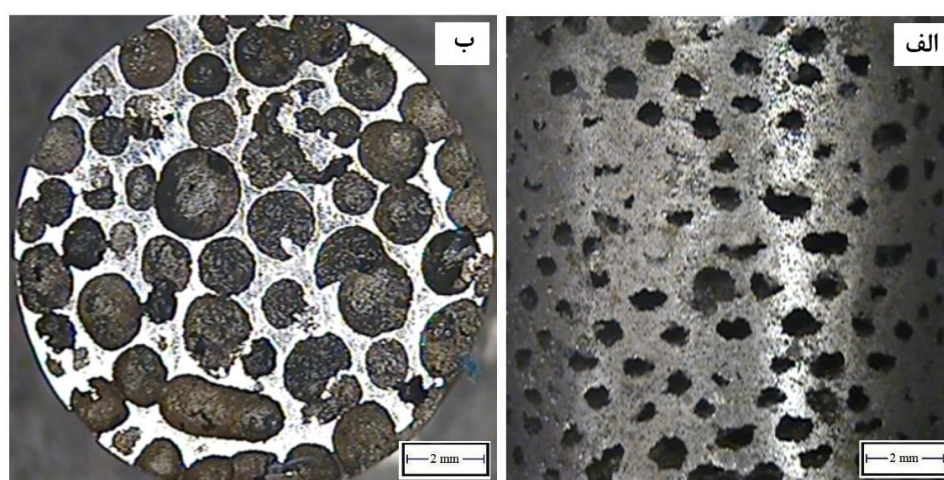
ارزیابی ریزساختاری

ارزیابی‌های ریزساختاری صورت گرفته بر روی فوم‌های تولیدی شامل مطالعات میکروسکوپ نوری (OM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) است. فوم‌های تولید شده ابتدا توسط وایرکات در جهت عمود به محور برش داده شدند و سپس، فرآیندهای مانت گرم، سنباده‌زنی و

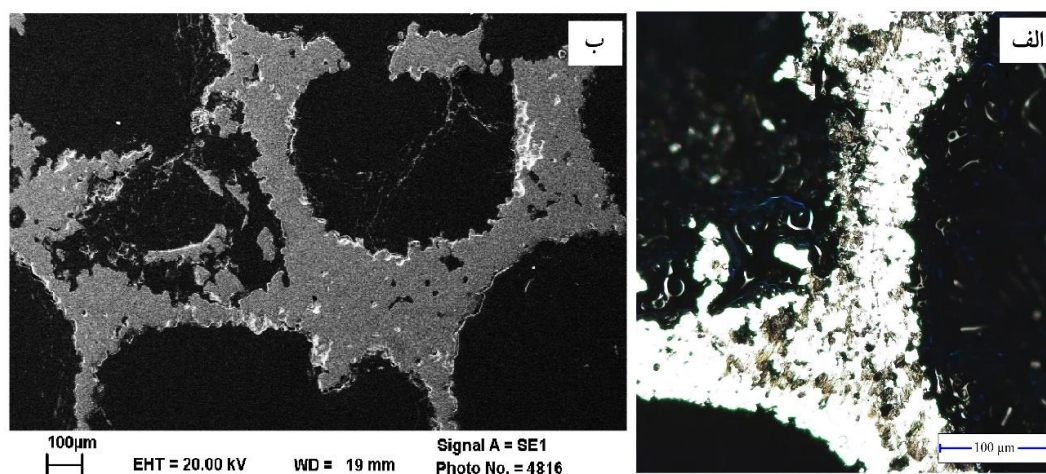
در دانه‌های اوره رخ نداده است و سلول‌ها اغلب به صورت کروی هستند. فقط در برخی قسمت‌ها دیواره بین سلول‌ها به صورت کامل تشکیل نشده است و دو سلول به یکدیگر متصل شده‌اند. این امر احتمالاً به نقص در فرآیند پوشش دهی دانه‌های اوره توسط مخلوط پودری، تخریب پوشش تشکیل دهنده دیواره‌ها در فرآیندهای فشردن و یا خروج نامناسب اوره توسط جریان آب در طی فرآیند انحلال ارتباط پیدا می‌کند.

سلولی تشکیل شده است. تشکیل سلول‌ها به خروج دانه‌های اوره از پیش ماده فومی در فرآیند انحلال ارتباط پیدا می‌کند و دیواره‌های سلول‌ها بر اساس تف‌جوشی و اتصال پودرهای پوشش داده شده بر روی دانه‌های اوره شکل می‌گیرند. قابل ذکر است که در نمونه‌های A و C نیز چنین ساختار سلولی شکل گرفته است.

در شکل (۳)، تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی از دیواره سلول‌ها نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در طی فرآیند تولید هیچ‌گونه شکستی

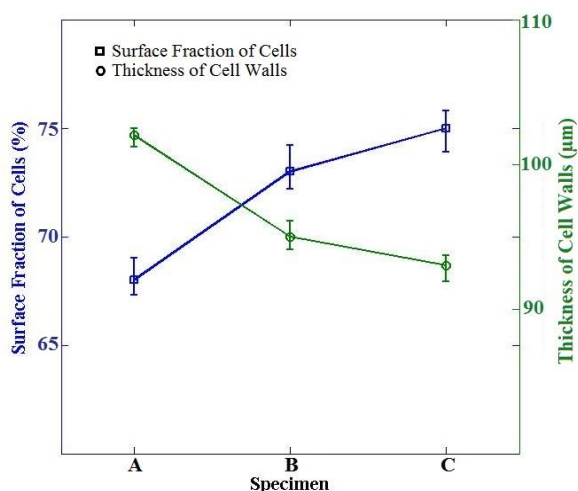


شکل (۲) نمای الف (جانبی و ب) بالایی نمونه‌ای از فوم‌های B

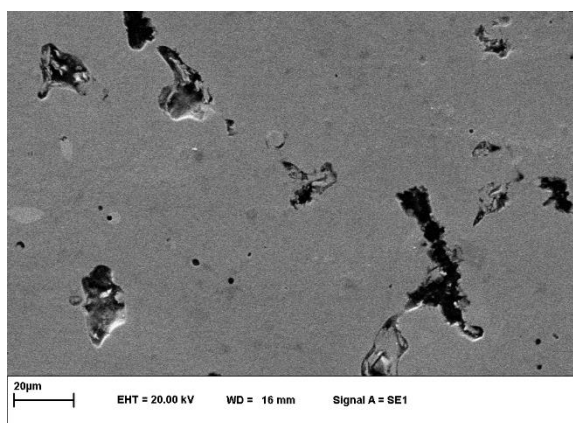


شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الف (نوری و ب) الکترونی روبشی از سلول‌ها و دیواره‌های نمونه‌ای از فوم‌های C

فشار در فرآیند فشردن، افزایش دما و همچنین زمان فرآیند تفجوشی احتمالاً منجر به کاهش میزان حفرات تشکیل شده در دیواره سلول‌ها خواهد شد [48]. میانگین طول حفرات تشکیل شده در دیواره سلول‌های فوم‌های A، B و C که توسط نرم‌افزار MIP بر روی ۱۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه‌گیری شده است، به ترتیب برابر ۲۴، ۲۲/۵ و ۲۱ میکرون است.



شکل (۴) کسر سطحی سلول‌ها و ضخامت دیواره سلول‌ها بر اساس پردازش ۱۵ تصویر میکروسکوپی توسط نرم‌افزار MIP



شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح دیواره سلول از یک نمونه از فوم‌های B

علاوه بر این، کسر سطحی حفرات تشکیل شده در دیواره سلول‌ها که توسط نرم‌افزار MIP تعیین شده است،

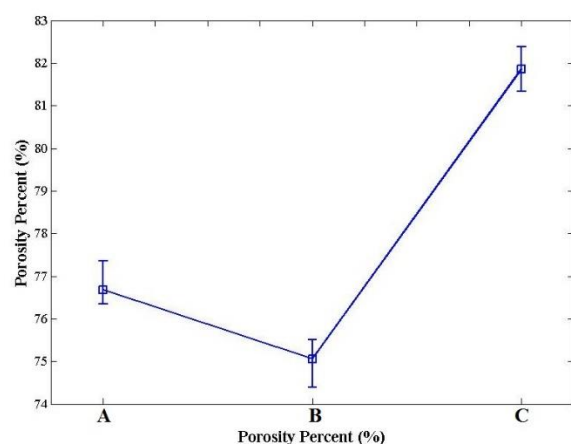
علاوه بر این، توزیع سلول‌ها تقریباً به صورت یکنواخت است و ضخامت دیواره‌ها نیز تقریباً یکسان است. شکل (۴)، نتایج به دست آمده از پردازش تصاویر میکروسکوپی در مورد کسر سطحی سلول‌ها و ضخامت دیواره‌ها را نشان می‌دهد. قابل ذکر است که اندازه‌گیری ضخامت دیواره‌ها فقط در قسمت‌های میانی صورت گرفته است و ضخامت دیواره‌ها در محل اتصال چند سلول به یکدیگر اندازه‌گیری نشده است. مطابق با شکل (۴)، نمونه A کمترین کسر سطحی سلول‌ها و نمونه C بیشترین کسر سطحی سلول‌ها را دارند. البته، کسر سطحی سلول‌ها در نمونه‌های B و C اختلاف چندانی را نشان نمی‌دهد. در نمونه‌های B (با ۲ درصد وزنی مس) و C (با ۲ درصد وزنی فسفر)، فرآیند تفجوشی حالت مذاب رخ می‌دهد. این امر موجب می‌گردد که مذاب تشکیل شده در بین ذرات آهن (تشکیل دهنده دیواره سلول‌ها) قرار بگیرد و اتصالات بهتری تشکیل شود [45-47]. در نتیجه، بر اثر بهبود یافتن اتصال ذرات مخلوط پودری تشکیل دهنده دیواره سلول‌ها، ضخامت دیواره‌ها کاهش و کسر سطحی سلول‌ها افزایش می‌یابد. علاوه بر این مشاهده می‌شود که ضخامت دیواره سلول‌ها نیز در نمونه‌های حاوی مس و فسفر افزودنی کمتر است که این پدیده نیز می‌تواند به تفجوشی حالت مذاب ارتباط پیدا کند. البته باید در نظر داشت که تأثیر افزودن ۲ درصد وزنی فسفر نسبت به ۲ درصد وزنی مس بیشتر است. این مسئله را می‌توان به مقدار بیشتر فسفید آهن (افزودن ۱۴/۸ درصد وزنی از فسفید آهن حاوی ۱۳/۵ درصد وزنی فسفر به منظور ایجاد ۲ درصد وزنی فسفر) در مقایسه با ۲ درصد وزنی مس ارتباط داد.

در شکل (۵)، یک تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح دیواره سلول‌های نمونه‌ای از فوم‌های B نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، دیواره سلول‌ها نیز دارای حفراتی هستند که به صورت پراکنده توزیع یافته‌اند. باید در نظر داشت که تشکیل این حفرات به فرآیند متالورژی پودر ارتباط پیدا می‌کند. کاهش اندازه ذرات مخلوط پودری به کار برده شده، افزایش میزان

می‌شوند که شامل الف) سلول‌های تشکیل شده در اثر انحلال دانه‌های اوره و ب) حفرات تشکیل شده در بین ذرات اتصال یافته مخلوط پودری در دیواره سلول‌ها هستند. بنابراین، میزان تخلخل فوم‌های فولادی را می‌توان از مجموع کسر سطحی سلول‌ها و کسر سطحی حفرات تشکیل شده در دیواره سلول‌ها، مطابق با معادله زیر محاسبه کرد.

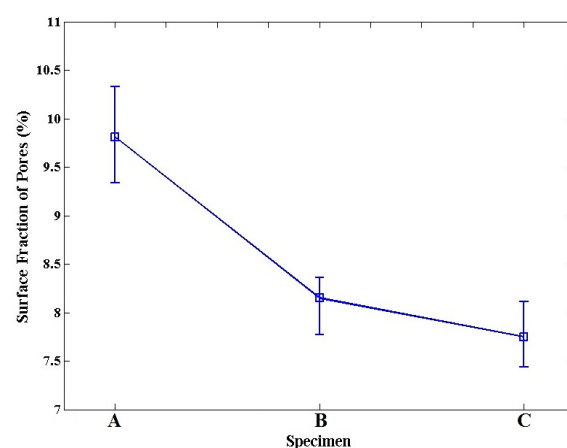
$$P_C\% = SF_{Cells} + \left[(1 - SF_{Cells}) \times SF_{Cells\ walls} \right] \quad (3)$$

که در معادله فوق، $P_C\%$ درصد تخلخل محاسبه شده، SF_{Cells} کسر سطحی سلول‌ها و $SF_{Cells\ walls}$ کسر سطحی حفرات تشکیل شده در دیواره سلول‌ها است. نتایج به دست آمده از محاسبات انجام شده در مورد میزان تخلخل و اختلاف بین میزان تخلخل اندازه‌گیری شده و میزان تخلخل محاسبه شده فوم‌های تولیدی در جدول (۳) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین و کمترین میزان تخلخل محاسبه شده به فوم‌های C و A ارتباط پیدا می‌کند. بیشترین مقدار اختلاف بین میزان تخلخل‌ها در فوم‌های A مشاهده می‌شود. تشکیل عیوب بسیار زیاد بر روی سطوح خارجی این دسته از فوم‌ها می‌تواند دلیل اصلی اختلاف بین میزان تخلخل اندازه‌گیری شده و محاسبه شده باشد. در فوم‌های B، اختلاف بین میزان تخلخل‌ها به صورت منفی است که به افزودن مس با چگالی زیاد در این فوم‌ها ارتباط پیدا می‌کند. باید در نظر داشت که کمترین اختلاف بین میزان تخلخل‌ها در فوم‌های C مشاهده می‌شود.



شکل (۷) میزان تخلخل در فوم‌های تولیدشده

در شکل (۶) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار حفرات در دیواره سلول‌های فوم‌های A که بدون افزودنی مس و فسفر هستند، تشکیل شده است. فوم‌های حاوی ۲ درصد افزودنی مس و فسفر دارای مقدار حفرات نسبتاً مشابهی هستند، هرچند که مقدار حفرات در دیواره سلول‌های فوم‌های C کمترین مقدار را نشان می‌دهد. احتمالاً کاهش حفرات در دیواره سلول‌های فوم‌های B و C به بهبود اتصال ذرات مخلوط پودر مورد استفاده به منظور تولید فوم‌های فولادی ارتباط پیدا می‌کند. همان‌طور که قبلاً نیز بیان شد، پدیده تف‌جوشی حالت مایع در فوم‌های B و C صورت می‌گیرد و در نتیجه، میزان حفرات تشکیل شده در دیواره سلول‌ها کاهش خواهد یافت.



شکل (۶) کسر سطحی حفرات تشکیل شده در دیواره سلول‌ها

میزان تخلخل

میزان تخلخل یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های فوم‌ها و مواد سلولی محسوب می‌شود که بر رفتار مکانیکی و در نتیجه، عملکرد محصول نهایی مؤثر خواهد بود [1-3]. در شکل (۷)، میزان تخلخل اندازه‌گیری شده در فوم‌های تولیدی (مطابق با معادله (۲)) به تصویر کشیده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین و کمترین میزان تخلخل به ترتیب مربوط به نمونه‌های C و B است. این روند تغییرات میزان تخلخل احتمالاً به چگالی پایین فسفر افزودنی و چگالی بالای مس افزودنی ارتباط پیدا می‌کند. در کل، تخلخل‌های موجود در فوم‌های تولیدی به دو دسته تقسیم

جدول (۳) میزان تخلخل محاسبه شده و اختلاف بین میزان

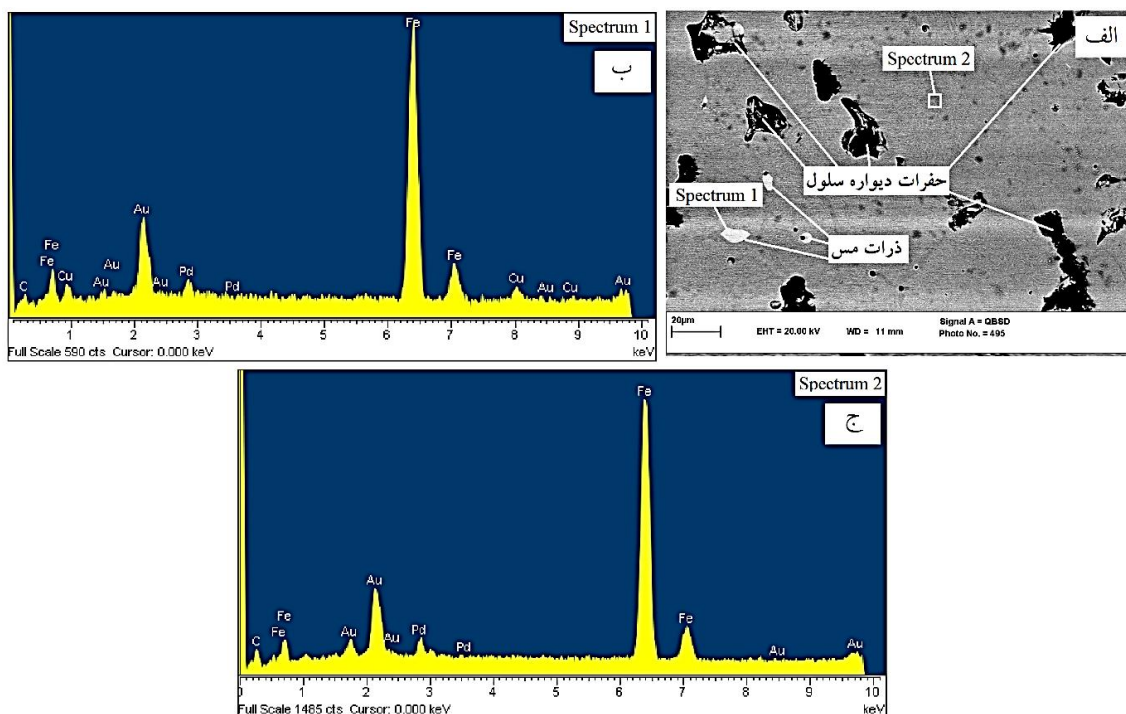
تخلخل‌ها در مورد فوم‌های تولیدی

نمونه	میزان تخلخل محاسبه شده (%)	درصد اختلاف بین میزان تخلخل‌ها ($E = \frac{P\% - P_C\%}{P\%} \times 100$)
A	۷۱/۱۳	۷/۲۳
B	۷۸/۹۴	-۵/۱۶
C	۸۰/۸۱	۱/۲۸

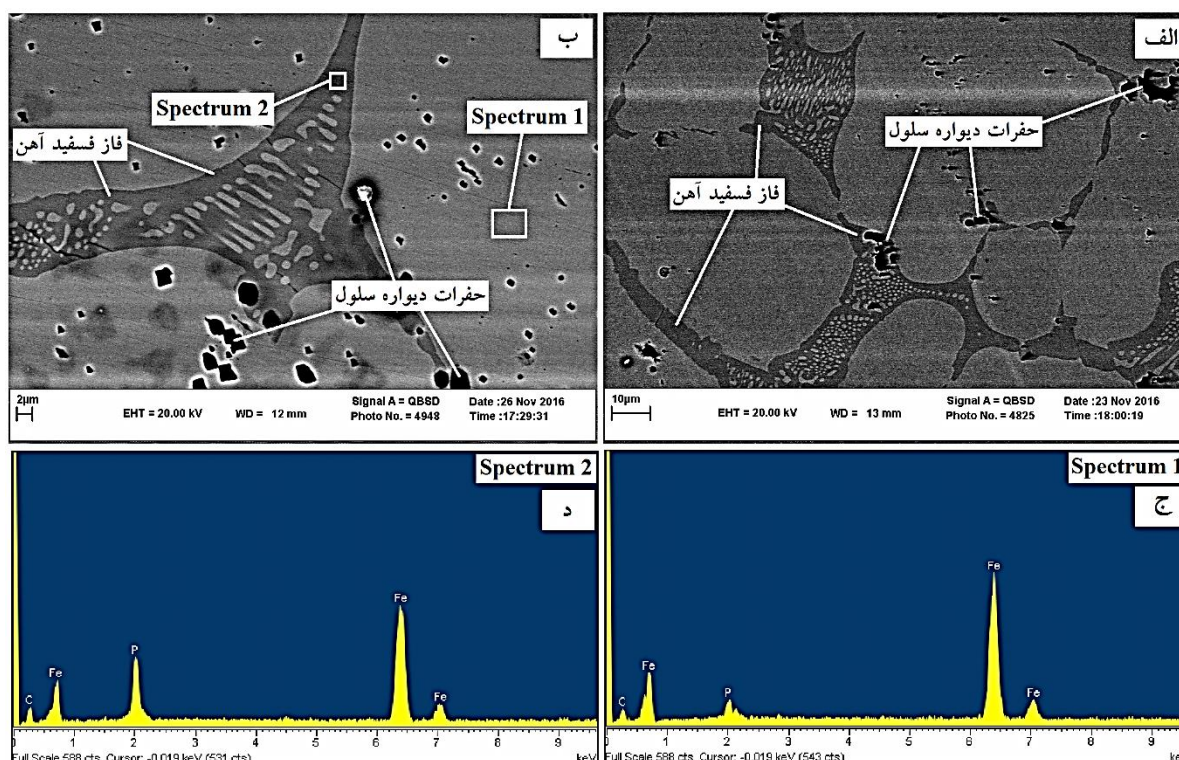
ارزیابی ریزساختاری

در شکل (۸)، یک تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج به دست آمده از آنالیزهای اسپکتروسکوپی اشعه ایکس تولید شده توسط پرتو الکترونی (EDS) از یک نمونه از فوم‌های B ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات مس مورد استفاده در مخلوط پودری در طی فرآیند تفجوشی ذوب شده و در فواصل ذرات آهن قرار گرفته‌اند. در نتیجه، اتصال بهتر ذرات به یکدیگر را به ارمغان می‌آورند [45,46]. این امر احتمالاً منجر به بهبود رفتار مکانیکی فوم‌های تولیدی خواهد شد. قابل ذکر است که تشکیل

پیک‌های مربوط به طلا و پالادیوم به پوشش دهی نمونه‌ها توسط آلیاژ Au-Pd ارتباط پیدا می‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج به دست آمده از آنالیزهای اسپکتروسکوپی اشعه ایکس تولید شده توسط پرتو الکترونی (EDS) از یک نمونه از فوم‌های C در شکل (۹) نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، یک فاز جدید در ریز ساختار تشکیل شده است. بر اساس این که در این نمونه ۲ درصد وزنی فسفر اضافه شده است، فاز تشکیل شده احتمالاً فسفید آهن است که در شرایط تفجوشی ذوب می‌شود و منجر به تفجوشی حالت مایع می‌گردد. توزیع و پراکندگی بیشتر این فاز در مقایسه با مس افزودنی در فوم‌های B منجر به بهبود اتصالات ایجاد شده در بین ذرات آهن می‌شود و در نتیجه، بهبود رفتار مکانیکی فوم‌های تولیدی انتظار می‌رود. مطابق با نتایج به دست آمده از آنالیزهای اسپکتروسکوپی اشعه ایکس تولید شده توسط پرتو الکترونی، فاز تشکیل شده دارای مقدار فسفر بیشتری است و بنابراین، تشکیل فسفید آهن در مرز ذرات آهن تأیید می‌گردد.

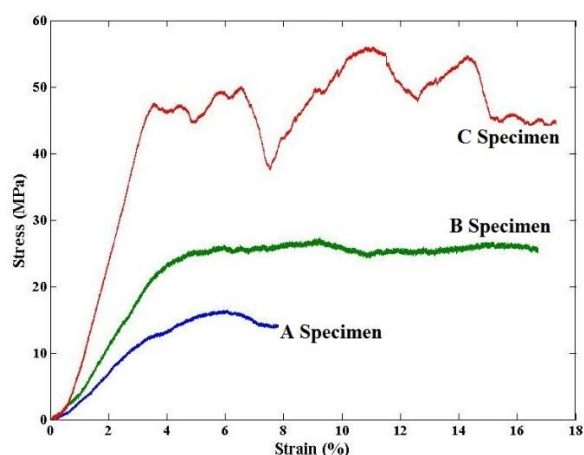


شکل (۸) الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ای از فوم‌های B، ب) و ج) نتایج آنالیزهای EDS



شکل (۹) الف) و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ج) و د) نتایج آنالیزهای EDS یک نمونه از فوم‌های B

تأثیر شدیدتری بر ایجاد اتصالات بهبودیافته دارد و رفتار فشاری این دسته از فوم‌ها در مقایسه با سایر فوم‌ها بهتر است. البته باید در نظر داشت که ۲ درصد فسفر موجب تشکیل مقدار بیشتری فسفید آهن (که موجب تفجوشی حالت مذاب می‌گردد) در مقایسه به ۲ درصد وزنی مس می‌شود.



شکل (۱۰) منحنی‌های تنش- کرنش فشاری فوم‌های تولیدی

رفتار فشاری

ویژگی‌های مکانیکی فوم‌های فلزی و فلزات سلولی تأثیر به سزایی بر روی نحوه عملکرد قطعات ساخته شده از این دسته از مواد مهندسی خواهد داشت. البته، ویژگی‌های مکانیکی این دسته از مواد پیشرفته تحت تأثیر فلز یا آلیاژ سازنده دیواره‌ها، ریزساختار، عملیات حرارتی صورت گرفته بر روی فوم، مورفولوژی سلول‌ها، ضخامت دیواره‌ها و ... است [1-3]. در شکل (۱۰)، منحنی‌های تنش-کرنش مهندسی به‌دست‌آمده از آزمون فشار در مورد فوم‌های تولیدی ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه A پایین‌ترین منحنی و نمونه C بالاترین منحنی را به خود اختصاص داده‌اند. در فوم‌های A، به علت این‌که فرآیند تفجوشی به‌خوبی رخ نداده است، رفتار فشاری نامطلوبی مشاهده می‌شود. این در حالی است که در نمونه‌های B، عنصر مس موجود در مخلوط پودری (۲ درصد وزنی) منجر به بهبود اتصالات ذرات پودر در طی فرآیند تفجوشی می‌گردد [45,46] و در نتیجه، رفتار فشاری بهتری را از خود نشان می‌دهد. در نهایت، وجود عنصر فسفر در نمونه‌های C

مطالعات تعیین رفتار فشاری منجر شد که نتایج زیر به دست آید.

۱. میزان تخلخل در فوم های تولیدی وابسته به مقدار دانه های اوره انحلال یافته و حفرات تشکیل شده در دیواره سلول ها است.
۲. افزودن ۲ درصد وزنی مس و ۲ درصد وزنی فسفر بر میزان تخلخل فوم های تولیدی مؤثر است.
۳. افزودن مس و فسفر منجر به بهبود اتصالات ذرات پودری سازنده دیواره سلول ها می گردد.
۴. فوم های حاوی فسفر بهترین رفتار فشاری را از خود نشان می دهد و این در حالی است فوم های حاوی مس در جایگاه دوم قرار دارند.
۵. ناحیه پلاتو بسیار طویل در فوم های حاوی مس و فسفر مشاهده می گردد.

تقدیر و تشکر

این مقاله با حمایت مالی دانشگاه مهندسی فناوری های نوین قوچان با شماره پژوهانه ۹۵/۷۷۳۷ انجام شده است.

قابل ذکر است که ناحیه پلاتو در همه فوم های تولیدی مشاهده می شود، ولی ناحیه پلاتو در فوم های A بسیار کوچک و در فوم های B و C بسیار طویل است. احتمالاً طویل بودن ناحیه پلاتو در فوم های B و C نیز به اتصالات بهتر ذرات پودری در نتیجه تفجوشی حالت مذاب در این فوم ها ارتباط پیدا می کند. در فوم های C، ناحیه پلاتو به صورت دنداناره ای به وجود آمده است که احتمالاً به شکستن دیواره سلول ها به علت ترد بودن فازهای تشکیل شده در ساختار دیواره ها همانند فسفید آهن ارتباط می یابد. باید در نظر داشت که بالابود میزان تخلخل در فوم های تولیدی موجب شده است که ویژگی های فشاری در مقایسه با فوم های فولادی تولیدی توسط سایر محققان [43] کمتر باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، فوم های فولادی حاوی کربن، مس و فسفر به روش متالورژی پودر و با استفاده از دانه های اوره به عنوان پُرکننده فضا تولید شدند و ارزیابی های ریزساختاری و

مراجع

1. Banhart, J., "Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams", *Progress Materials Science*, Vol. 46, pp.559-632, (2001).
2. Ashby, M.F., Evans, A.G., Fleck, N.A., Gibson, L.J., Hutchinson, J.W. and Wadley, H.N.G., "Metal Foams: A Design Guide", Butterworth-Heinemann, Massachusetts, pp. 41-125, (2000).
3. Degischer, H.P. and Kriszt, B., "Handbook of Cellular Metals, Production, Processing and Applications", Wiley-VCH/Verlag GmbH, Weinheim, Germany, pp. 14-252, (2002).
4. Song, H.W., Fan, Z.J., Gang, Y., Wang, Q.C. and Tobota, A., "Partition energy absorption of axially crushed aluminum foam-filled hat sections", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 42, pp. 2575-2600, (2005).
5. Motz, P.R., "Deformation behaviour of closed-cell aluminium foams in tension", *Acta Materialia*, Vol. 49, pp. 2463-2470 (2001).
6. Park, C. and Nutt, S.R., "PM synthesis and properties of steel foams", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 288(1), pp. 111-8, (2000).

7. Smith, B.H., Szyniszewski, S., Hajjar, J.F., Schafer, B.W. and Arwade, S.R., "Steel foam for structures: a review of applications, manufacturing and material properties", *Journal of Constructional Steel Research*, Vol. 71, pp. 1–10, (2011).
8. Park, C.R. and Nutt, S., "Effects of process parameters on steel foam synthesis", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 297(1–2), pp. 62–68, (2001).
9. Muriel, J., Sanchez, R.A., Barona, M.W. and Sanchez, S.H., "Steel and gray iron foam by powder metallurgical synthesis", *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. S1(4), pp. 1435–1440, (2009).
10. Park, C. and Nutt, S.R., "Anisotropy and strain localization in steel foam", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 299(1–2), pp. 68–74, (2001).
11. Park, C. and Nutt, S.R., "Strain rate sensitivity and defects in steel foam", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 323, pp. 358–366, (2002).
12. Kaya, A.C. and Fleck, C., "Deformation behavior of open-cell stainless steel foams", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 615, pp. 447–456, (2014).
13. Park, C. and Nutt, S.R., "Anisotropy and strain localization in steel foam", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 299, pp. 68–74, (2001).
14. Park, C. and Nutt, S.R., "Strain rate sensitivity and defects in steel foam" *Materials Science and Engineering A*, Vol. 323, pp. 358–66, (2002).
15. Latorrea, N., Cazana, F., Sebastian, V., Royo, C., Romeo, E., Centeno, M.A. and Monzon, A., "Growth of carbonaceous nanomaterials over stainless steel foams. Effect of activation temperature", *Catalysis Today*, Vol. 273, pp. 41–49, (2016).
16. Friedl, O., Motz, C., Peterlik, H., Puchegger, S., Reger, N. and Pippan, R., "Experimental investigation of mechanical properties of metallic hollow sphere structures", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 39(1), pp.135–46, (2007).
17. Brown, J.A., Vendra, L.J. and Rabiei, A., "Bending properties of Al–steel and steel–steel composite metal foams", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 41(11), pp. 2784–2793, (2010).
18. Neville, B.P. and Rabiei, A., "Composite metal foams processed through powder metallurgy", *Materials and Design*, Vol. 29, pp. 388–396, (2008).
19. Szyniszewski, S.T., Smith, B.H., Hajjar, J.F., Schafer, B.W. and Arwade, S.R., "The mechanical properties and modeling of a sintered hollow sphere steel foam", *Materials and Design*, Vol. 54, pp. 1083–1094, (2014).
20. Rabiei, A. and Vendra, L.J., "A comparison of composite metal foam's properties and other comparable metal foams", *Materials Letters*, Vol.63, pp.533–536, (2009).
21. Hyun, S.K., Park, J.S., Tane, M. and Nakajima, H., "Fabrication of lotus-type porous metals by continuous zone melting and continuous casting techniques", *MetFoam 2005, 4th International Conference on Porous*

- Metals and Metal Foaming Technology*, Japan Institute of Metals (JIMIC-4), Kyoto, Japan (2005).
22. Ikeda, T., Aoki, T. and Nakajima, H., "Fabrication of lotus-type porous stainless steel by continuous zone melting technique and mechanical property", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, pp.77–86, (2007).
 23. Verdooren, A., Chan, H.M., Grenestedt, J.L., Harmer, M.P. and Caram, H.S., "Fabrication of low density ferrous metallic foams by reduction of ceramic foam precursors", *Journal of Materials Science*, Vol. 40, pp. 4333–4339, (2005).
 24. Verdooren, A., Chan, H.M., Grenestedt, J.L., Harmer, M.P. and Caram, H.S., "Fabrication of low density ferrous metallic foams by reduction of chemically bonded ceramic foams", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89(10), pp. 3101–3106, (2005).
 25. Tuchinsky, L., "Novel fabrication technology for metal foams", *Journal of Advanced Materials*, Vol. 37(3), pp. 60–65, (2005).
 26. Kostornov, A.G., Kirichenko, O.V., Brodnikovskii, N.P., Gusliencko, Y.A. and Klimenko, V.N., "High-porous materials made from alloy steel fibers: production, structure, and mechanical properties", *Powder Metall Metal Ceramics*, Vol. 47(5–6), pp. 295–298, (2008).
 27. Surace, R., Filippis, L.A.C., Ludovico, A.D. and Boghetich, G., "Influence of processing parameters on aluminium foam produced by space holder technique", *Materials and Design*, Vol. 30, pp: 1878–1885, (2009).
 28. Zhao, N.Q., Jiang, B., Du, X.W., Li, J.J., Shi, C.S. and Zhao, W.X., "Effect of Y2O3 on the mechanical properties of open cell aluminum foams", *Materials Letter*, Vol. 60, pp. 1665-1668, (2006).
 29. Sun, D.X. and Zhao, Y.Y., "Phase changes in sintering of Al/Mg/NaCl compacts for manufacturing Al foams by the sintering and dissolution process", *Materials Letter*, Vol. 59, pp. 6-10, (2005).
 30. Michailidis, N., Stergioudi, F., Tsouknidas, A. and Pavlidou, E., "Compressive response of Al-foams produced via a powder sintering process based on a leachable space-holder material", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, pp. 1662–1667, (2011).
 31. Hassani, A., Habibolahzadeh, A. and Bafti, H., "Production of graded aluminum foams via powder space holder technique", *Materials and Design*, Vol. 40, pp. 510–515, (2012).
 32. Alizadeh, M. and Mirzaei-Aliabadi, M., "Compressive properties and energy absorption behavior of Al–Al₂O₃ composite foam synthesized by space-holder technique", *Materials and Design*, Vol. 35, pp. 419–424, (2012).
 33. Bafti, H. and Habibolahzadeh, A., "Production of aluminum foam by spherical carbamide space holder technique-processing parameters", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 4122–4129, (2010).
 34. Shimizu, T., Matsuzaki, K., Nagai, H. and Kanetake, N., "Production of high porosity metal foams using EPS beads as space holders", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 558, pp. 343–348, (2012).
 35. Bekoz, N. and Oktay, E., "Effects of carbamide shape and content on processing and properties of steel foams", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 212, pp. 2109-2116, (2012).

36. Ahmed, I., Faming, Z., Eileen, O. and Eberhard, B., "Processing of porous Ti and Ti5Mn foams by spark plasma sintering", *Materials and Design*, Vol. 32, pp. 146–153, (2011).
37. Mondal, D.P., Jain, H., Das, S. and Jha, A.K., "Stainless steel foams made through powder metallurgy route using NH_4HCO_3 as space holder", *Materials and Design*, Vol. 88, pp. 430–437, (2015).
38. Ilven, M. and Enve, O., "Influence of fluoride content of artificial saliva metal release from 17 to 4 PH stainless steel foam for dental implant applications", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 29 (6), pp. 582–588, (2013).
39. Peroni, L., Scapin, M., Fichera, C., Lehmbus, D., Weise, J., Baumeister, J. and Avall, M., "Investigation of the mechanical behaviour of AISI 316L stainless steel syntactic foams at different strain-rates", *Composites Part B*, Vol. 66, pp. 430–442, (2014).
40. Golabgir, M.H., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Torabi, O., Tajizadegan, H. and Jamshidi, A., "Fabrication and evaluation of oxidation resistance performance of open-celled Fe(Al) foam by space-holder technique", *Advanced Powder Technology*, Vol. 25, pp. 960–967, (2014).
41. Jakubowicz, J., Admek, G. and Dewidar, M., "Titanium foam made with saccharose as space holder", *Journal of Porous Materials*, Vol. 20, pp. 1134–1141, (2013).
42. Ilven, M. and Enver, O., "Production and characterization of Cr–Si–Ni–Mo steel foams", *International Journal of Engineering Materials and Sciences*, Vol. 18, pp. 227–232, (2011).
43. Bekoz, N. and Oktay, E., "Effect of heat treatment on mechanical properties of low alloy steel foams", *Materials and Design*, Vol. 51, pp. 212–218, (2013).
44. Shaik dawood, A.K. and Mohamed Nazirudeen, S.S., "A Development of Technology for Making Porous Metal Foams Castings", *Jordan Journal of Mechanical Indusial Engineering*, Vol. 4, pp. 292–299, (2010).
45. Wong-Angel, W.D., Tellez-Jurado, L., Chavez-Alcala, J.F., Chavira-Martinez, E. and Verduzco-Cedeno, V.F., "Effect of copper on the mechanical properties of alloys formed by powder metallurgy", *Materials and Design*, Vol. 58, pp. 12–18, (2014).
46. Simchi, A., "Effect of C and Cu addition on the densification and microstructure of iron powder in direct laser sintering process", *Materials Letter*, Vol. 62, pp. 2840–2843, (2008).
47. Antsiferov, V.N., Shatsov, A.A. and Oglezneva, S.A., "Structure and properties of powder metallurgy phosphorous steels", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 38(3), pp. 162–165, (1999).
48. Datta, B.K., "Powder Metallurgy: An Advanced Technique of Processing Engineering Materials", PHI Learning, pp. 9–126, (2013).

بررسی اثر کار گرم و آنیل انحلالی بر ریزساختار و خواص مکانیکی سوپرآلیاژ Haynes 188*

مهدی سمیعی زفرقندی^(۱) سید مهدی عباسی^(۲) مریم مرکباتی^(۳) حسن بدری^(۴)

چکیده

در پژوهش حاضر اثر میزان کرنش اعمالی حین کار گرم و همچنین تأثیر عملیات آنیل انحلالی پس از آن بر ریزساختار و خواص مکانیکی سوپرآلیاژ Haynes 188 بررسی شده است. در این راستا شمش ریختگی و همگن شده سوپرآلیاژ Haynes 188 طی پاس‌های متعدد در دمای 1150°C و با دو میزان کاهش ضخامت ۶۰ و ۸۵٪ نورد شد. همچنین عملیات آنیل انحلالی پس از کار گرم در محدوده دمایی 1140°C تا 1200°C در زمان‌های ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه با هدف بهینه کردن خواص کششی انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری حاکی از کاهش اندازه دانه در نمونه ۸۵٪ در حالت نوردی نسبت به نمونه ۶۰٪ بود. آنالیز EDS نشان داد تنها کاربیدهای غنی از تنگستن M_6C در ساختار رسوب کرده‌اند که عملیات آنیل انحلالی در دماهای بیش از 1140°C و زمان‌های بیشتر از ۳۰ دقیقه سبب انحلال نسبی کاربیدها و درشت شدن دانه‌ها می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پس از آنیل انحلالی نشان داد که نرخ انحلال کاربیدها تحت شرایط یکسان آنیل، برای نمونه با ۸۵٪ کاهش ضخامت بیشتر از نمونه دیگر است. استحکام تسلیم نمونه با کاهش ضخامت ۸۵٪ بسیار بالاتر از نمونه با ۶۰٪ کاهش ضخامت بود که پس از آنیل انحلالی در دمای 1140°C به مدت ۱۰ دقیقه استحکام تسلیم نمونه با ۸۵٪ کاهش ضخامت مجدداً افت کرد؛ اما برای نمونه ۶۰٪، با انجام فرآیند آنیل انحلالی تحت شرایط مشابه نه تنها افت استحکام رخ نداد بلکه بهبود داکتیلیته نیز ملاحظه شد.

واژه‌های کلیدی سوپرآلیاژ Haynes 188، کرنش، آنیل انحلالی، خواص مکانیکی، بررسی ریزساختار.

Influence of Hot-working and Solution Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Haynes 188

M. Samii Zafarghandi S. M. Abbasi M. Morakabati H. Badri

Abstract

In present work effects of strain in hot working process and solution annealing, on microstructure and subsequent mechanical properties were investigated. The billet were hot rolled into final reduction in thickness 60 and 85% (R-60 and R-85) at 1150°C . After that, solution annealing at 1140°C to 1200°C for 10 to 120 minutes were conducted to optimize of mechanical properties. The microstructures revealed grain size of R-85 sample was lower than another, but grain growth was observed for annealed sample above 1140°C after 30 minutes. EDS analysis shown M_6C carbide rich of tungsten is only precipitated carbide. It's also found that grain growth rate is much more for R-85 sample. SEM evaluations also confirmed faster solution rate of carbides for R-85 sample. Yield strength of R-85 is very higher relative to R-60 while after annealing at 1140°C for 10 minutes it decreased drastically. Annealing in same condition for R-60 sample cause not only decreasing of strength, even improved ductility.

Keywords Superalloy, Strain, Solution annealing, Mechanical properties, Microstructure evaluation.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۴/۲۰ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۸/۱/۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناسی ارشد، پژوهشکده مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار پژوهشکده مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(۳) استادیار پژوهشکده مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(۴) محقق، استادیار پژوهشکده مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

Email: sma_abbasi@mut.ac.ir

مقدمه

سوپرآلیاژ Haynes 188 یکی از آلیاژهای پرکاربرد پایه کبالت است که ازجمله خواص مهم آن می‌توان به حفظ خواص مکانیکی حتی در دماهای بالای سرویس و همچنین مقاومت به خوردگی مناسب در همان شرایط اشاره نمود [1-3]. مکانیزم استحکام دهی در این آلیاژ رسوب کاربیدها و همچنین حضور ترکیبات محلول جامد گزارش شده است. حضور کاربیدهای نوع M_6C و $M_{23}C_6$ (M یک یا چند عنصر فلزی است) سبب استحکام این آلیاژ می‌شوند که بنا بر محدوده دمایی و زمان آنیل هرکدام از کاربیدها می‌توانند به تنهایی یا با یکدیگر رسوب کنند [3,4].

محدوده دمایی تغییر شکل این آلیاژ باریک و بین $1200^{\circ}C - 1100^{\circ}C$ گزارش شده است. در مراجع [5,6] نیز تأثیر میزان کرنش یا کاهش ضخامت بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ Co-29Cr-6Mo-0.14N حین فرایند نورد گرم بررسی و نشان داده شده که افزایش میزان کرنش سبب بهبود استحکام و سختی در این آلیاژ شده است اگرچه این افزایش استحکام افت اندک ازدیاد طول را نیز به دنبال داشته است. در آن مطالعات مکانیزم افزایش استحکام، ریزدانه‌سازی (Grain refinement) و همچنین تبدیل مرزهای دوقلویی با انرژی اندک ($\Sigma 3$) به مرزهای کم‌زاویه (Low angled) با انرژی بیشتر گزارش شده است. در مراجع [2,3] نیز نشان داده شد که پس از تغییر شکل گرم آلیاژ Haynes 188، عملیات آنیل انحلالی انجام می‌گیرد اما پژوهشگران دیگری [7] نشان دادند که در آلیاژ Haynes 25 که تفاوت آن با آلیاژ Haynes 188 جایگزینی نیکل به جای کبالت است، عملیات حرارتی آنیل در دماهای مختلف در زمان ۳۰ دقیقه نه تنها

موجب بهبود خواص استحکامی نشده بلکه افت ازدیاد طول را نیز به دنبال داشته است. همچنین پژوهشگر دیگری [8] نیز به رشد سریع دانه‌های تبلور مجدد یافته با دما برای آلیاژ Haynes 25 اشاره نموده است. در پژوهش حاضر سعی بر آن است تا علاوه بر اثر میزان کرنش اعمالی حین نورد گرم بر ریزساختار، سختی و خواص کششی آلیاژ Haynes 188، تأثیر عملیات حرارتی پس از کار گرم نیز بر ریزساختار و خواص مکانیکی این آلیاژ مورد بررسی قرار گیرد.

روش پژوهش

ابتدا شمش اولیه آلیاژ از طریق ذوب در کوره القایی و به دنبال آن ذوب مجدد تحت سرباره الکتریکی (ESR) با ابعاد $60 \times 75 \times 150$ mm تهیه شد. همچنین جهت همگن‌سازی، شمش در دمای $1200^{\circ}C$ و به مدت ۳ ساعت حرارت دهی و سپس در آب سرد شد. مقدار عناصر آلیاژی موجود در شمش، به وسیله دستگاه کوانتومتری مدل Spector 2004 تعیین و ترکیب شیمیایی مطابق جدول (۱) ارائه شده است. عملیات نورد گرم روی شمش همگن‌سازی شده، در دمای $1150^{\circ}C$ انجام شد. بدین ترتیب که شمش به مدت یک ساعت در دمای نورد نگهداری و طی پاس‌های متعدد نورد شده و نهایتاً در آب سرد شد. در این فرایند دو نمونه به ابعاد $100 \times 50 \times 20$ mm برش خوردند و در هر پاس از نورد به میزان ۱ mm (معادل با کرنش ۰/۰۶) کاهش ضخامت یافتند. در نهایت یک نمونه با ضخامت نهایی ۸ mm و دیگری با ضخامت نهایی ۳ mm معادل با کاهش ضخامت‌های ۶۰ و ۸۵٪ (به ترتیب کرنش معادل ۱/۰۵ و ۲/۱۹) حاصل شد.

جدول (۱) ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ Haynes 188 (Wt%)

نام عنصر	Cr	Ni	W	Fe	Mn	Si	C	P	S	Co
محدوده استاندارد	۲۴-۲۰	۲۴-۲۰	۱۶-۱۳	<۳	<۱/۲۵	<۰/۵	۰/۱ - ۰/۱۵	<۰/۰۲	<۰/۰۱۵	باقیمانده
نمونه پژوهش	۲۱/۵۳	۲۲/۵۰	۱۴/۵۱	۱/۱۱	۰/۰۵	۰/۳۳	۰/۱۱	۰/۰۱۳	۰/۰۰۵	باقیمانده

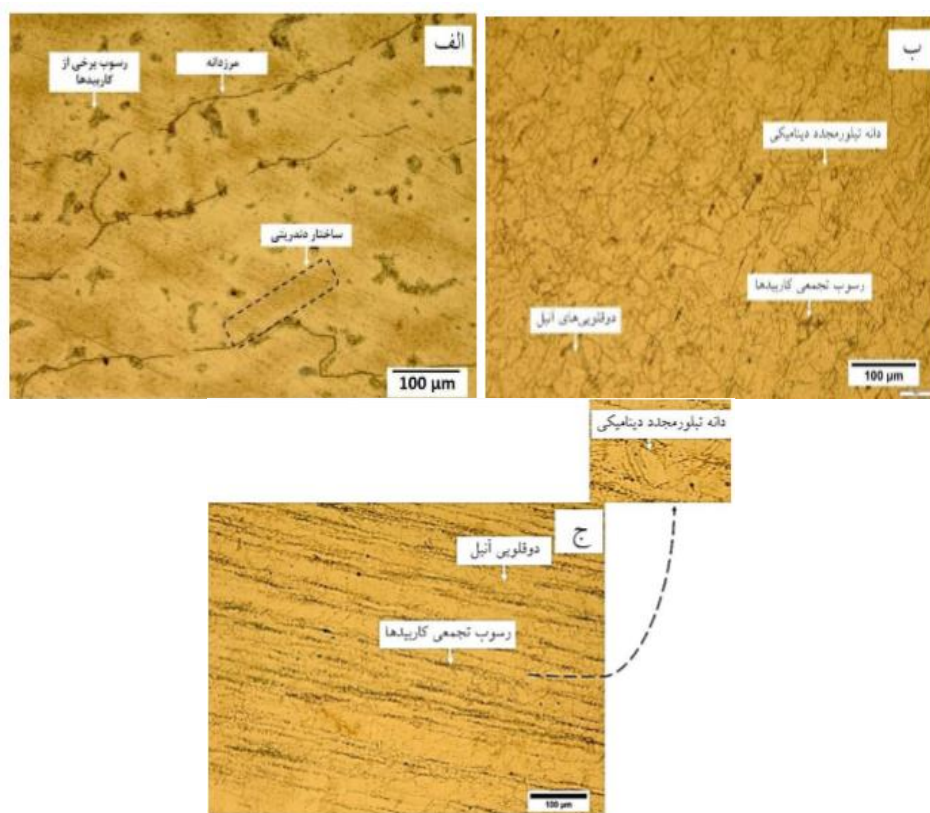
۲۰۰۰ توسط خمیر الماس ۱ میکرون پولیش شده و در محلول 10ml HCl 37%+ 1ml H₂O₂ حکاکی شدند.

نتایج و بحث

بررسی ریزساختار پس از نورد گرم

شکل (۱) ریزساختار سوپرآلیاژ Haynes 188 را در دو حالت قبل و پس از کارگرم با دو میزان کاهش ضخامت مختلف نشان می‌دهد. هرچند عملیات همگن‌سازی سبب انحلال میزان زیادی از فازهای ثانویه می‌شود، اما با این حال تمام کاربیدها حل نشده‌اند و به صورت پراکنده در ساختار حضور دارند. برای آلیاژ پایه کبالت Co- 25.5 Cr-10.7Ni-7.8W- 0.42 C نیز پس از نگهداری شمش به مدت ۴ ساعت در دمای ۰.۴۲ C مشابه کاربیدها در ساختار حضور داشتند [11]. مشخص است پس از نورد گرم ساختار دندریتی حاصل از انجماد شکسته شده و دانه‌های تبلور مجدد دینامیکی همراه با دوقلویی‌های آنیل شکل گرفته‌اند.

جهت دستیابی به ساختاری با ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مناسب نمونه باید تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گیرد. از این رو نمونه‌ها پس از عملیات نورد گرم در دماهای ۱۱۴۰°C، ۱۱۶۰°C، ۱۱۸۰°C و ۱۲۰۰°C برای هر دو شرایط نوردی تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفتند. زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه برای هر دما در نظر گرفته شد و نمونه‌ها پس از اتمام عملیات در آب سرد شدند. آزمایش سختی سنجی طبق استاندارد [9] توسط دستگاه ESE WAY hardness test تحت شرایط نوردی و همچنین پس از آنیل انحلالی و آزمایش کشش در دمای محیط نیز طبق استاندارد ASTM E8 M و توسط دستگاه Instron 8502 با سرعت حرکت فک ۲ mm.min⁻¹ در شرایط مشابه انجام شد [10]. همچنین جهت بررسی‌های ریزساختاری از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX51 و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TeScan VEGA3 استفاده شد. فازهای ثانویه نیز توسط آنالیز EDS (Energy dispersive spectroscopy) شناسایی شدند. نمونه‌ها پس از سنباده‌زنی از مش ۱۰۰ تا



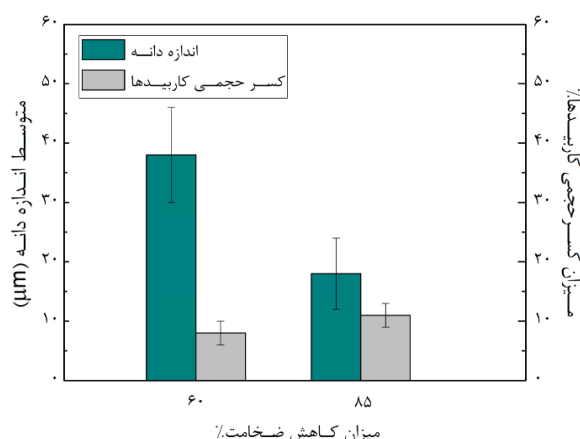
شکل (۱) ریزساختار نوری آلیاژ Haynes 188 (الف) در حالت ریختگی و همگن‌سازی شده در دمای ۱۲۰۰°C، (ب) پس از ۶۰٪ نورد گرم، (ج) پس از ۸۵٪ نورد گرم

نشان داده شده است. افزایش دمای آنیل علاوه بر درشت شدن دانه‌ها، سبب تغییرات میزان کاربیدها در ساختار و همچنین اندازه آن‌ها شده است.

همچنین در شکل (۵) اطلاعات کمی مربوط به ریزساختارها پس از عملیات آنیل انحلالی خلاصه شده است. همان‌طور که در ریز ساختارهای شکل (۳) و (۴) نیز ملاحظه می‌شود با افزایش دما و زمان آنیل انحلالی برخی از دوقلویی‌های آنیل ضمن افزایش اندازه دانه در ساختار توسعه یافته‌اند. شکل (۵) علاوه بر تغییرات اندازه دانه، تحولات کسر طولی دوقلویی آنیل را نیز با دما و زمان آنیل نشان می‌دهد. همچنین جهت بررسی کمی تحولات دوقلویی آنیل می‌توان از رابطه (۱) نیز استفاده کرد. در این رابطه متوسط طول دوقلویی‌های توسعه یافته در هر دانه بر متوسط اندازه دانه تقسیم خواهند شد. بدین ترتیب X ‌های حاصل در هر مرحله از آنیل انحلالی (تغییر دما و زمان) میزان‌های مختلفی حاصل خواهد شد و تغییر روند توسعه دوقلویی‌های آنیل را مشخص خواهند کرد:

$$X = \frac{\text{mean of twin length}}{\text{mean of grain boundary size}} \quad (1)$$

در نمودارهای شکل (۵) ملاحظه می‌شود، تغییر زمان آنیل انحلالی از ۱۰ به ۳۰ دقیقه سبب تغییر محسوسی در اندازه دانه و همچنین دوقلویی‌های آنیل نشده است، اما افزایش دمای آنیل از ۱۱۴۰ °C به ۱۱۶۰ °C در همین زمان برای نمونه ۸۵٪ سبب افزایش قابل ملاحظه اندازه دانه شده است. افزایش زمان آنیل انحلالی از ۳۰ به ۶۰ دقیقه در تمامی حالات به جز دمای ۱۱۴۰ °C برای نمونه ۶۰٪ سبب رشد شدید دانه‌ها شده است؛ بنابراین یک زمان بحرانی برای اکثر دماهای آنیل انحلالی وجود دارد که پس از آن رشد شدید دانه رخ می‌دهد. فاور و همکارانش [15] نیز نشان دادند برای آلیاژ Haynes 25 اندازه دانه‌های تبلور مجدد دینامیکی با آنیل انحلالی در دمای ۱۲۰۰ °C با افزایش زمان از ۱۶ به ۸۳ دقیقه به بیش از دو برابر رسیده است درحالی‌که با افزایش زمان از ۸۳ به ۱۸۰ دقیقه، اندازه دانه‌ها، تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرد. شکل (۶) تغییرات اندازه دانه را در زمان ثابت آنیل برای دو نمونه با میزان کرنش‌های مختلف بررسی کرده است.



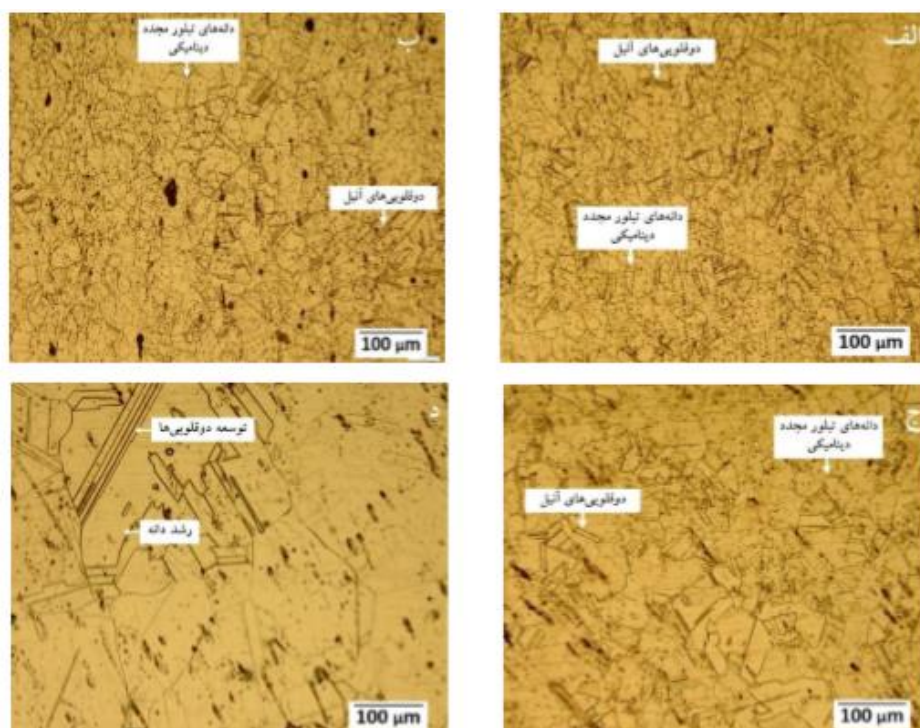
شکل (۲) تغییرات اندازه دانه و کسر حجمی رسوبات کاربیدی با تغییر میزان کاهش ضخامت در نورد گرم آلیاژ Haynes 188

در شکل (۲) تفاوت‌های ریزساختاری در دو حالت مختلف نوردی به صورت کمی نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که افزایش میزان کاهش ضخامت سبب ریزدانه‌گی و افزایش نسبی کسر کاربیدها در ساختار شده است. از آنجایی که مرزدانه‌ها نیز محل رسوب‌گذاری کاربیدها محسوب می‌شوند با ریزدانه‌گی، سطح مرزدانه‌ها افزایش یافته و کاربیدهای بیشتری در ساختار رسوب می‌کنند. همچنین با توجه به یکسان بودن میزان کاهش ضخامت در هر پاس؛ نمونه با کاهش ضخامت ۸۵٪، تعداد پاس‌های بیشتری تحت عملیات نورد قرار گرفته است، لذا بیشتر در معرض حرارت دهی در دمای نورد بوده و این مطلب نیز می‌تواند دلیلی بر افزایش کسر حجمی کاربیدها در این نمونه باشد. نوع کاربیدها و تحولات آن با آنیل انحلالی در بخش بعد به‌طور مفصل مورد بحث قرار خواهد گرفت.

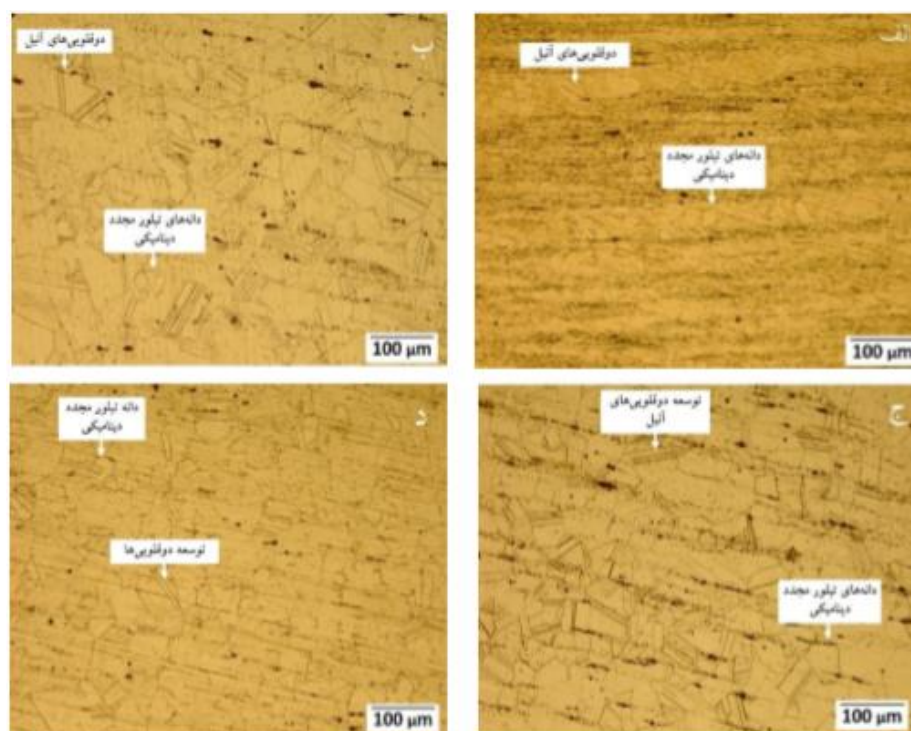
ریزدانه‌گی سبب ارتقاء خواص استحکامی می‌شود درحالی‌که حضور کاربیدها بیش از یک میزان مشخص علاوه بر افزایش استحکام می‌تواند اثرات نامطلوبی بر داکتیلیته داشته باشد [12-14].

بررسی ریزساختار پس از آنیل انحلالی

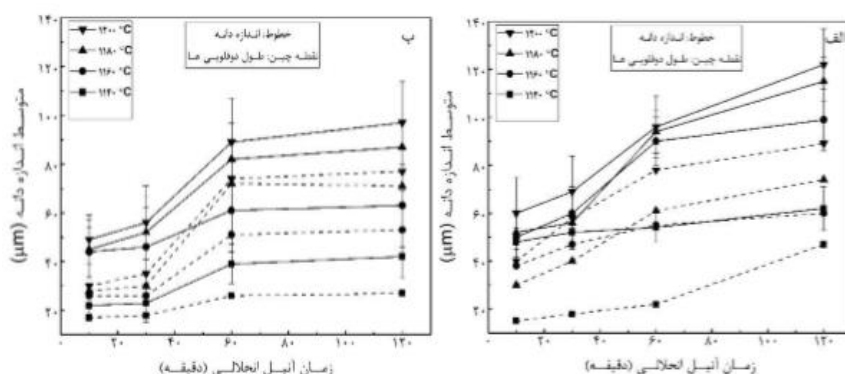
پس از انجام عملیات نورد گرم در دو شرایط ۶۰ و ۸۵٪ کاهش ضخامت، نمونه‌ها تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفتند. ریزساختار حاصل از عملیات آنیل انحلالی پس از تغییر شکل سوپرآلیاژ Haynes 188 در شکل‌های (۳) و (۴)



شکل (۳) ریزساختار نوری آلیاژ Haynes 188 پس از ۶۰٪ کاهش ضخامت حین نورد گرم و آنیل انحلالی در زمان ثابت ۳۰ دقیقه الف) 1140°C ، ب) 1160°C ، ج) 1180°C ، د) 1200°C و سرمایش در آب



شکل (۴) ریزساختار نوری آلیاژ Haynes 188 پس از ۸۵٪ کاهش ضخامت حین نورد گرم و آنیل انحلالی در زمان ثابت ۳۰ دقیقه الف) 1140°C ، ب) 1160°C ، ج) 1180°C ، د) 1200°C و سرمایش در آب

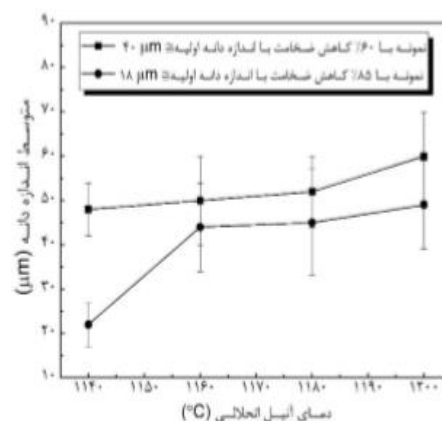


شکل (۵) تغییرات اندازه دانه و طول دوقلویی‌های آنیل در دانه پس از آنیل انحلالی برای آلیاژ Haynes 188 (الف) پس از کاهش ضخامت ۶۰٪، (ب) پس از کاهش ضخامت ۸۵٪

۱۱۶۰ سبب انحلال کسر قابل توجهی از کاربیدها همراه با رشد سریع دانه‌ها شد (شکل ۷-ب). جهت بررسی دقیق‌تر تغییرات ساختاری پس از آنیل از تصاویر SEM کمک گرفته شد. بدین منظور تغییرات کاربیدها با دمای آنیل در زمان ثابت ۳۰ دقیقه برای نمونه با ۶۰٪ کاهش ضخامت در نظر گرفته شد. شکل (۸) تصاویر مورد بحث را نشان می‌دهد.

کاربیدهای نوع M_6C در دماهای بیشتر از $1000^\circ C$ می‌توانند مستقیماً از زمینه رسوب کنند. این نوع کاربید غنی از تنگستن گزارش شده است [8,16] و ترکیب آن‌ها شامل $Co_aCr_bW_cNi_dC$ است که در آن $a+b+c+d=6$ بوده، همچنین کاربید یاد شده می‌تواند شامل ترکیبات مختلفی از نوع $CoCr_2W_3C$ ، $CoCr_3W_2C$ و حتی W_6C باشد [8].

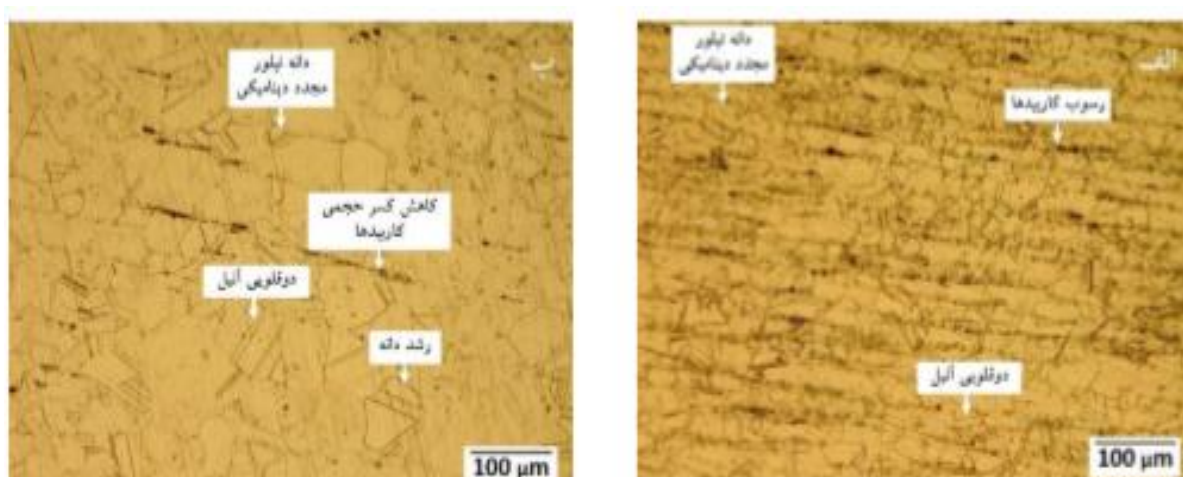
در دمای $1140^\circ C$ برخی از کاربیدها در مرزدانه نیز حضور دارند (شکل ۸-الف) اما در دماهای بالاتر کاربیدهای مرزدانه‌ای به‌طور کامل از بین رفته و کاربیدها به‌صورت پراکنده در داخل دانه رسوب کرده‌اند (شکل ۸-ب)، آنالیز EDS از رسوبات نشان داد که کاربیدهای رسوب کرده در مرزدانه و داخل دانه تفاوتی از نظر ترکیب شیمیایی ندارند و مشابه ترکیب کاربید M_6C گزارش شده در مراجع هستند [11,15] که در شکل (۹) نشان داده شده است. در مراجع [15,16] نیز برای آلیاژ Haynes 25 انحلال کاربیدها در دمای $1200^\circ C$ مشاهده شده است؛ بنابراین می‌توان درشت شدن دانه‌ها با افزایش دمای آنیل را به انحلال کاربیدهای مرزدانه‌ای نسبت داد. به عبارت دیگر کاربیدها ممانعت کننده رشد هستند که با انحلال آن‌ها فرصت رشد برای دانه‌ها به وجود می‌آید.



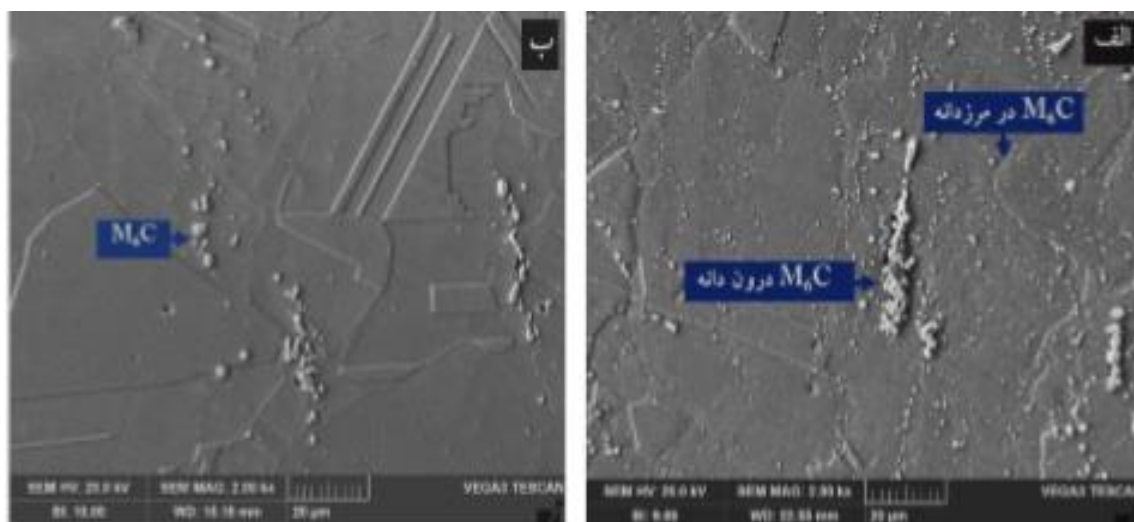
شکل (۶): تغییرات اندازه دانه با دمای آنیل برای نمونه Haynes 188 دو میزان کاهش ضخامت مختلف در زمان ثابت ۱۰ دقیقه

از شکل (۶) ملاحظه می‌شود، افزایش دمای آنیل از $1140^\circ C$ به $1160^\circ C$ برای نمونه ۸۵٪ نورد شده، سبب رشد اندازه دانه به بیش از دو برابر حالت قبل از آنیل آن شده است درحالی‌که میزان رشد برای نمونه ۶۰٪ نورد در زمان ۱۰ دقیقه در دماهای مختلف آنیل اندک بوده است. این حالت نشان می‌دهد نمونه ۸۵٪ نورد شده انرژی ذخیره شده بسیار بیشتری نسبت به نمونه ۶۰٪ نوردی داشته که این انرژی با آنیل انحلالی در زمان‌ها و دماهای کمتری آزاد می‌شود. شکل (۷) ریزساختار نوری نمونه ۸۵٪ نوردی را با آنیل انحلالی در زمان ثابت نشان می‌دهد.

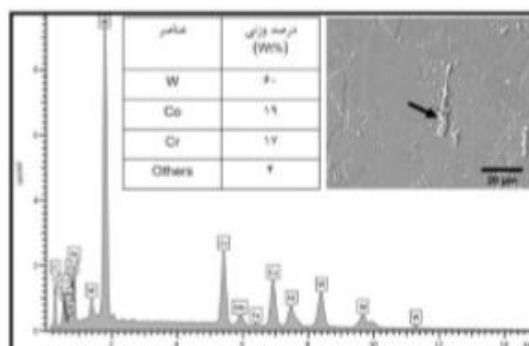
همان‌طور که ملاحظه می‌شود با آنیل انحلالی نمونه در دمای $1140^\circ C$ به مدت ۱۰ دقیقه، دانه‌ها با متوسط اندازه‌ای حدود $22 \mu m$ و رسوب قابل ملاحظه کاربیدها در ساختار توسعه یافته‌اند (شکل ۷-الف)، اما افزایش دمای آنیل به $1160^\circ C$



شکل (۷) ریزساختار نوری آلیاژ Haynes 188 پس از ۸۵٪ کاهش ضخامت با نورد گرم و آنیل انحلالی به مدت ۱۰ دقیقه (الف) 1140°C ، (ب) 1160°C و سرمایش در آب



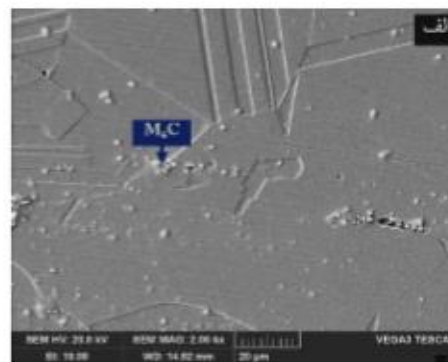
شکل (۸) ریزساختار SEM آلیاژ Haynes 188 پس از نورد گرم با کاهش ضخامت ۶۰٪ و آنیل انحلالی در ۳۰ دقیقه در دمای (الف) 1140°C ، (ب) 1180°C



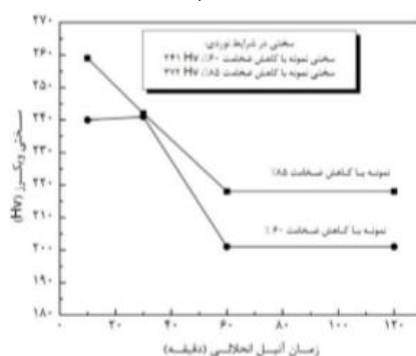
شکل (۹) نتایج آنالیز EDS از رسوبات کاربیدی موجود در آلیاژ Haynes 188 پس از آنیل انحلالی در دمای 1140°C

جدول (۲) تغییرات کسر حجمی و اندازه کاربیدها برای نمونه‌های Haynes 188 پس از آنیل در زمان ۳۰ دقیقه در دماهای مختلف

کاهش ضخامت %	دما (°C)	کسر حجمی کاربیدها (%)	اندازه متوسط ذرات کاربیدی (μm)
۶۰	۱۱۴۰	$۳/۴ \pm ۰/۳$	$۱/۹۱ \pm ۰/۴$
	۱۱۸۰	$۰/۹ \pm ۰/۲$	$۲/۱ \pm ۰/۱$
۸۵	۱۱۴۰	$۳/۸ \pm ۰/۴$	$۱/۲ \pm ۰/۲$
	۱۱۸۰	$۰/۸ \pm ۰/۲$	$۱/۱ \pm ۰/۱$



شکل (۱۰) ریزساختار SEM آلیاژ Haynes 188 پس از نورد گرم با کاهش ضخامت ۸۵٪ و آنیل انحلالی در دمای ۱۱۶۰ °C (الف) ۳۰ دقیقه، (ب) ۶۰ دقیقه



شکل (۱۱) تغییرات میزان سختی آلیاژ Haynes 188 پس از آنیل انحلالی در دمای ۱۱۸۰ °C

دمای ثابت نشان می‌دهد. افزایش زمان آنیل سبب انحلال بیشتر کاربیدها شده که این حالت سبب درشت شدن دانه‌های تبلور مجدد دینامیکی و توسعه دوقلوبی‌های آنیل در ساختار می‌شود. از طرف دیگر نرخ انحلال کاربیدها برای نمونه با کاهش ضخامت ۸۵٪ بیشتر از نمونه با ۶۰٪ کاهش ضخامت تحت شرایط یکسان بود؛ بنابراین از تصاویر SEM نیز ملاحظه شد که افزایش دمای آنیل و افزایش زمان آنیل از ۳۰ به ۶۰ دقیقه سبب

تحولات میزان کسر کاربیدها و متوسط اندازه هر کاربید بررسی شد که نتایج آن در جدول (۲) گزارش شده است. همچنین مرجع [16] نیز گزارش کرده است که افزایش دمای آنیل انحلالی سبب درشت شدن رسوبات کاربیدی برای آلیاژ Haynes 25 می‌شود.

روند تغییرات کسر حجمی کاربیدها با زمان آنیل در دمای ثابت نیز روی نمونه ۸۵٪ بررسی شد. شکل (۱۰) تصاویر ریزساختارهای حاصل از SEM نمونه یاد شده را در

انحلال کاربیدها ضمن درشت شدن دانه‌ها می‌شود.

خواص مکانیکی سختی

آزمایش سختی سنجی ویکرز در حالات مختلف نوردی و نورد+آنیل انجام شد. بدین ترتیب می‌توان اثر میزان کرنش و همچنین آنیل انحلالی پس از تغییر شکل را بر سختی آلیاژ Haynes 188 بررسی کرد. شکل (۱۱) نشان‌دهنده تغییرات میزان سختی در حالات مختلف است.

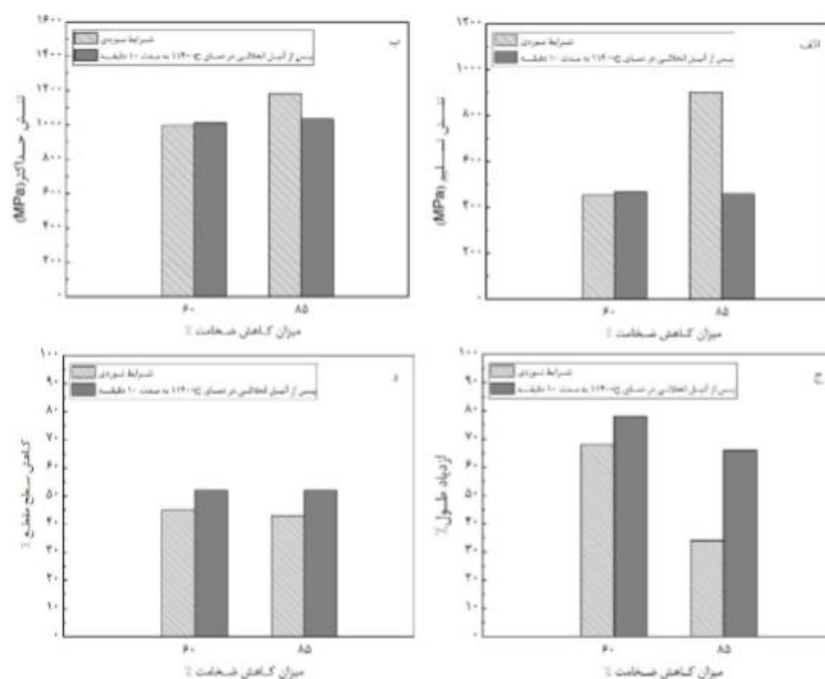
سختی نمونه با ۸۵٪ کاهش ضخامت در حالت نوردی به میزان قابل توجهی بیشتر از نمونه با ۶۰٪ کاهش ضخامت در شرایط مشابه است. علت افزایش سختی را می‌توان به ریزدانه‌سازی و همچنین افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها در این شرایط نسبت داد، اما پس از آنیل انحلالی حتی در زمان ۱۰ دقیقه سختی نمونه ۸۵٪ به 257 Hv افت می‌کند درحالی‌که برای نمونه ۶۰٪ آنیل انحلالی تا ۳۰ دقیقه نیز سبب افت میزان سختی نشده است. این مطلب نشان از نرخ رشد سریع‌تر دانه‌ها با دما و زمان آنیل برای نمونه ۸۵٪ دارد. همچنین می‌توان اظهار کرد توسعه مرزهای دوقلویی با آنیل انحلالی که در شکل (۵) بررسی شد تأثیر مثبتی بر میزان سختی نداشته است. گزارش شده است که قسمت هم‌سیمی دوقلویی‌ها می‌توانند با آنیل در داخل دانه توسعه یابد (طول آن افزایش پیدا کند) اما قسمت غیر هم‌سیمی آن (عرض آن) تغییری نیافته است. قسمت هم‌سیمی دوقلویی‌ها انرژی به مراتب کمتر از قسمت غیرهم‌سیمی آن داشته و تأثیری روی بهبود خواص مکانیکی ندارند [17,18].

کشش دما محیط

نتایج حاصل از آزمایش کشش در شرایط مختلف برای آلیاژ Haynes 188 در شکل (۱۲) ارائه شده است. استحکام تسلیم نمونه ۸۵٪ نورد شده تقریباً دو برابر استحکام تسلیم نمونه ۶۰٪ است. همان‌طور که گفته شد علت این افزایش استحکام ریزدانه‌سازی و همچنین تبدیل مرزهای با انرژی اندک ($\Sigma 3$) یا همان مرزهای دوقلویی هم‌سیمی به مرزهای کم زاویه (Low angled) در اثر اعمال کرنش‌های زیاد است. مرزهای

کم زاویه انرژی بیشتری نسبت به مرزهای دوقلویی دارند. همچنین پیدایش زیرساختار (Substructure) با اندازه کریستالیت‌های اندک از دیگر مکانیزم‌های گزارش شده برای توجیه این افزایش استحکام بوده است [5,6]. کسر حجمی کاربیدهای نمونه ۸۵٪ نورد شده نیز بیشتر از نمونه ۶۰٪ بود که این شرایط افزایش استحکام و کاهش داکتیلیته را در پی داشت. آنیل انحلالی پس از کار گرم حتی در زمان‌های اندک نیز اثرات نامطلوبی بر استحکام نمونه ۸۵٪ داشته است. چراکه نرخ رشد و انحلال کاربیدها در آن به مراتب بیشتر از نمونه ۶۰٪ است، اما آنیل انحلالی کوتاه‌مدت برای نمونه ۶۰٪ در دمای 1140°C ضمن حفظ استحکام، سبب بهبود میزان داکتیلیته نیز شده است.

بنابراین اگر نیاز به استحکام بسیار بالا باشد، اعمال میزان کرنش‌های زیاد (کاهش ضخامت‌های بیشتر) بدون انجام عملیات آنیل پس از تغییر شکل، می‌تواند پاسخگوی آن نیاز باشد. شایان‌ذکر است اختلاف میزان تنش تسلیم و تنش حداکثر در حالت نوردی برای نمونه ۸۵٪ کمتر از نمونه ۶۰٪ است. این حالت نشان می‌دهد اگر نیاز به ماده‌ای با تغییر شکل مناسب در دمای محیط باشد، نمونه با ۶۰٪ کاهش ضخامت ارجح است چراکه در تنش‌های کمتری تسلیم شده ولی اختلاف تنش تسلیم با تنش حداکثر آن قابل ملاحظه است. روند مشابهی از تغییرات میزان استحکام برای آلیاژ Co-29Cr-6Mo-0.14N پس از نورد گرم تا ۹۲/۸٪ کاهش ضخامت، مشاهده شد [5]. اما تأثیر آنیل انحلالی پس از کار گرم بر ریزساختار و خواص مکانیکی در پژوهش یاد شده بررسی نشد. به نظر می‌رسد یک میزان تغییر شکل بحرانی وجود دارد که پس از آن خواص مکانیکی وابسته به اندازه دانه به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. ملاحظه شد با افزایش میزان کرنش حین کار گرم، انرژی ذخیره شده ماده افزایش یافته و این افزایش انرژی با آنیل انحلالی به سرعت آزاد می‌شود؛ بنابراین با توجه به کاربرد و موقعیت سرویس‌دهی با توجه به نتایج و بحث مذکور می‌توان آلیاژی با خواص مورد نیاز را تولید نمود.



شکل (۱۲) نتایج خواص کششی دما محیط برای آلیاژ Haynes 188 (الف) استحکام تسلیم، (ب) استحکام کششی، (ج) ازدیاد طول، (د) کاهش سطح مقطع

نتیجه گیری

تأیید کرد. همچنین افزایش دما و زمان آنیل سبب انحلال

بیشتر کاربیدها در زمینه شد.

۵. سختی نمونه ۸۵٪ نورد شده در حالت نوردی بیش از یک و نیم برابر سختی نمونه ۶۰٪ بود که پس از آنیل انحلالی در دمای °C ۱۱۸۰ و زمان‌های مختلف مقادیر سختی هر دو نمونه به یکدیگر نزدیک شد که علت رشد سریع‌تر دانه‌ها با دما و زمان برای نمونه با کاهش ضخامت ۸۵٪ است.

۶. ریزدانه‌گی و کسر حجمی بیشتر کاربیدها برای نمونه ۸۵٪ نورد شده سبب شد که استحکام تسلیم نمونه مذکور نزدیک به دو برابر نمونه ۶۰٪ شود. اما پس از آنیل انحلالی به مدت ۱۰ دقیقه در دمای °C ۱۱۴۰ رشد دانه و انحلال بیشتر کاربیدها افت استحکام بیشتری برای نمونه ۸۵٪ نورد شده نسبت به نمونه ۶۰٪ داشت؛ بنابراین آنیل انحلالی در زمان‌های کوتاه می‌تواند سبب بهبود خواص کششی از طریق انحلال نسبی کاربیدها و رشد برخی دانه‌ها شود.

۱. افزایش میزان کرنش حین فرآیند کار گرم سبب ریزدانه‌گی و افزایش نسبی کسر کاربیدها می‌شود؛ چراکه کاربیدها تمایل به تجمع در اطراف عیوب دارند و افزایش کرنش سبب افزایش مرزهای دانه و عیوب می‌شود.

۲. آنیل انحلالی پس از کار گرم برای نمونه‌های نورد شده با هر دو کاهش ضخامت، نشان داد که افزایش زمان آنیل از ۳۰ به ۶۰ دقیقه در دماهای بیش از °C ۱۱۴۰ سبب رشد قابل‌ملاحظه اندازه دانه خواهد شد که رشد مستلزم انحلال کاربیدها است که به‌عنوان موانع بر سر راه مرزها عمل می‌کنند.

۳. نرخ رشد دانه (افزایش اندازه دانه نسبت به حالت نوردی) با افزایش دمای آنیل انحلالی برای نمونه ۸۵٪ نورد شده بسیار بیشتر از نمونه ۶۰٪ نوردی بود؛ زیرا انرژی ذخیره شده در اثر اعمال کرنش در نمونه مذکور بسیار بالاتر از نمونه دیگر است.

۴. نتایج آنالیز EDS از ذرات رسوبی، تنها حضور کاربیدهای غنی از تنگستن M₆C را پس از کار گرم و آنیل انحلالی

مراجع

1. B. Geddes, H. Leon, and X. Huang, Superalloys: alloying and performance. ASM International, (2010).
2. M. J. Donachie and S. J. Donachie, Superalloys: a technical guide. ASM international, (2002).
3. J. R. Davis, "ASM specialty handbook: Nickel, Cobalt, and their alloys," ASM International, Member/Customer Service Center, (2000).
4. H. Chandler, Heat treater's guide: practices and procedures for nonferrous alloys. ASM international, (1996).
5. M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, K. Wagatsuma, and A. Chiba, "Microstructures and mechanical properties of biomedical Co-29Cr-6Mo-0.14 N alloys processed by hot rolling," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 43, no. 9, pp. 3108-3119, (2012).
6. K. Yamanaka, M. Mori, and A. Chiba, "Enhanced mechanical properties of as-forged Co-Cr-Mo-N alloys with ultrafine-grained structures," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 43, no. 13, pp. 5243-5257, (2012).
7. R. Gupta, M. Karthikeyan, D. Bhalia, B. Ghosh, and P. Sinha, "Effect of microstructure on mechanical properties of refractory Co-Cr-W-Ni alloy," *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 50, no. 3-4, pp. 175-179, (2008).
8. J. Favre, "Recrystallization of L-605 cobalt superalloy during hot-working process," Thesis submitted for degree of Doctor of philosophy, Citeseer, (2013).
9. Standard, "E92, Standard test method for vickers hardness of metallic materials, vol. 2," West Conshohocken, PA: ASTM International, (2003).
10. Standard, "E8 test methods of tension testing of metallic materials" ASTM International, [metric], 2003.
11. W. Gui, H. Zhang, M. Yang, T. Jin, X. Sun, and Q. Zheng, "The investigation of carbides evolution in a cobalt-base superalloy at elevated temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 1271-1278, (2017).
12. K. Yamanaka, M. Mori, and A. Chiba, "Influence of carbon addition on mechanical properties and microstructures of Ni-free Co-Cr-W alloys subjected to thermomechanical processing", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 37, pp. 274-285, (2014).
13. K. Yamanaka, M. Mori, and A. Chiba, "Developing high strength and ductility in biomedical Co-Cr cast alloys by simultaneous doping with nitrogen and carbon," *Acta biomaterialia*, vol. 31, pp. 435-447, (2016).
14. S.-H. Lee, E. Takahashi, N. Nomura, and A. Chiba, "Effect of carbon addition on microstructure and mechanical properties of a wrought Co-Cr-Mo implant alloy," *Materials transactions*, vol. 47, no. 2, pp. 287-290, (2006).
15. J. Favre, D. Fabrègue, E. Maire, and A. Chiba, "Grain growth and static recrystallization kinetics in Co-20Cr-15W-10Ni (L-605) cobalt-base superalloy," *Philosophical Magazine*, vol. 94, no. 18, pp. 1992-2008, (2014).
16. K. Ueki, K. Ueda, and T. Narushima, "Microstructure and Mechanical Properties of Heat-Treated Co-20Cr-

- 15W-10Ni Alloy for Biomedical Application," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 47, no. 6, pp. 2773-2782, (2016).
17. B. Lin, "Investigating annealing twin formation mechanisms in face-centered cubic Nickel," Thesis submitted for degree of Doctor of philosophy, Carnegie Mellon University, (2015).
18. D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, (Revised Reprint). CRC press, (2009).

بررسی ریزساختاری و خواص مکانیکی اتصالات حاصل از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳*

بهروز رحمتیان^(۱) سید احسان میرصالحی^(۲) کامران دهقانی^(۳)

چکیده

در این تحقیق، تأثیر متغیرهای اصلی بر ریزساختار و خواص مکانیکی اتصالات حاصل از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ به ضخامت ۱۰ میلی متر پرداخته شده است. همچنین در شرایط بهینه سرعت سیر و چرخش، تأثیر طول پین در جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه مورد بررسی قرار گرفته است. در سرعت سیر 80 mm/min ، افزایش سرعت چرخش تأثیری بر اندازه دانه در ناحیه اغتشاش ندارد. در این حالت دو عامل تبلور مجدد دینامیکی و حرارت ورودی ناشی از فرایند جوشکاری اثر یکدیگر را خنثی می کنند؛ اما در سرعت سیر 40 mm/min ، با افزایش سرعت چرخش ابزار، اثر حرارت ورودی غالب و این پدیده منجر به رشد دانه ها در ناحیه اغتشاش شده است. همچنین با وجود کاهش حدوداً ده برابری اندازه دانه ها در ناحیه اغتشاش در مقایسه با فلز پایه، تغییری در مقدار سختی در ناحیه اغتشاش مشاهده نگردید. بازده اتصال در بهترین شرایط اتصال به ترتیب در سرعت سیر و چرخش 80 mm/min و 1000 rpm و طول پین 6 mm ، برابر با 99.4% است. در این حالت ازدیاد طول 9% در مقایسه با فلز پایه بهبود پیدا کرده است.

واژه های کلیدی جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه، آلیاژ آلومینیوم، طول پین، سرعت سیر، سرعت چرخش، ریزساختار، خواص مکانیکی.

Investigation of Metallurgical Structure and Mechanical Properties of Double-Sided Friction Stir Welded joint of AA5083 Plates

B. Rahmatian S. E. Mirsalehi K. Dehghani

Abstract

In this research, the effect of major welding parameters on microstructural evolutions and mechanical properties of double-sided friction stir welded thick 5083 aluminum alloy joints was investigated. For the traverse speed of 80 mm/min , the increase in the rotational speed does not have any effect on the average grain size. In this case, it can be said that the annealing grain growth and recrystallization effect counteract and neutralize each other. However, for the traverse speed of 40 mm/min , with increasing the rotational speed, the grain size increases due to the dominance of annealing grain growth effect. Grain size in the stir zone was decreased about ten time as compared with base metal; however, no considerable increase was observed in the hardness of the stir zone and the hardness profile remained almost uniform alongside the joint area. The best joint efficiency was equal to 99.4% with the pin length of 6 mm and transverse and rotational speeds of 80 mm/min and 1000 rpm , respectively. Also, the elongation was improved about 9% compared to the base metal.

Keywords Double-sided friction stir welding, Aluminum alloy, Pin length, Traverse speed, Rotational speed, Microstructure, Mechanical properties

* نسخه نخست مقاله در تاریخ و نسخه پایانی آن در تاریخ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

Email: mirsalehi@aut.ac.ir

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

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

مقدمه

آلیاژهای آلومینیوم به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی، بازگشت پذیری (دوستاندار محیط زیست) و هدایت حرارتی و الکتریکی بالا در صنایع مختلفی استفاده می شود [1]. آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ به دلیل ویژگی های منحصر به فردی که در محیط های شدید از خود نشان می دهد به طور گسترده ای در صنایع حمل و نقل به ویژه حمل و نقل دریایی و خودروسازی مورد استفاده قرار می گیرد. این آلیاژ همچنین در مخازن تحت فشار، برج های مخابراتی، دکل حفاری، صفحات زرهی و اجزای موشک کاربرد دارد [2].

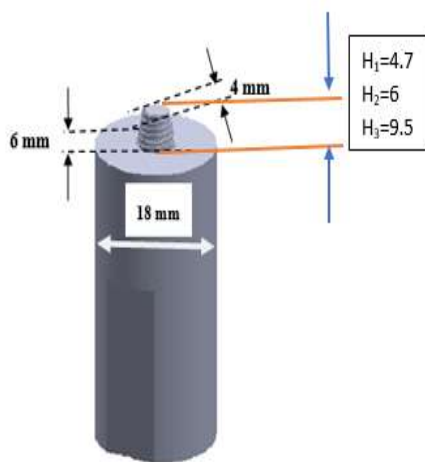
اتصال آلیاژ آلومینیوم توسط فرایندهای جوشکاری ذوبی باعث ایجاد عیوبی همچون ترک انجمادی، آخال سرباره، تخلخل، حبس شدن گازها و جدایش در حین انجماد می شود [3]. علاوه بر این، بخار شدن منیزیم جزو مشکلات اصلی در جوشکاری ذوبی آلیاژهای سری ۵۰۰۰ است [4]. این عیوب باعث کاهش کیفیت جوش و خواص اتصال می شود به نحوی که استحکام اتصال ایجاد شده بین ۵۰ الی ۷۰ درصد استحکام فلز پایه است [5].

مشکلات یاد شده توسط روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی که در سال ۱۹۹۱ در موسسه جوشکاری انگلستان ابداع شد تا حد زیادی بر طرف گردیده است [6]. در این روش اتصال مواد بدون هیچ ذوبی، توسط ابزاری غیر مصرفی که شامل دو قسمت پین و شانه است برقرار می شود. حرارت اصطکاکی حاصل از چرخش پین و همچنین تماس شانه با فلز پایه باعث نرم تر شدن فلز پایه و در نتیجه راحت تر شدن عمل اغتشاش و در نهایت تغییر شکل پلاستیک فلز پایه می شود. روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی به طور وسیعی در صنایع هواپیمایی، کشتی سازی و ماشین سازی مورد استفاده قرار گرفته است [7]. با وجود ویژگی های متعدد و همچنین پیشرفت های چشمگیر در مورد جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی آلیاژهای آلومینیوم، این فرایند دارای معایبی نیز است. در اغلب موارد روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی در یک سمت اتصال اعمال می شود. در این حالت

ابزار ساخته شده تنها یک بار از فصل مشترک اتصال عبور می کند که این امر باعث عدم اغتشاش و جوش خوردن در سمت دیگر اتصال می شود که به عیب ریشه معروف است. این عیب باعث ضعیف تر شدن ناحیه جوش می شود که دلیل اصلی شکست قطعات از ناحیه اتصال در آزمون های کشش و خمش است [8-10]. همچنین هم زمانی چرخش و حرکت ابزار باعث می شود که حرارت تولیدی و سیلان مواد به صورت غیر یکسان باشد که این امر موجب تفاوت ریزساختار و خواص مکانیکی بین دو قسمت پیشرونده (AS) و پسرونده (RS) می شود [11-13]. علاوه بر این، در اتصال مواد با ضخامت های بالا، طول بلندتر پین و نیروی اعمالی بیشتر سبب شکست ابزار می شود [8,9]. تحقیقات گذشته نشان می دهد که روش های چند پاسه [14] و دو چرخه معکوس [15] سبب بهبود خواص مکانیکی شده اند. اگرچه استفاده از روش های فوق یکنواختی کامل ریزساختاری در ناحیه اغتشاش و همچنین شکل پذیری کافی برای اتصالات را ایجاد نمی کند [11,16]. به منظور رفع این مشکلات، جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه در جهت بهبود استحکام، شکل پذیری و افزایش یکنواختی ناحیه اغتشاش (Stir Zone) استفاده شده است [12,13,16]. حجازی و همکاران [17] تأثیر طول پین را در جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه بر خواص مکانیکی اتصالات آلومینیوم ۶۰۶۱ با ضخامت ۴ میلی متر مورد بررسی قرار دادند. آن ها به این نتیجه رسیدند، هنگامی که میزان همپوشانی در ناحیه اغتشاش از دو طرف برابر با ۱۵ درصد باشد، بیشترین استحکام کششی حاصل می شود.

تاکنون تحقیقات زیادی در مورد جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی لب به لب آلومینیوم ۵۰۸۳ انجام شده است؛ اما تاکنون تحقیقی در مورد جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه در ضخامت های بالا انجام نشده است. بیروول و همکاران [4] و هیراتا و همکاران [18] تأثیر سرعت ابزار و شکل پین را بر ریزساختار و خواص مکانیکی اتصالات آلومینیوم ۵۰۸۳ را بررسی نمودند. ماندا و همکاران [11] به بررسی تغییرات دمایی بین سمت پیشرونده و پسرونده در

ابزار مورد استفاده از جنس فولاد ابزار گرم کار (H13) و پس از انجام عملیات حرارتی بر روی آن‌ها به سختی ۵۰ HRC رسیدند. به منظور بررسی تأثیر سرعت چرخش و سرعت سیر در جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه و اهمیت بیشتر سرعت چرخش نسبت به سرعت سیر [20]، اتصال‌های توسط ابزار با طول بین ۶ mm در سه سرعت چرخش ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ دور بر دقیقه و دو سرعت سیر ۴۰ و ۸۰ mm/min انجام گردید. سپس با توجه به مشاهدات ریزساختاری و نتایج حاصل از آزمون کشش، سرعت سیر و چرخش بهینه انتخاب و در نهایت به منظور بررسی تأثیر طول پین روی خواص جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه و همچنین مقایسه با حالت جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی یک طرفه، به ترتیب دو اتصال توسط ابزارهایی با طول پین‌های ۴/۷ و ۹/۵ میلی‌متر در شرایط بهینه انجام گردید. حالت‌های مختلف اتصالات ایجاد شده به طور خلاصه در جدول (۳) آورده شده است.



شکل (۱) شماتیک از ابزار مورد استفاده با طول پین‌های مختلف استفاده شده در این تحقیق

به منظور راحتی در تحلیل نتایج، نمونه‌ها کدگذاری شده‌اند. کدهای نمونه از چهار بخش تشکیل شده‌اند: قسمت اول نحوه فرایند جوشکاری را نشان می‌دهد. حرف D و S به ترتیب نشان‌دهنده دوطرفه و یک طرفه بودن فرایند است. قسمت دوم نشان‌دهنده سرعت چرخش ابزار

اتصالات هم‌جنس و غیر هم‌جنس پرداختند. پیک [19] به بررسی خواص مکانیکی اتصالات لب‌به‌لب آلومینیوم ۵۰۸۳ توسط دو روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی و جوشکاری قوسی با گاز محافظ (GMAW) پرداخت و به این نتیجه رسید که استفاده از روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی منجر به بهبود خواص مکانیکی اتصال‌ها گردیده است. در این تحقیق، اتصال سربه‌سر ورق‌هایی از جنس آلایژ آلومینیوم ۵۰۸۳ و با ضخامت ۱۰ mm توسط فرایند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه انجام شد. سرعت سیر، سرعت چرخش و طول پین بر روی ویژگی‌های ریزساختاری و خواص مکانیکی اتصالات بررسی شد. در نهایت در شرایط بهینه اتصال، جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی یک طرفه انجام شده است.

مواد و روش تحقیق

ورق‌های مورد استفاده برای جوشکاری، از جنس آلایژ آلومینیوم ۵۰۸۳ به ضخامت ۱۰ mm و ابعاد ۱۴۰ mm × ۶۰ mm می‌باشند. ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی این آلایژ به ترتیب در جداول (۱) و (۲) آورده شده‌اند.

جدول (۱) ترکیب شیمیایی آلایژ آلومینیوم ۵۰۸۳

Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Mg
۰/۱	۰/۲	۰/۱	۰/۸	۰/۱	۴/۳

جدول (۲) خواص مکانیکی آلایژ ۵۰۸۳

سختی (HV)	افزایش طول (%)	استحکام کششی (MPa)	استحکام تسلیم (MPa)
۸۰	۲۶/۵	۳۲۲	۱۴۳

به منظور برقراری اتصال و بررسی ارتفاع پین از سه ابزار غیر مصرفی شامل شانه و پین استفاده گردید. شکل پین مورد استفاده در هر سه ابزار به صورت مخروط ناقص رزوه‌دار است (شکل ۱). از دو ابزار با طول‌های پین ۴/۷ و ۹/۵ میلی‌متر در حالت دوطرفه و ابزاری با طول پین ۹/۵ mm برای جوشکاری یک طرفه مورد استفاده قرار گرفتند. هر سه

پولتون با ترکیب شیمیایی $1\% \text{HF}$ ، $1/5\% \text{HCl}$ ، $10\% \text{HNO}_3$ و $87/5\% \text{H}_2\text{O}$ و محلول بارکر با ترکیب شیمیایی $2/5\%$ اسید فلوروبوریک استفاده گردید.

میانگین اندازه دانه در تمامی نمونه‌ها و در مرکز آن‌ها توسط نرم‌افزار کلمکس اندازه گرفته شد. با توجه با استاندارد ASTM E8 نمونه‌ها در جهت عمود بر مقطع عرضی توسط دستگاه وایرکات آماده شدند. آزمون کشش در دمای محیط و با استفاده از دستگاه INSTRON 8502 انجام شد و سرعت حرکت فک‌ها برابر با 1 mm/min قرار داده شد. همچنین سطح شکست نمونه‌های حاصل از آزمون کشش به‌منظور بررسی سطح شکست توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. علاوه بر این، آزمون میکروسختی برای دو نمونه که به ترتیب دارای بیشترین و کمترین حرارت ورودی می‌باشند در جهت عمود بر جهت جوشکاری و در میانه ضخامت تحت بار اعمالی 50 gf انجام شد.

است که سرعت‌های 800 ، 1000 و 1200 دور بر دقیقه به ترتیب با حروف L، M و H نام‌گذاری شده‌اند. قسمت سوم مشخص‌کننده سرعت سیر ابزار است. قسمت چهارم، طول پین مورد استفاده را نشان می‌دهد.

در تمامی حالت‌ها ابزار نسبت به صفحه عمود بر صفحه 3° درجه انحراف داشته و ابزار در خلاف جهت عقربه‌های ساعت می‌چرخد. در تمامی نمونه‌های جوشکاری شده دوطرفه، حرکت ابزار در دو سمت هم‌جهت می‌باشند (شکل ۲). در این حالت عدم تقارن در دو سمت پیشرونده و پسرونده برطرف شده و ناحیه اتصال دارای یکنواختی بیشتری است و همچنین در این حالت خواص مکانیکی ایجاد شده نسبت به حالتی که جهت جوشکاری در دو طرف مخالف هم است بهتر می‌باشد [21]. به‌منظور مطالعات ریزساختاری، تمامی نمونه‌ها در جهت عمود بر جهت جوشکاری بریده شده و توسط سمباده و پولیش صیقل داده شده و به‌منظور آشکارسازی ساختار نمونه‌ها از محلول

جدول (۳) سرعت‌های چرخش، سیر و ابزارهای مورد استفاده برای ایجاد اتصالات FSW

کد نمونه	D-L-40-6	D-L-80-6	D-M-40-6	D-M-80-6	D-H-40-6	D-H-80-6	D-M-80-4.7	S-M-80-9.5
سرعت چرخش (rpm)	۸۰۰	۸۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۲۰۰	۱۲۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
سرعت سیر (mm/min)	۴۰	۸۰	۴۰	۸۰	۴۰	۸۰	۸۰	۸۰
طول پین (mm)	۶	۶	۶	۶	۶	۶	۴/۷	۹/۵



شکل (۲) شماتیکی از فرایند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه مورد استفاده در این تحقیق

پیشرونده یک مرز مشخصی وجود دارد که این امر مرتبط با نرخ تغییر شکل و دمای کمتر در سمت RS نسبت به AS است [4,11]. اما در حالت‌های دیگر با توجه به همپوشانی دو سمت جوشکاری با یکدیگر مشاهده می‌شود که این تفاوت بین دو سمت ناحیه اغتشاش ناچیز می‌شود.



شکل (۳) مقطع عرضی از ناحیه جوش در سرعت‌های سیر و چرخش معروف هستند، که در اثر حکاکی این ناحیه پدیدار می‌شوند، مشاهده نمی‌شود. این حلقه‌ها در اثر تغییرات اندازه دانه‌ها، بافت و چگالی نابجایی‌ها در ناحیه اغتشاش شکل می‌گیرند. از جمله عوامل تأثیرگذار در شکل‌گیری این حلقه‌ها می‌توان به هندسه ابزار، سرعت چرخش و سرعت سیر اشاره نمود [7]. گزارش شده است که این حلقه‌ها موجب تضعیف خواص مکانیکی ناحیه اتصال می‌شود [4]. با مشاهده در تصاویر درشت‌ساختاری به‌خصوص شکل (۳-ی) که دو طرف اتصال همپوشانی با یکدیگر ندارند مشاهده می‌شود که ناحیه اغتشاش نسبت به مرکز اتصال متقارن است و با حرکت از مرکز اتصال به سمت ناحیه فلز پایه و در سمت پسرونده، ناحیه اغتشاش کم‌رنگ می‌شود، درحالی‌که در سمت

نتایج و بحث

مشاهدات درشت ساختاری

انتخاب مناسب سرعت سیر و چرخش باعث می‌شود که با تولید یک حرارت ورودی کافی، انتقال فلز نیز به‌خوبی در ناحیه اتصال صورت گیرد. با توجه به تصاویر ناحیه اتصال هیچ‌گونه عیبی در آن‌ها مشاهده نمی‌شود، می‌توان نتیجه گرفت روش جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه و انتخاب پارامترهای جوشکاری بسیار مناسب هستند (شکل ۳). در هنگام جوشکاری با پین ۹/۵mm و به‌صورت یک‌طرفه در اثر افزایش حرارت و نیروی اعمالی، پین دچار شکست شد و در نتیجه می‌توان بر این نکته تأکید کرد که جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی در ضخامت‌های بالا به‌صورت دوطرفه بهتر است. بسته به متغیرهای فرایند همچون هندسه ابزار، دمای قطعه‌کار و هدایت حرارتی ماده، ناحیه اغتشاش اساساً به دو صورت کاسه‌ای شکل و بیضوی شکل تقسیم می‌شود [22]. تشکیل ناحیه اغتشاش به‌صورت کاسه‌ای شکل مربوط به حرارت ناشی از اصطکاک بین با سطح قطعه‌کار و همچنین تغییر شکل شدید در ناحیه اغتشاش است [4]. با توجه به یکسان بودن هندسه ابزار و قطعه‌کار، ناحیه اغتشاش کاسه‌ای شکل در تمامی نمونه‌ها مشاهده شد.

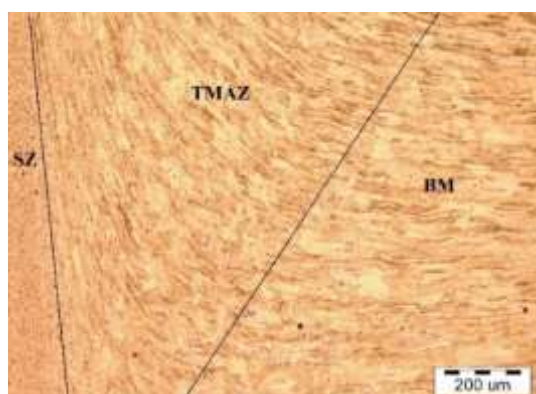
در هیچ‌کدام از حالت‌های جوشکاری خطوط بیضوی یا دایره‌ای شکل در ناحیه اغتشاش که به حلقه‌های پیازی معروف هستند، که در اثر حکاکی این ناحیه پدیدار می‌شوند، مشاهده نمی‌شود. این حلقه‌ها در اثر تغییرات اندازه دانه‌ها، بافت و چگالی نابجایی‌ها در ناحیه اغتشاش شکل می‌گیرند. از جمله عوامل تأثیرگذار در شکل‌گیری این حلقه‌ها می‌توان به هندسه ابزار، سرعت چرخش و سرعت سیر اشاره نمود [7]. گزارش شده است که این حلقه‌ها موجب تضعیف خواص مکانیکی ناحیه اتصال می‌شود [4]. با مشاهده در تصاویر درشت‌ساختاری به‌خصوص شکل (۳-ی) که دو طرف اتصال همپوشانی با یکدیگر ندارند مشاهده می‌شود که ناحیه اغتشاش نسبت به مرکز اتصال متقارن است و با حرکت از مرکز اتصال به سمت ناحیه فلز پایه و در سمت پسرونده، ناحیه اغتشاش کم‌رنگ می‌شود، درحالی‌که در سمت

میزان گسترش ناحیه اغتشاش از سمت دوم در جهت ضخامت و همچنین پهنای ناحیه اغتشاش در حالت‌های مختلف در جدول (۴) آورده شده است. مشاهده شد که با افزایش حرارت ورودی، پهنای ناحیه اغتشاش نیز بیشتر می‌شود و این افزایش متناسب با نسبت ω/V (حرارت ورودی) است. در نتیجه می‌توان گفت که اندازه ناحیه اغتشاش، شدیداً تحت تأثیر حرارت ورودی اعمالی است [23].

جدول (۴) مشخصات ناحیه اغتشاش در حالت‌های مختلف اتصال

کد نمونه	D-L-40-6	D-L-80-6	D-M-40-6	D-M-80-6	D-H-40-6	D-H-80-6	D-M-80-4.7
میزان گسترش ناحیه اغتشاش از سمت دوم در جهت ضخامت (μm)	۶۳۸۶	۶۳۱۰	۶۴۳۶	۶۳۷۵	۶۴۰۸	۶۴۰۸	۴۹۴۰
ω/ν	۲۰	۱۰	۲۵	۱۲/۵	۳۰	۱۵	۱۲/۵
پهنای ناحیه اغتشاش در وسط قطعه (μm)	۸۳۴۸	۶۱۹۶	۸۵۴۳	۶۶۶۳	۸۶۳۰	۷۰۰۰	۵۵۹۸

ذرات بین فلزی و مقادیر کمی از رسوبات $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ وجود دارند که اغتشاش پین در ناحیه SZ، سبب خرد شدن ذرات درشت‌بین فلزی $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ و همچنین حل شدن ذرات Al_3Mg_2 و $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ می‌شود [4]. آنالیز EDS ذرات سفید رنگ مشاهده شده در شکل (۶) نشان می‌دهد که عناصر اصلی این ذرات Al، Mn و Fe هستند. شکل (۷) آنالیز عنصری از ذره مشخص شده در شکل (۶-د) را نشان می‌دهد.

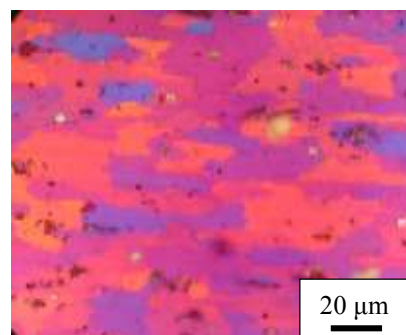


شکل (۵) نواحی ایجاد شده در اثر جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی

شکل (۸) تأثیر سرعت سیر و چرخش را بر روی میانگین اندازه دانه نمونه‌های جوشکاری شده را در مرکز اتصال نشان می‌دهد. دو عامل اصلی که بر روی اندازه دانه در ناحیه اغتشاش تأثیرگذار هستند عبارت‌اند از: (۱) اغتشاش پین سبب تبلور مجدد دینامیکی می‌شود که این امر باعث کاهش اندازه دانه می‌شود. (۲) حرارت ورودی ناشی از جوشکاری که سبب آنیل شدن و در نتیجه افزایش اندازه دانه می‌شود [22]. با افزایش سرعت سیر، ماده تنش مکانیکی شدیدی را تحمل می‌کند و شدیداً تحت تأثیر تبلور مجدد

مشاهدات ریزساختاری

ریزساختار آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ به صورت همگن و دارای دانه‌های کشیده شده در جهت نورد است که اندازه متوسط کشیدگی دانه‌های آن در حدود $50\mu\text{m}$ است. شکل (۴) دانه‌های کشیده شده در جهت نورد فلز پایه را نشان می‌دهد.



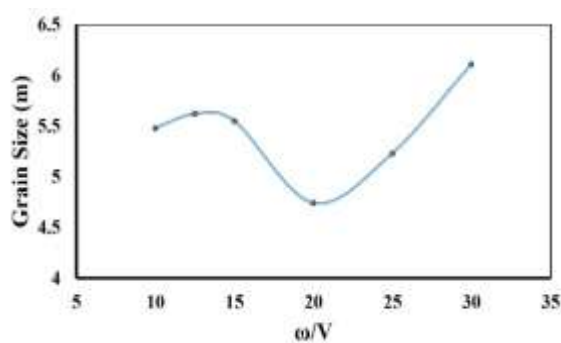
شکل (۴) ریزساختار اولیه آلومینیوم ۵۰۸۳

اتصال ایجاد شده به وسیله جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی در آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ باعث تشکیل سه منطقه به نام‌های ناحیه اغتشاش، ناحیه متأثر از ترمومکانیکال و ناحیه متأثر از حرارت می‌شود. شکل (۵) ناحیه اغتشاش (SZ)، ناحیه متأثر از ترمومکانیکال (TMAZ) و فلز پایه (BM) را نشان می‌دهد.

به منظور بررسی تأثیر سرعت سیر و سرعت چرخش بر ریز ساختار اتصالات جوشکاری شده، ریز ساختار ناحیه اغتشاش (SZ) اتصالات بدیت آمده در شکل (۶) آورده شده است. به دلیل افزایش دما و تغییر شکل پلاستیک شدید، دانه‌های این ناحیه تبدیل به دانه‌هایی ریز و هم‌محور می‌شوند [24].

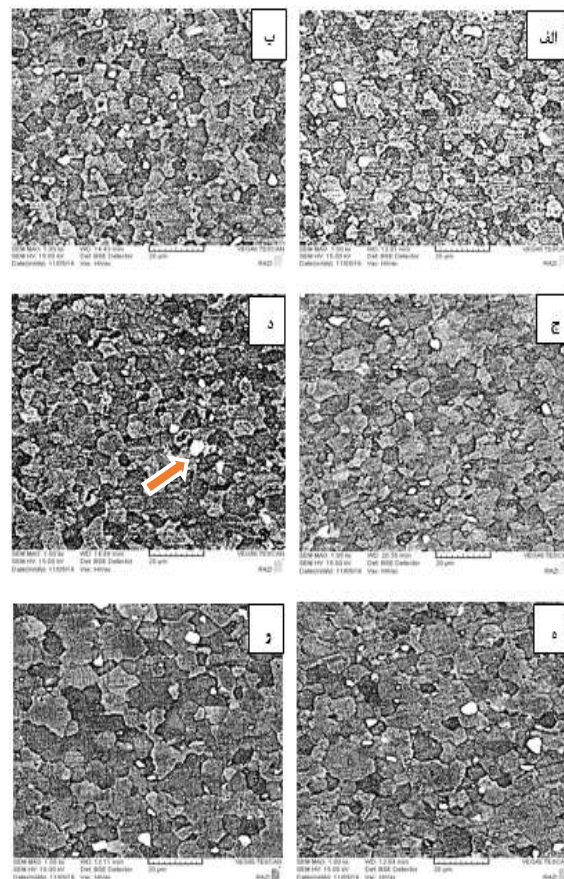
در آلومینیوم ۵۰۸۳، $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ و Al_3Mg_2 به عنوان

با کاهش حرارت ورودی در اثر افزایش سرعت سیر، تأثیر آنیل شدن کاهش می‌یابد و در نتیجه از رشد دانه جلوگیری می‌شود. با افزایش سرعت چرخش و در نتیجه تشدید تأثیر اغتشاش، تغییر شکل ماده بیشتر می‌شود که این امر موجب کاهش اندازه دانه می‌شود [25]. از طرفی دیگر این افزایش در سرعت چرخش سبب افزایش حرارت ورودی و رشد دانه می‌شود [5]. همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود در سرعت سیر 80 mm/min ، افزایش سرعت چرخش تأثیری بر روی میانگین اندازه دانه ندارد. در این حالت می‌توان گفت که دو عامل متضادی که در فوق ذکر شد و سبب تغییر اندازه دانه می‌شوند اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند؛ اما در سرعت سیر 40 mm/min ، با افزایش سرعت چرخش، میانگین اندازه دانه‌ها به دلیل افزایش حرارت ورودی و در نتیجه تأثیر آنیل، افزایش می‌یابند. همچنین در سرعت‌های چرخش 800 و 1000 دور بر دقیقه، مشاهده می‌شود که با وجود افزایش سرعت سیر از 40 به 80 mm/min و در نتیجه کاهش حرارت ورودی، اندازه دانه افزایش یافته است. این به دلیل تأثیر بیشتر تبلور مجدد مکانیکی نسبت به حرارت ورودی است. در سرعت چرخش 1200 دور بر دقیقه، مشاهده می‌شود که با کاهش سرعت سیر، تأثیر حرارت ورودی بیشتر از تبلور مجدد دینامیکی است و در نتیجه، اندازه دانه با کاهش سرعت سیر افزایش یافته است.

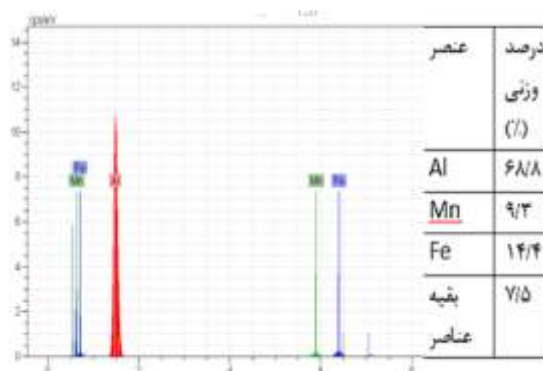


شکل (۸) تغییرات متوسط اندازه دانه در مرکز ناحیه اغتشاش در سرعت‌های متفاوت چرخش و سیر توسط ابزار با طول پین 6 mm

دینامیکی قرار می‌گیرد که در نتیجه باعث افزایش محل‌های جوانه‌زنی و کاهش اندازه دانه می‌شود.

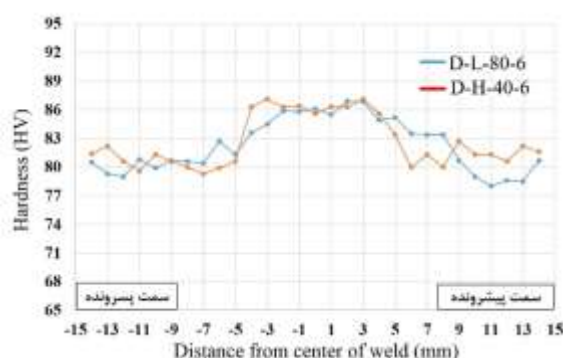


شکل (۶) تصویر SEM از ریزساختار ناحیه اغتشاش در سرعت‌های سیر و چرخش (الف) D-L-40-6، (ب) D-L-80-6، (ج) D-M-40-6، (د) D-H-40-6، (ه) M-80-6 و (و) D-H-80-6



شکل (۷) آنالیز EDS از ذره مشخص شده در شکل (۶)

خواص مکانیکی سختی



شکل (۹) پروفیل ریزسختی برای نمونه‌های D-L-80-6 و D-H-40-6

آزمون کشش

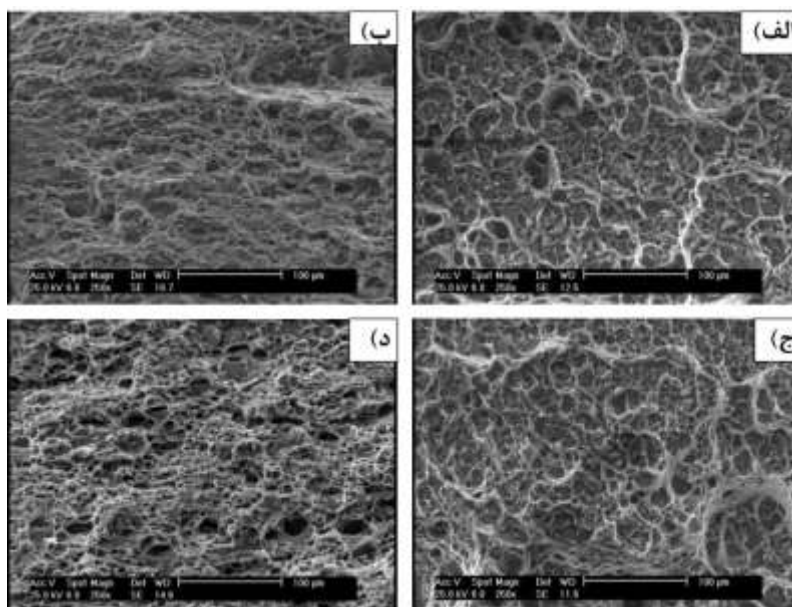
استحکام کششی، ازدیاد طول، انرژی شکست (سطح زیر نمودار تنش-کرنش)، سمتی که شکست در آن رخ داده و همچنین بازده اتصال (حاصل تقسیم استحکام کششی نمونه بر استحکام فلز پایه) در جدول (۵) آورده شده است. مورفولوژی سطح شکست (شکل ۱۰) و همچنین نحوه شکست که به صورت برشی است (شکل ۱۱) تأییدی بر شکست نرم در تمامی نمونه‌ها است. تمامی نمونه‌ها تقریباً دارای استحکامی برابر با فلز پایه دارند و سه نمونه D-L-80-6 و D-M-40-6 و D-M-80-6 دارای ازدیاد طول و انرژی شکست بیشتری در مقایسه با فلز پایه می‌باشند. کاهش تنش-های پسماند ناشی از نورد فلز پایه و همچنین ریز شدن دانه‌ها در ناحیه اغتشاش را می‌توان از جمله عوامل مهم در این امر ذکر کرد. کمترین بازدهی اتصال (۹۶٫۷٪)، ازدیاد طول و انرژی شکست مربوط به نمونه M-80-4.7 است که در مقایسه با اتصال‌های به‌دست‌آمده با پینی به طول ۶ (mm) ضعیف‌تر است. در نتیجه می‌توان گفت که در جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه، مقداری همپوشانی در دو طرف اتصال سبب بهبود بیشتر خواص مکانیکی می‌شود. کاهش تنش‌های پسماند ناشی از نورد فلز پایه و همچنین ریز شدن دانه‌ها در ناحیه اغتشاش نیز در این بهبود خواص مکانیکی مؤثر هستند.

شکل (۹) پروفیل سختی در دو نمونه D-L-80-6 و D-H-40-6 که به ترتیب دارای کمترین و بیشترین حرارت ورودی است را نشان می‌دهد. عواملی همچون اندازه دانه، چگالی نابه‌جایی‌ها، ذرات بین‌فلزی و تأثیر آنیل (حرارت ورودی) بر روی مقدار سختی تأثیرگذارند. با توجه به اینکه در اثر تشکیل ناحیه اغتشاش ریزساختار اولیه تغییر شکل یافته در ماده کار سرد شده از بین می‌رود، می‌توان گفت که مقدار سختی در ناحیه اغتشاش مستقل از مقدار و نوع تمپر اولیه آلومینیوم ۵۰۸۳ است [25,26]. در این تحقیق مقدار سختی در ناحیه اغتشاش در مقایسه با سایر نواحی به مقدار کمی بیشتر است اما به‌طور کلی می‌توان گفت که روند تغییرات سختی بین فلز پایه و ناحیه جوش ثابت است که این نتیجه مشابه با سایر تحقیقات است [4,7,26,27]. علاوه بر این سختی در دو سمت ناحیه اغتشاش روند یکسانی را طی می‌کند.

با توجه به معادله هال-پچ، در اثر کاهش شدید اندازه دانه که در ناحیه اغتشاش رخ می‌دهد، مقدار سختی می‌بایستی به‌طور چشمگیری افزایش یابد [3]؛ اما افزایش دما و در نتیجه آنیل شدن ماده در ناحیه اغتشاش، منجر به کاهش چگالی نابه‌جایی‌ها و همچنین تنش‌های فشاری باقی‌مانده ناشی از ورق نورد شده آلومینیوم ۵۰۸۳ شده و از افزایش سختی جلوگیری می‌کند [24,28]. ساتو و همکاران نتیجه گرفتند که پروفیل سختی در ناحیه اغتشاش آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳، در اثر توزیع یکنواخت ذرات ریز در ناحیه جوش که معروف به مکانیزم اوراوان است، کنترل می‌شود و اندازه دانه نقشی اساسی در تعیین مقدار سختی ندارد [26]. می‌توان گفت که این مقدار افزایش سختی در ناحیه اغتشاش در مقایسه با سایر نواحی به دلیل خرد شدن ذرات بین‌فلزی و همچنین پخش شدن آن‌ها به‌صورت همگن در ناحیه اغتشاش است. با توجه به یکنواختی تغییرات سختی در هر دو نمونه، می‌توان گفت که ناحیه متأثر از حرارت در اتصال آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ وجود ندارد. این نتیجه مطابق با گزارش

جدول (۵) خواص مکانیکی اتصالات FSW در حالت‌های مختلف جوشکاری

کد نمونه	D-L-40-6	D-L-80-6	D-M-40-6	D-M-80-6	D-H-40-6	D-H-80-6	D-M-80-4.7
استحکام کششی (MPa)	۳۱۴/۴	۳۱۸/۹	۳۱۷/۶	۳۲۰/۳	۳۱۵/۶	۳۲۱/۶	۳۱۱/۵
ازدیاد طول (%)	۲۴/۸	۲۷/۷	۲۸/۱	۲۸/۹	۲۵/۱	۲۶/۳	۲۳/۷
انرژی شکست (J)	۶۲۷۱	۷۳۷۲	۷۴۲۰	۷۶۹۶	۶۴۹۵	۶۹۱۴	۵۶۹۹
سمت شکست با توجه به پاس دوم	AS	RS	RS	RS	AS	RS	RS
بازده اتصال (%)	۹۷/۶	۹۹	۹۸/۶	۹۹/۴	۹۸	۹۹/۸	۹۶/۷



شکل (۱۰) تصویر SEM از سطح شکست حاصل از نمونه‌های آزمون کشش
 (الف) D-M-40-6، (ب) D-M-80-6، (ج) D-H-40-6، (د) فلز پایه

محل شکست در تمامی اتصالات از مرز و یا نزدیک به مرز ناحیه اغتشاش و TMAZ می‌گذرد که می‌توان گفت جوانه‌زنی ترک احتمالاً در این ناحیه رخ داده است. شکل (۱۲) ریزساختار ناحیه شکست و دانه‌های کشیده شده به سمت بالا که مشخصه ناحیه TMAZ است را نشان می‌دهد. در اثر جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی، تغییر شکلی که در ناحیه TMAZ اتفاق می‌افتد در مقایسه با تبلور مجدد دینامیکی بسیار بیشتر است؛ در نتیجه در هنگام آزمون کشش، تجمع نابجایی‌ها در این ناحیه بسیار سریع‌تر نسبت به فلز پایه رخ می‌دهد. این امر موجب می‌شود که تنش اعمالی در

در صورت وجود حفره در ناحیه اتصال، خواص مکانیکی و محل شکست به شدت تحت تأثیر این عیوب است. حفرات معمولاً در مرکز اتصال رخ می‌دهند و باعث کاهش خواص کششی اتصالات و همچنین شکست اتصالات در قسمت مرکز جوش می‌شوند. لمبارد و همکاران [23] نتیجه گرفتند که شبه باندها که در اثر سیلان پلاستیک در ناحیه TMAZ ایجاد می‌شوند، باعث کاهش استحکام کششی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ می‌شود. اگرچه این عیب در مقطع شکست هیچ‌کدام از اتصال‌ها مشاهده نگردید. همچنین بازده اتصال به دست آمده نیز تأیید کننده این موضوع است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه برای ایجاد اتصالات سربه‌سر آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ به ضخامت ۱۰ میلی‌متر در سرعت‌های سیر و چرخش مختلف و همچنین با دو طول پین ۴/۷ و ۶ mm انجام شد. همچنین به‌منظور مقایسه با جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی یک‌طرفه، اتصالی با طول پین ۹/۵ mm انجام شد که در حین اتصال به دلیل حرارت ورودی و نیروی اعمالی بالا، پین شکسته شد. تأثیر سرعت سیر و چرخش بر روی خواص مکانیکی و ریزساختار اتصالات حاصل از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه با طول پین ۶ mm مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در بهترین حالت فوق، به‌منظور بررسی تأثیر طول پین، اتصالی با طول پین ۴/۷ mm انجام شد. نتایج حاصل به‌صورت خلاصه در زیر آورده شده است:

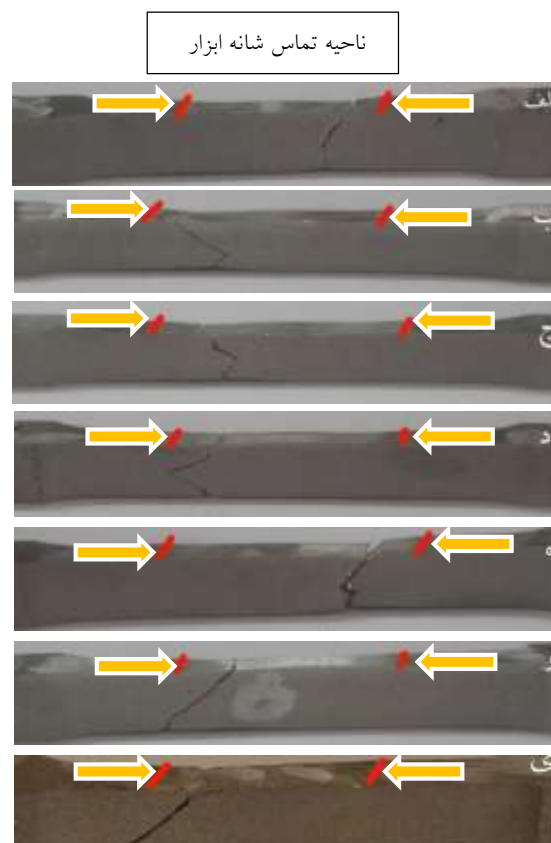
۱. در هیچ‌کدام از اتصالات حاصل از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه، در محل اتصال عیبی مشاهده نگردید.
۲. اندازه ناحیه اغتشاش شدیداً تحت تأثیر حرارت ورودی اعمالی است. با افزایش حرارت ورودی پهنای ناحیه اغتشاش متناسب با نسبت $\frac{\omega}{v}$ (حرارت ورودی) افزایش می‌یابد.

۳. روند تغییرات سختی بین فلز پایه و ناحیه جوش نشان می‌دهد که مقدار سختی در ناحیه اغتشاش مستقل از اندازه دانه است و توسط رابطه هال-پچ توجیه نمی‌شود.

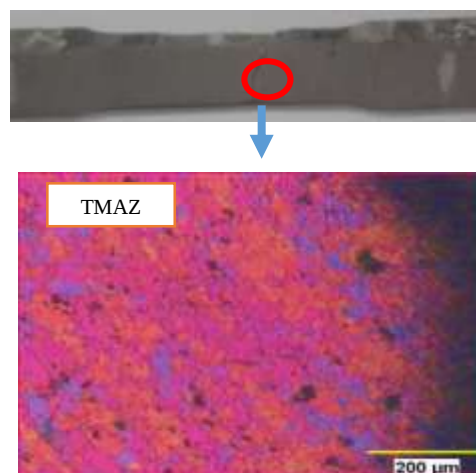
۴. کمترین بازدهی اتصال، ازدیاد طول و انرژی شکست مربوط به نمونه D-M-80-4.7 است که در مقایسه با اتصالات به‌دست‌آمده با طول پین ۶ mm ضعیف‌تر است. در نتیجه می‌توان گفت که در جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی دوطرفه، مقداری همپوشانی در دو طرف اتصال سبب بهبود خواص مکانیکی می‌شود.

۵. بهترین شرایط اتصال مربوط به نمونه D-M-80-6 است که بازده اتصالی معادل ۹۹/۴٪ است. همچنین در این نمونه میزان ازدیاد طول در مقایسه با فلز پایه، ۹ درصد

آزمون کشش تا رسیدن به سطح لازم برای جوانه‌زنی ترک، در این ناحیه تمرکز کند [3].



شکل (۱۱) محل شکست نمونه‌های آزمون کشش الف) D-L-40-6، ب) D-L-80-6، ج) D-M-40-6، د) D-M-80-6، ه) D-H-40-6، و) D-H-80-6، ی) D-M-80-4.7



شکل (۱۲) ریزساختار محل شکست در نمونه D-L-40-6

بهبود پیدا کرده است. کاهش تنش‌های پسماند ناشی از را می‌توان از جمله عوامل مهم در این امر ذکر کرد.
نورد فلز پایه و همچنین ریز شدن دانه‌ها در ناحیه اغتشاش

مراجع

1. SALEHI, M., SAADATMAND, M., and AGHAZADEH MOHANDESI, J., "Optimization of process parameters for producing AA6061/SiC nanocomposites by friction stir processing", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 22, pp. 1055–1063, (2012).
2. Birol, Y., "Evolution of grain structure across joints in friction stir welded EN AW 5083 H111 plates during thermal exposure", *Materials Science and Technology*, Vol. 29, pp. 1283–1289, (2013).
3. Bahrami, M., Dehghani, K., and Besharati Givi, M. K., "A novel approach to develop aluminum matrix nano-composite employing friction stir welding technique", *Materials & Design*, Vol. 53, pp. 217–225, (2014).
4. Birol, Y. and Kasman, S., "Effect of welding parameters on microstructure and mechanical properties of friction stir welded EN AW 5083 H111 plates", *Materials Science and Technology*, Vol. 29, pp. 1354–1362, (2013).
5. Mohammadzadeh Jamalian, H., Farahani, M., Besharati Givi, M. K. et al., "Study on the effects of friction stir welding process parameters on the microstructure and mechanical properties of 5086-H34 aluminum welded joints", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 83, pp. 611–621, (2016).
6. W. M. Thomas, E. D. Nicholas, J. C. Needham, M. G. Murch, *Friction Stir Butt Welding*, (1991).
7. Threadgill, P. L., Leonard, A. J., Shercliff, H. R. et al., "Friction stir welding of aluminium alloys", *International Materials Reviews*, Vol. 54, pp. 49–93, (2013).
8. Gopi, S. and Manonmani, K., "Predicting tensile strength of double side friction stir welded 6082-T6 aluminium alloy", *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 17, pp. 601–607, (2013).
9. Threadgill, P. L., Ahmed, M., Martin, J. P. et al., "The Use of Bobbin Tools for Friction Stir Welding of Aluminium Alloys", *Materials Science Forum*, Vol. 638, pp. 1179–1184, (2010).
10. Chen, X.-G., da Silva, M., Gougeon, P. et al., "Microstructure and mechanical properties of friction stir welded AA6063-B4C metal matrix composites", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 518, pp. 174–184, (2009).
11. Maeda, M., Liu, H., Fujii, H. et al., "Temperature field in the vicinity of FSW-tool during friction stir welding of aluminium alloys", *Welding in the World*, Vol. 49, pp. 69–75, (2005).
12. Cabibbo, M., Forcellese, A., El Mehtedi, M. et al., "Double side friction stir welding of AA6082 sheets: Microstructure and nanoindentation characterization", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 590, pp. 209–217, (2014).
13. Rao, D., Huber, K., Heerens, J. et al., "Asymmetric mechanical properties and tensile behaviour prediction of aluminium alloy 5083 friction stir welding joints", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 565, pp. 44–50, (2013).
14. Brown, R., Tang, W., and Reynolds, A. P., "Multi-pass friction stir welding in alloy 7050-T7451: Effects on

- weld response variables and on weld properties", *Materials Science and Engineering: A*, 513-514, pp. 115–121, (2009).
15. Li, J. Q. and Liu, H. J., "Characteristics of the reverse dual-rotation friction stir welding conducted on 2219-T6 aluminum alloy", *Materials & Design*, Vol. 45, pp. 148–154, (2013).
 16. Thomas, W. M., Im Norris, Staines, D. G. et al., "Friction stir welding—process developments and variant techniques", *The SME Summit*, Vol. 1, pp. 1–21, (2005).
 17. Hejazi, I. and Mirsalehi, S. E., "Effect of pin penetration depth on double-sided friction stir welded joints of AA6061-T913 alloy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 26, pp. 676–683, (2016).
 18. Hirata, T., Oguri, T., Hagino, H. et al., "Influence of friction stir welding parameters on grain size and formability in 5083 aluminum alloy", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 456, pp. 344–349, (2007).
 19. Paik, J. K., "Mechanical Properties of Friction Stir Welded Aluminum Alloys 5083 and 5383", *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*, Vol. 1, (2009).
 20. Vijayan, S., Raju, R., and Rao, K., SR, "Multiobjective optimization of friction stir welding process parameters on aluminum alloy AA 5083 using Taguchi-based grey relation analysis", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 25, pp. 1206–1212, (2010).
 21. Kumar, A. R., Varghese, S., and Sivapragash, M., "A Comparative Study of the Mechanical Properties of Single and Double Sided Friction Stir Welded Aluminium Joints", *Procedia Engineering*, Vol. 38, pp. 3951–3961, (2012).
 22. Mishra, R. S. and Ma, Z. Y., "Friction stir welding and processing", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 50, pp. 1–78, (2005).
 23. H. Lombard, D.G. Hattingh, A. Steuwer, M.N. James, "Optimising FSW process parameters to minimise defects and maximise fatigue life in 5083-H321 aluminium alloy", *Engineering Fracture Mechanics*, pp. 341–354, (2008).
 24. Zohoor, M., Besharati Givi, M. K., and Salami, P., "Effect of processing parameters on fabrication of Al–Mg/Cu composites via friction stir processing", *Materials & Design*, Vol. 39, pp. 358–365, (2012).
 25. Barmouz, M., Givi, M. K. B., and Seyfi, J., "On the role of processing parameters in producing Cu/SiC metal matrix composites via friction stir processing: Investigating microstructure, microhardness, wear and tensile behavior", *Materials characterization*, Vol. 62, pp. 108–117, (2011).
 26. Sato, Y. S., Park, S. H. C., and Kokawa, H., "Microstructural factors governing hardness in friction-stir welds of solid-solution-hardened Al alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32, pp. 3033–3042, (2001).
 27. Shigematsu, I., Kwon, Y.-J., Suzuki, K. et al., "Joining of 5083 and 6061 aluminum alloys by friction stir welding", *Journal of materials science letters*, Vol. 22, pp. 353–356, (2003).
 28. Dolatkhan, A., Golbabaee, P., Givi, M. B. et al., "Investigating effects of process parameters on microstructural and mechanical properties of Al5052/SiC metal matrix composite fabricated via friction stir processing", *Materials & Design*, Vol. 37, pp. 458–464, (2012).

شبیه‌سازی اختلاط ذرات جامد در راکتور همزن دار نیمه‌صنعتی لیچینگ*

بابک حضرتی عظیم^(۱) مهدی مزمیل^(۲) نیما صادقی^(۳)

چکیده

نحوه و سرعت اختلاط ذرات یکی از متغیرهای مؤثر انحلال ذرات جامد در محلول است. در پژوهش حاضر از یک نرم‌افزار رایانه‌ای برای شبیه‌سازی اختلاط ذرات در یک راکتور همزن دار نیمه‌صنعتی استفاده شده است. سرعت همزن، چگالی پالپ، اندازه ذرات و چگالی ذرات جامد به عنوان متغیرهای تحت بررسی انتخاب شدند. تأثیر عوامل فوق بر سرعت حرکت ذرات و انباشتگی ذرات بررسی شد. سرعت همزن بر سرعت حرکت ذرات تأثیر محسوسی داشته است ولی با افزایش نسبت جامد به محلول تغییر میانگین سرعت خطی ذرات محدودتر است. افزایش ابعاد و چگالی ذرات موجب کاهش سرعت حرکت ذرات شده است. انباشتگی ذرات با افزایش چگالی پالپ و اندازه ذرات افزایش یافته است. سرعت همزن به طور محسوسی از مقدار مناطق بی‌اثر در راکتور کاسته است و چگالی ذرات روی الگو انباشتگی بی‌تأثیر است.

واژه‌های کلیدی اختلاط، لیچینگ، راکتور همزن دار، شبیه‌سازی.

Simulation of Solid Particles Mixing in a Pilot Leaching Reactor

B. Hazrati Azim

M. Mozammel

N. Sadeghi

Abstract

The mode and rate of agitation of the particles is one of the effective variables for dissolving solid particles in the aqueous solution. In the present study, a computer software has been used for simulation of the particle agitation in the pilot mixer reactor. The stirrer speed, pulp density, particle size and solid particles density were selected variables. The effect of above factors on velocity of particles and their accumulation was investigated. The stirrer speed has significant effect on the particle velocity, but by increasing the pulp density, average speed of the particles is more limited. Increasing the size and density of particles can reduce the speed of moving parts. Particle accumulation has increased with increasing pulp density and particle size. The stirrer speed significantly decreases the amount of inactive areas in the reactor. The density of particles does not effect on particle accumulation.

Key words Mixing, Leaching, Agitating reactor, Simulation.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۶/۲۶ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۱۲/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند.

Email: mozammel@sut.ac.ir

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

(۳) دانش آموخته دکتری دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند.

مقدمه

در فرآیند لیچینگ مواد معدنی پدیده‌های اختلاط و انحلال با برقراری ارتباط بین دو یا چند فاز برای تعیین سرعت انحلال و انتقال جرم یون با ارزش اهمیت دارد. به نظر می‌رسد حرکت سیال در اطراف ذره جامد و انباشتگی مواد، عوامل تأثیرگذار بر روی سرعت انحلال و انتقال جرم یون‌های با ارزش می‌باشند [1]. در اواخر دهه ۷۰ میلادی با ساده سازی معادلات دینامیک سیالات محاسباتی و شکل راکتور لیچینگ، مدل‌سازی در یک جریان تک فازی در راکتورهای متلاطم به صورت دوبعدی انجام شد [2-4].

در سال ۱۹۸۶ اولین مدل‌سازی سه‌بعدی رایانه‌ای توسط میدلتون (Middleton) و همکارانش انجام شد که چرخش پره به عنوان چشمه اندازه حرکت در حجمی که توسط پره جاروب می‌شود، در نظر گرفته شده بود [5]. در پژوهش دیگری عوامل دیگری نظیر شکل همزن، فاصله همزن از کف در فرآیند شبیه‌سازی وارد شد [6] اما همچنان نحوه انتقال انرژی جنبشی همزن به سیال و حرکت امواج بر اثر نیروی اعمالی از مهم‌ترین چالش‌های شبیه‌سازی بود. هاروی (Harvey) و همکارانش در سال ۱۹۹۵ برای اولین بار از مدل قاب مرجع متحرک برای چرخش پره در یک راکتور همزن‌دار استفاده کردند و با این روش توانستند شکل هندسی پره را در محاسبات حرکت سیال دخیل نمایند. بروکاتو و همکارانش اولین بار مدل قاب مرجع ثابت را مورد استفاده قرار دادند و نشان دادند که این روش به طور عمده نتایج حاصل از شبیه‌سازی را بهبود می‌بخشد و توانایی پیش‌بینی میدان جریان را دارد [7].

استفاده از هر یک از روش‌های فوق به طور مجزا نارسایی‌هایی را در برخی از نتایج با داده‌های تجربی نشان می‌داد. از این رو یک روش تلفیقی با استفاده هم‌زمان از دو روش فوق برای شبیه‌سازی راکتور همزن‌دار پیشنهاد گردید [8]. در این روش بخشی از راکتور با روش قاب مرجع ثابت و بخشی دیگر با روش قاب مرجع متحرک تحلیل می‌شود که به روش قاب مرجع مرکب شناخته می‌شود. برای محاسبات معادلات مکانیک سیالات از روش‌های

متفاوتی همچون روش شبیه‌سازی عددی مستقیم، شبیه‌سازی گردابه‌های بزرگ و روش‌های میانگین رینولدز نویر-استوکس (RANS) استفاده شده است. به علت حجم محاسبات کمتر و سرعت پاسخگویی بالاتر در روش میانگین رینولدز نویر-استوکس در نرم‌افزارهای تجاری شبیه‌سازی مورد توجه قرار گرفته است.

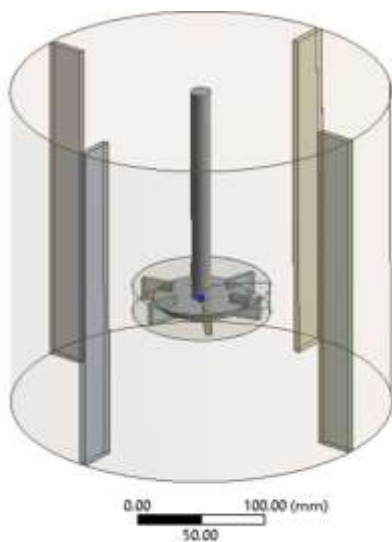
کاسات (Kasat) و همکارانش در سال ۲۰۰۸ شبیه‌سازی اختلاط ذرات جامد را با استفاده از مدل k-ε انجام داده‌اند. نتایج حاصل شده انطباق مناسبی با داده‌های تجربی داشتند و طبق نتایج به دست آمده مشخص است که با افزایش سرعت چرخش زمان اختلاط کاهش می‌یابد [9].

تامبورینی (Tamburini) همکارانش در سال ۲۰۱۱ اختلاط ذرات جامد (ذرات کروی شیشه‌ای) در سیال (آب) را با استفاده از مدل k-ε و با استفاده از نرم‌افزار تجاری CFX4.4 شبیه‌سازی نمودند [10]. برای مدل جریان چند فازی از مدل اویلری-اویلری استفاده نموده‌اند. این گروه طبق معیار زویترینگ (Zwietering) از شاخصی با عنوان سرعت سوسپانسیون بحرانی همزن (رابطه ۱) استفاده کردند [11]. این معیار در حقیقت سرعت همزنی است که در آن تمامی ذرات به حالت معلق می‌باشند:

$$N_{js} = S \frac{d_p^{0.2} v^{0.1} (g \Delta \rho)^{0.45} \Phi_m^{0.13}}{\rho_l^{0.45} D^{0.85}} \quad (1)$$

در این رابطه، S ثابت راکتور، d_p قطر ذرات، v ویسکوزیته سینماتیکی، g شتاب گرانش، $\Delta \rho$ اختلاف چگالی ذرات و سیال، Φ_m کسر جرمی ذرات جامد، ρ_l چگالی سیال و D قطر همزن در نظر گرفته می‌شود. سرعت‌های پایین‌تر از N_{js} به این دلیل اهمیت پیدا می‌کنند که در بعضی از صنایع به خاطر صرفه‌جویی در مصرف برق و کاهش هزینه‌ها سرعت همزن را کمتر از این مقدار در نظر می‌گیرند. در برخی از آزمایش‌ها سرعت چرخش همزن پایین‌تر از سرعت معلق شدن بحرانی ($N < N_{js}$) در نظر گرفته شد. طبق نتایج گزارش شده، در هر دو حالت مش لغزنده و قاب مرجع مرکب نتایج شبیه‌سازی تطابق بسیار

استوانه‌ای با چهار عدد موج‌گیر و یک همزن راشتون شش پره‌ای در نظر گرفته شده است. طرح‌واره‌ای از این راکتور در شکل (۱) نشان داده شده است. در هندسه راکتور ارتفاع و قطر راکتور برابر در نظر گرفته شده است همچنین قطر همزن (D) به صورت یک سوم قطر راکتور در نظر گرفته شده است. گنجایش راکتور با کسر حجم همزن و موج‌گیرها ۲۰/۹۵۴ لیتر در نظر گرفته شد. مرحله بعدی مش‌بندی حجم راکتور توسط نرم‌افزار Ansys Meshing انجام شد و برای شبیه‌سازی چرخش همزن، حجم راکتور به دو ناحیه داخلی و خارجی تقسیم شده است. برای ایجاد ارتباط بین این دو ناحیه از مدل MRF (Multi Reference Frame) استفاده شده است. در این مش‌بندی حجم‌های محدود به شکل چهاروجهی می‌باشند. در حالت کلی راکتور در کل به ۵۷۸۱۰۱ مش تقسیم شده است.



شکل (۱) طرح‌واره سه‌بعدی از راکتور شبیه‌سازی شده

شرایط شبیه‌سازی و تحلیل آن‌ها توسط نرم‌افزار Ansys CFX 15 صورت گرفته است. برای تمامی دیواره‌های خارجی راکتور شرط مرزی لغزش آزاد (Free Slip) برای فاز جامد و شرط عدم لغزش (No Slip) برای فاز سیال در نظر گرفته شده است. در دیواره شفت همزن شرط چرخش دیواره مساوی با سرعت همزن در نظر گرفته شده است. برای اختلاط از مدل $k-\epsilon$ و برای ایجاد ارتباط

خوبی با نتایج تجربی داشت [10]. این گروه در پژوهش دیگری با تغییر توزیع ذرات در دو حالت شبکه‌بندی درشت و ریز مشاهده کردند که اندازه شبکه تأثیر چندانی روی نتایج شبیه‌سازی نداشته است [12]. در این پژوهش همچنین تأثیر شرایط اولیه قرار گرفتن ذرات جامد داخل راکتور روی نتایج شبیه‌سازی در حالت پایا مورد مطالعه قرار گرفته است که نشان داد نحوه قرارگیری اولیه ذرات تفاوتی در نتایج نهایی شبیه‌سازی ندارد [13].

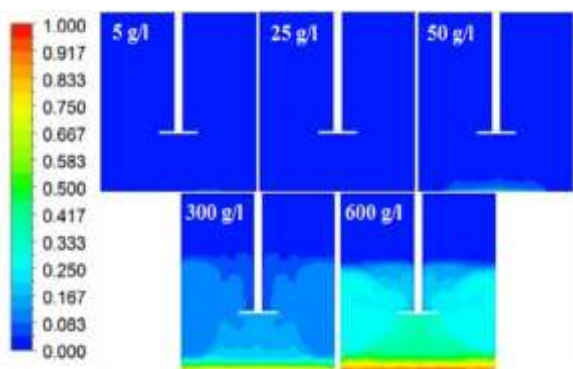
وادرکار (Wadnerkar) و همکارانش در سال ۲۰۱۲ نیز با استفاده از مدل $k-\epsilon$ و مدل چند فازی اویلری-اویلری اختلاط سیال با حضور و بدون حضور ذرات جامد را شبیه‌سازی کرده و مقایسه‌ای بین آن‌ها انجام داده است. در حالت تک فاز انرژی جنبشی اختلاط در کنار پره‌ها در بیشترین مقدار قرار دارد. با افزودن ۱٪ حجمی ذرات جامد مشاهده می‌شود که تغییر زیادی در نحوه توزیع انرژی جنبشی اختلاط به وجود نیامده و فقط کاهش محسوسی در انرژی جنبشی در اکثر نقاط دیده می‌شود. با افزایش درصد حجمی ذرات جامد انرژی جنبشی سیال به مقدار قابل توجهی کاهش یافت که در نتیجه این کاهش انرژی مقدار تلاطم جریان سیال نیز کاهش یافته که دلیل آن انتقال انرژی به ذرات جامد و صرف شدن انرژی برای پراکنده ساختن ذرات جامد بیان شده است [14].

در پژوهش حاضر شبیه‌سازی اختلاط ذرات جامد در یک راکتور متلاطم نیمه‌صنعتی انجام می‌شود. تعدادی از متغیرهای معمول - که در فرآیند لیچینگ صنعتی در نظر گرفته می‌شود - به فرآیند اعمال شده و نتایج حاصل از این تغییرات بر سرعت خطی و انباشتگی ذرات جامد بررسی می‌شود. برای دریافت درک درستی از تأثیر عوامل بر سرعت ذرات دو معیار سرعت میانگین و سرعت بیشینه در هر آزمایش گزارش می‌شود. همچنین تصاویر لحظه‌ای از انباشتگی ذرات در هر آزمایش ارائه و بررسی می‌شود.

مواد و روش پژوهش

در پژوهش حاضر راکتوری نیمه‌صنعتی به صورت تانک

۶۰۰ متر بر دقیقه افت کمتری را نشان می‌دهد بر طبق نتایج تعداد ذراتی که در سیال ساکن هستند به شدت کاهش یافته و بیشتر ذرات در سیال در حال حرکت هستند.



شکل (۲) تصاویر مقطعی شبیه‌سازی توزیع ذرات در سرعت همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه با اندازه ذرات ۷۰ میکرومتر در نسبت جامد به سیال ۵، ۲۵، ۵۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ گرم بر لیتر

جدول (۱) میانگین سرعت خطی ذرات در نسبت‌های مختلف جامد به سیال در سرعت ۳۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه

نسبت جامد به سیال	میانگین سرعت خطی ذرات جامد (متر بر ثانیه)				سرعت بیشینه ذرات جامد (متر بر ثانیه)
	دور ۳۰۰ بر دقیقه	دور ۶۰۰ بر دقیقه	دور ۳۰۰ بر دقیقه	دور ۶۰۰ بر دقیقه	
۵	۰/۱۵۵	۰/۳۶۹	۱/۸	۳/۷	دور ۶۰۰ بر دقیقه
۲۵	۰/۱۲۳	۰/۳۲۷	۱/۸	۳/۶	
۵۰	۰/۰۹۷	۰/۲۹۳	۱/۷	۳/۶	
۳۰۰	۰/۰۷۸	۰/۲۵۵	۱/۶	۳/۴	
۶۰۰	۰/۰۷۲	۰/۲۵۳	۱/۵	۳/۳	

برای مکان‌یابی تقریبی ذرات در نسبت‌های جامد به مایع آزمایش‌هایی مانند حالت قبل در دو سرعت ۳۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه انجام شد و نتایج به ترتیب در شکل (۲) و (۳) نشان داده شده است. در شکل (۲) در نسبت ۵ گرم بر لیتر تمامی ذرات به صورت کاملاً معلق در درون سیستم قرار می‌گیرند؛ اما با افزایش مقدار ذرات (۲۵ گرم بر لیتر) در ذراتی در فضایی کوچک و کسر حجمی حدود ۰/۲ در کف قرار دارند.

بین فاز جامد و سیال مدل اوپلری-اوپلری بکار برده شده است.

کلید بررسی‌ها در محیط آبی با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد که ذراتی با چگالی ۲۵۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب و قطرهای ۷۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرومتر پخش شده‌اند، انجام شده است. سرعت همزن در راکتور ۶۰، ۱۲۰، ۳۰۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ دور بر دقیقه و نسبت جامد به سیال ۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۳۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

تأثیر نسبت جامد به سیال

برای افزایش غلظت یون‌های با ارزش در محلول باید مقدار ذرات جامد افزوده شده به راکتور افزایش یابد. افزایش مقدار ذرات جامد بی‌شک در غوطه‌وری و اختلاط ذرات در سیال تأثیرگذار است. در این بخش، شبیه‌سازی اختلاط ذرات با اندازه‌ی ذرات ۷۰ میکرومتر و چگالی ۲۵۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب در آب خالص و راکتور یاد شده انجام شده است. توزیع ذرات در سیال و سرعت خطی آن‌ها در شبیه‌سازی حالت پایا به عنوان دو نتیجه اصلی در افزایش اختلاط در نظر گرفته شده است. برای تعیین سرعت خطی ذرات آزمایش‌هایی با نسبت‌های ۵، ۲۵، ۵۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ گرم بر لیتر با سرعت همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. همان‌طور که از شکل (۲) مشخص است با افزایش نسبت جامد به سیال، بیشینه‌ی سرعت ذرات تغییر محسوسی نمی‌کند ولی درصد ذرات دارای سرعت بالا به صورت قابل توجهی کاهش یافته است. به طوری که در جدول (۱) سرعت میانگین ذرات با افزایش در صد فاز جامد از ۰/۱۵۵ به ۰/۰۷۲ متر بر ثانیه افت کرده است. به نظر می‌رسد که با هم زدن این مخلوط در سرعتی ثابت انرژی جنبشی نسبتاً ثابتی به سیستم اعمال می‌شود که این مقداری از این انرژی صرف شناور سازی ذرات می‌شود. زمانی که تعداد ذرات افزایش می‌یابد، بر مبنای قانون پایستگی انرژی این مقدار در بین ذرات بیشتری پخش شده و سرعت میانگین ذرات کاهش می‌یابد. همچنین در جدول (۱) آزمایش‌هایی با سرعت همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه انجام شد که نتایج مشابه با نتایج فوق حاصل شد. البته سرعت ذرات در سرعت همزن

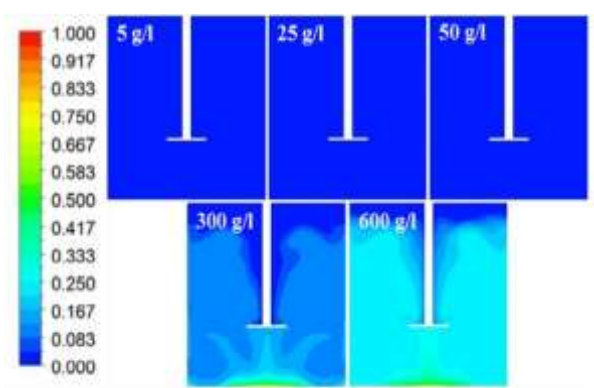
تأثیر سرعت همزن

همزن عامل ایجاد تلاطم و حرکت ذرات جامد در داخل دوغاب است. با افزایش سرعت همزن سیال از حالت آرام خارج شده و جریان‌های گردابی به صورت قابل توجهی گسترش می‌یابند. بر طبق محاسبات مکانیک سیالات برای یک جریان متلاطم داخل راکتور همزن دار عدد رینولدز بالاتر از ۱۰۰۰۰ در نظر گرفته می‌شود [41]. با تغییر سرعت همزن از ۶۰ تا ۱۰۰۰ دور بر دقیقه عدد رینولدز از ۱۰۰۰۰ تا ۱۶۵۰۰۰ تغییر می‌کند؛ بنابراین در تمامی سرعت‌های در نظر گرفته شده در آزمایش‌ها جریان سیال در سیستم به صورت متلاطم است.

تأثیر سرعت همزن بر سرعت خطی ذرات در چهار سرعت ۶۰، ۱۲۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه در نسبت جامد به سیال ۳۰۰ و ۶۰۰ گرم بر لیتر در جدول (۲) آورده شده است. در نسبت ۳۰۰ گرم بر لیتر با افزایش سرعت همزن از ۶۰ تا ۶۰۰ دور بر دقیقه میانگین سرعت خطی ذرات از ۰/۰۰۴۷۹ تا ۰/۲۵۳۱ متر بر ثانیه افزایش یافته است. نتایج در نسبت ۶۰۰ گرم بر لیتر مشابه حالت فوق به دست آمد. سرعت همزن تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر انرژی جنبشی سیستم دارد و افزایش آن موجب تغییر انرژی خواهد شد. با افزایش سرعت همزن سرعت ذرات در سیستم به صورت قابل توجهی افزایش یافته است و توزیع سرعت ذرات همگن‌تر شده است. به نظر می‌رسد یک رابطه‌ی خطی بین سرعت همزن و بیشینه سرعت ذرات برقرار است. همچنین سرعت بیشینه به صورت مستقیم از سرعت همزن تأثیر می‌پذیرد و افزایش نسبت جامد به مایع تأثیر محسوسی بر روی آن ندارد. بیشینه سرعت ذرات به صورت مستقیم از انرژی جنبشی سیستم تأثیر می‌پذیرد.

همان‌طور که مشاهده شد، سرعت همزن بر سرعت ذرات تأثیر محسوسی دارد. با افزایش سرعت میانگین ذرات تعداد بیشتری از ذرات از حالت سکون خارج شده و در محلول شناور می‌شوند. تصاویر مقطع عرضی در نسبت جامد به مایع ۳۰۰ گرم بر لیتر در شکل (۴) آورده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت در سرعت ۶۰ دور بر دقیقه توده‌ی قابل توجهی از ذرات در کف راکتور باقی‌مانده‌اند. با

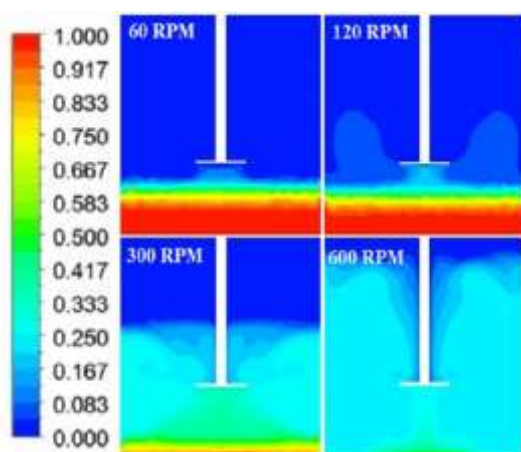
افزایش بیشتر نسبت ذرات جامد باعث می‌شود تا ذراتی با تراکم حجمی حدود ۰/۲ در فضایی گسترده‌تر تشکیل شوند. با ادامه این روند و افزایش نسبت جامد به مایع تا ۳۰۰ گرم بر لیتر این ناحیه متراکم به صورت قابل توجهی افزایش یافته و کف راکتور از ذراتی با تراکم حجمی حدود ۰/۷۵ پوشیده شده است. همچنین در بخش وسیعی از راکتور تراکم ذرات در این حالت بیشتر از ۰/۲۵ است؛ اما در آزمایش ۶۰۰ گرم بر لیتر وضعیت متفاوت‌تر بوده و در کف راکتور ذرات به صورت کاملاً فشرده (با کسر حجمی نزدیک به ۱) قرار گرفته‌اند که می‌توان این منطقه را به عنوان نقاط مرده راکتور شناسایی نمود. در شکل (۳) در سه نسبت ۵، ۲۵ و ۵۰ گرم بر لیتر هیچ ذره‌ای به صورت فشرده مشاهده نمی‌شود و تمامی ذرات موجود به صورت معلق (با تراکم حجمی نزدیک به صفر) در داخل سیستم حرکت می‌کنند؛ اما در نسبت ۳۰۰ گرم بر لیتر توزیع ذرات در داخل سیستم فشرده‌تر می‌شود. چنانچه در بخش وسیعی از سیستم، ذرات با تراکم حجمی حدود ۰/۲۵ در حال چرخش می‌باشند و مقدار کمی از ذرات با تراکم حدود ۰/۷ در زیر همزن قرار گرفته‌اند. نسبت جامد به سیال بیشتر موجب ناهمگنی بیشتر در سیستم شده و نسبت بیشتری از ذرات به صورت فشرده‌تر قرار گرفته‌اند اما در این شکل‌ها نسبت به شکل (۳) به علت سرعت بیشتر همزن مناطق مرده دیده نمی‌شوند.



شکل (۳) تصاویر مقطعی توزیع تراکم ذرات در سرعت همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه با اندازه ذرات ۷۰ میکرومتر در نسبت جامد به سیال ۵، ۲۵، ۵۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ گرم بر لیتر

مقدار ذرات ته‌نشین شده کاسته شده و ذرات توزیع همگن‌تری در سیستم پیدا می‌کنند. تنها تفاوت این نسبت جامد به مایع در این است که تعداد ذرات باقی‌مانده در کف راکتور نسبت به نسبت جامد به مایع قبلی بیشتر است. این نتیجه با توجه به افزایش جامد اضافه شده به سیال در حالت دوم قابل توجیه است.

برای بیان روشن‌تری از نحوه توزیع ذرات با تغییر سرعت همزن شکل (۶) آورده شده است. نسبت جامد به سیال در این نمودار ۶۰۰ گرم بر لیتر است. همان‌طور که در شکل مشخص است در سرعت‌های پایین‌تر تعداد قابل توجهی از ذرات کسر حجمی در حدود یک دارند اما با افزایش سرعت تجمع ذرات در نسبت‌های حجمی بالا کاهش یافته و بخش قابل توجهی از آن‌ها در داخل سیال پخش شده‌اند. طوری که ذرات از نسبت‌های حجمی یک به مقادیر پایین‌تر انتقال یافته‌اند و بخش عمده‌ای از آن‌ها کاملاً در داخل سیال معلق (کسر حجمی پایین‌تر از ۰/۲۶) هستند. تقریباً تمامی ذرات در سرعت همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه کسر حجمی پایین‌تر از ۰/۴ دارند و اصولاً در این حالت، سیستم عاری از نقاط مرده است و در فرآیند لیچینگ سرعت انحلال حل شونده به‌صورت قابل توجهی افزایش می‌یابد.

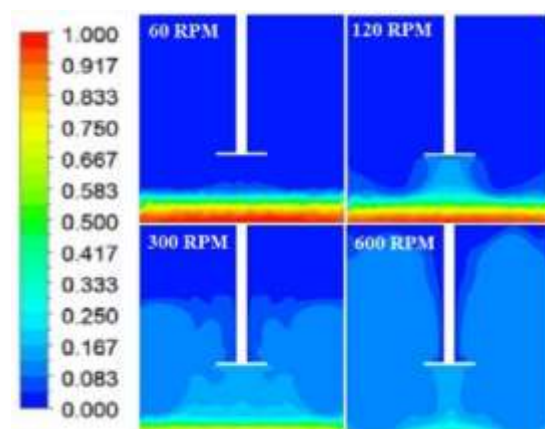


شکل (۵) تصاویر مقطعی توزیع تراکم ذرات در نسبت جامد به سیال ۶۰۰ گرم بر لیتر و قطر ذرات ۷۰ میکرومتر در سرعت‌های مختلف همزن

افزایش این سرعت به ۱۲۰ دور بر دقیقه مقداری از این توده به حالت معلق درآمده و از تعداد ذرات ته‌نشین شده کاسته می‌شود. با رساندن سرعت همزن به ۳۰۰ دور بر دقیقه، مقدار ذرات موجود در کف به مقدار قابل ملاحظه‌ای کم شده و در حدود ۷۰ درصد از سیستم، توزیع همگنی از ذرات مشاهده می‌شود. در سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه از تراکم ذرات در کف راکتور به‌صورت قابل توجهی کاسته شده و بیشتر مناطق نسبت حجمی کمتر از ۰/۴ دارند.

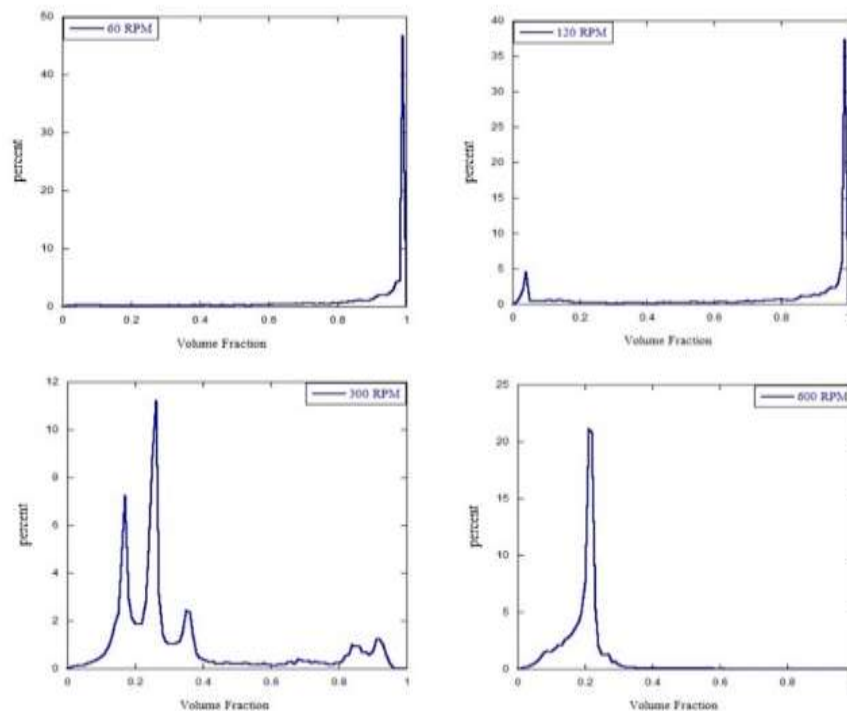
جدول (۲) سرعت میانگین و سرعت بیشینه ذرات در قطر ذرات ۷۰ میکرومتر در سرعت‌های همزن ۶۰، ۱۲۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه

سرعت همزن	میانگین سرعت خطی ذرات جامد (متر بر ثانیه)		سرعت بیشینه ذرات (متر بر ثانیه)	
	۳۰۰ گرم بر لیتر	۶۰۰ گرم بر لیتر	۳۰۰ گرم بر لیتر	۶۰۰ گرم بر لیتر
۶۰	۰/۰۰۴۷۹	۰/۰۰۴۲۶	۰/۳	۰/۳
۱۲۰	۰/۰۲۳۱	۰/۰۲۳۷	۰/۶	۰/۶
۳۰۰	۰/۰۷۸۵	۰/۰۷۲۴	۱/۶	۱/۵
۶۰۰	۰/۲۵۳۱	۰/۲۵۵۳	۳/۴	۳/۳



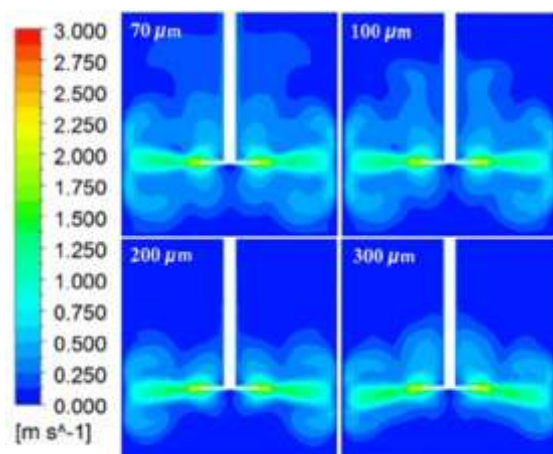
شکل (۶) تصاویر مقطعی توزیع تراکم ذرات در نسبت جامد به سیال ۳۰۰ گرم بر لیتر و قطر ذرات ۷۰ میکرومتر در سرعت‌های مختلف همزن

در همین راستا آزمایش‌هایی در نسبت جامد به مایع ۶۰۰ گرم بر لیتر انجام شد. تصاویر مقطعی از این آزمایش‌ها در شکل (۵) آورده شده است. با افزایش سرعت همزن از



شکل (۶) نمودار توزیع ذرات در نسبت جامد به سیال ۶۰۰ گرم بر لیتر و قطر ذرات ۷۰ میکرومتر در سرعت‌های همزن ۶۰، ۱۲۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه

حاصل از حرکت همزن تنها ذرات در اطراف خود را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این موضوع برای انحلال ذرات با سرعت واکنش بالا و راکتورهای بزرگ (صنعتی و نیمه‌صنعتی) اهمیت ویژه‌ای دارد.



شکل (۷) تصاویر مقطعی توزیع سرعت ذرات در سرعت همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه در نسبت جامد به سیال ۶۰۰ گرم بر لیتر و قطر ذرات ۷۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرومتر

تأثیر اندازه ذرات

در پژوهش‌هایی مربوط به لیچینگ مواد معدنی اندازه اولیه ذرات یکی از متغیرهای کاربردی برای افزایش درصد بازیابی است که معمولاً با کاهش اندازه ذرات جامد، بازده لیچینگ افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد با تغییر اندازه ذرات، نحوه انباشتگی و سرعت حرکت ذرات جامد در داخل راکتور تغییر می‌کند.

آزمایش‌ها در نسبت جامد به سیال ۶۰۰ گرم بر لیتر با سرعت همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه و اندازه‌های ۷۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرومتر تحت بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که سرعت بیشینه ذرات در تمام بررسی‌ها تقریباً برابر ۲/۳ متر بر ثانیه است؛ اما سرعت میانگین ذرات با افزایش اندازه آن‌ها کاهش یافته است. این کاهش در ابعاد بالاتر از ۲۰۰ میکرومتر محسوس‌تر است. در شکل (۷) سرعت حرکت ذرات در داخل سیال نشان داده شده است. در ابعاد ۷۰ میکرومتر ذرات تحت تأثیر نیروی همزن به قسمت‌های فوقانی راکتور صعود کنند؛ اما با افزایش ابعاد آن‌ها نیروی

تأثیر چگالی ذرات

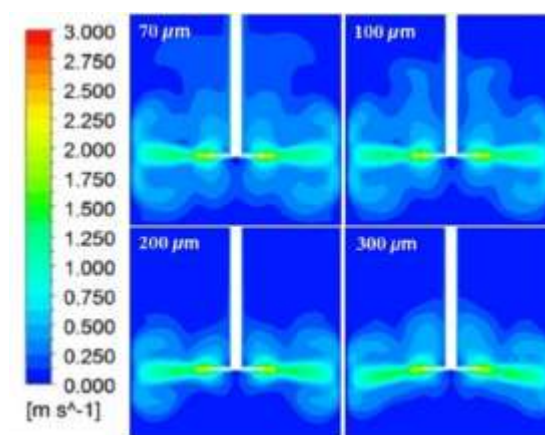
در مواد معدنی ترکیبات مختلفی در کنار یکدیگر به صورت یک کانه معدنی حضور دارند و یک کانی خاص برای انحلال در سیستم شیمیایی ممکن است چگالی متفاوتی داشته باشد. چگالی اکثر کانه‌های معدنی در حدود ۲۵۰۰ تا ۵۵۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب گزارش شده است. چگالی می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر جرم کانه معدنی و در نتیجه نیروی گرانشی وارده بر ذرات سیستم گذارد.

در این بخش سه چگالی ۲۵۰۰، ۴۰۰۰ و ۵۵۰۰ برای ذرات معدنی در سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در نسبت جامد به مایع ۱۳۰ گرم بر لیتر و اندازه ذرات ۱۰۰ میکرومتر در جدول (۳) گزارش شده است. همان‌طور که در جدول مشخص است سرعت بیشینه با تغییر چگالی ذرات تغییری نیافته است؛ اما سرعت میانگین ذرات با افزایش چگالی آن‌ها کاهش یافته است که با توجه به افزایش نیروی گرانش وارده بر ذرات (به علت افزایش چگالی ذرات) روندی منطقی است.

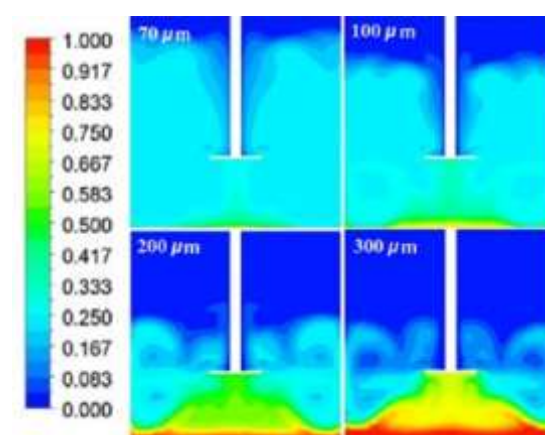
تأثیر چگالی ذرات بر توزیع آن در شکل (۱۰) گزارش شده است. افزایش چگالی موجب ته‌نشینی ذرات در کف راکتور شده و ذرات به حالت فشرده در کف همزن قرار گرفته‌اند که نشان می‌دهد افزایش چگالی ذرات با کاهش ناحیه‌های فعال در داخل راکتور تأثیر محسوسی بر انحلال ماده‌ی معدنی خواهد گذاشت.

جدول (۴) برای نشان دادن سرعت بحرانی همزن برای سوسپانسیون کامل (و همچنین درصد مکان‌هایی با انباشتگی ذرات بالاتر از ۰/۷۵ درج شده است. همان‌طور که مشخص است در چگالی ۲۵۰۰ و ۴۰۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب درصد این نقاط ناچیز است. در چگالی ۵۵۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب حدود ۵ درصد از ذرات در انباشتگی بیشتر از ۰/۷۵ قرار گرفته‌اند. سرعت سوسپانسیون بحرانی همزن برای چگالی ۲۵۰۰ و ۴۰۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب به ترتیب برابر ۶۲۴ و ۸۹۸ دور بر دقیقه محاسبه شد؛ اما این شاخص در ۵۵۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب به ۱۱۱۵ افزایش یافت. با توجه به سرعت کاری همزن (۱۰۰۰ دور بر دقیقه) می‌توان نتیجه گرفت که نتایج شبیه‌سازی با نتایج به دست آمده از شاخص سرعت بحرانی همزن (N_{js}) منطبق است.

تأثیر اندازه ذرات بر توزیع آن‌ها در سرعت همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه و نسبت جامد به سیال ۶۰۰ گرم بر لیتر در چهار اندازه ذره ۷۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرومتر در شکل (۸) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با افزایش اندازه ذرات توزیع ذرات از یک حالت همگن به حالتی که تقریباً تمامی ذرات در کف راکتور ته‌نشین هستند، تغییر می‌یابد. در شکل (۹) آزمایش‌ها در نسبت جامد به سیال ۶۰۰ گرم بر لیتر تکرار شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش نسبت جامد به سیال تأثیر اندازه ذرات بر مقدار ماده ته‌نشین شده در کف راکتور به صورت قابل توجهی افزایش یافته است و درصد مناطق مرده بیشتری در کف راکتور دیده می‌شود.



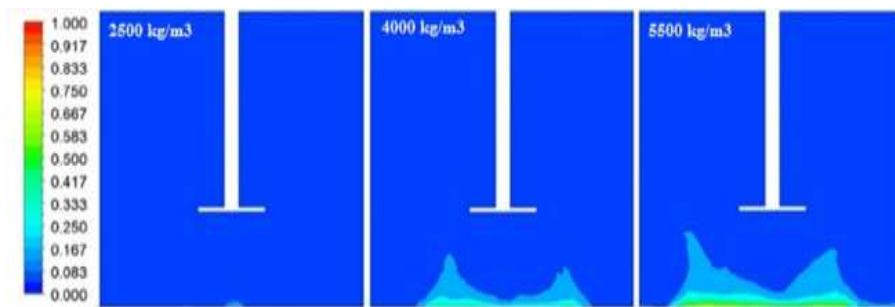
شکل (۸) تصاویر مقطعی توزیع ذرات در سرعت همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه در نسبت جامد به سیال ۳۰۰ گرم بر لیتر و قطر ذرات ۷۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرومتر



شکل (۹) تصاویر مقطعی توزیع ذرات در سرعت همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه در نسبت جامد به سیال ۶۰۰ گرم بر لیتر و قطر ذرات ۷۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرومتر

جدول (۳) سرعت بیشینه و میانگین ذرات در سرعت همزن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در نسبت جامد به سیال ۱۳۰ گرم بر لیتر

چگالی ذرات (کیلوگرم بر مترمکعب)	سرعت میانگین (متر بر ثانیه)	سرعت بیشینه (متر بر ثانیه)
۲۵۰۰	۰/۵۰۵۷	۵/۹
۴۰۰۰	۰/۴۸۳۶	۵/۸
۵۵۰۰	۰/۴۷	۵/۸



شکل (۱۰) تصاویر مقطعی توزیع خطی ذرات در سرعت همزن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در نسبت جامد به سیال ۱۳۰ گرم بر لیتر با چگالی ۲۵۰۰، ۴۰۰۰ و ۵۵۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب

جدول (۴) سرعت سوسپانسیون بحرانی و درصد نقاط مرده در سرعت همزن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در نسبت جامد به سیال ۱۳۰ گرم بر لیتر

چگالی ذرات (کیلوگرم بر مترمکعب)	۲۵۰۰	۴۰۰۰	۵۵۰۰
سرعت سوسپانسیون بحرانی (دور بر دقیقه)	۶۲۴	۸۹۸	۱۱۱۵
درصد نقاط مرده (%)	۰/۰۳	۰/۹۵	۴/۳۶

نتیجه گیری

۱. با افزایش نسبت جامد بر مایع از ۵ تا ۶۰۰ گرم بر لیتر در سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه، سرعت خطی ذرات از ۰/۱۵۵ تا ۰/۰۷۳ کاهش می یابد. همچنین با افزایش نسبت جامد به مایع ذرات از حالت کاملاً معلق به حالت ته نشینی کامل درآمده و نواحی متراکم در داخل سیستم و محدوده غیرفعال راکتور افزایش می یابد.
۲. با افزایش سرعت همزن از ۶۰ تا ۶۰۰ دور بر دقیقه سرعت میانگین ذرات از حدود ۰/۰۰۵ به ۰/۲۵ متر بر ثانیه افزایش می یابد که به علت افزایش انرژی جنبشی اعمالی به ذرات است و سرعت بیشینه ی ذرات حدود ۱۰ برابر بالاتر می رود.
۳. با کاهش سرعت همزن از ۶۰۰ تا ۶۰ دور بر دقیقه نواحی متراکم در داخل سیستم و محدوده غیرفعال راکتور حدوداً
۴. کاهش اندازه ذرات از ۳۰۰ تا ۷۰ میکرومتر موجب افزایش سرعت میانگین ذرات شده که این افزایش در اندازه ذرات زیر ۲۰۰ میکرومتر مشهودتر است. این کاهش اندازه ذرات باعث افزایش مناطق متراکم از صفر تا ۱۰۰ درصد شده است.
۵. افزایش چگالی ذرات تأثیر چندانی بر سرعت بیشینه ذرات نداشته اما تا حدودی موجب کاهش سرعت میانگین ذرات می شود (با افزایش چگالی از ۲۵۰۰ تا ۵۵۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب سرعت میانگین حدود ۰/۳ متر بر ثانیه کاهش یافته است). همچنین با افزایش این مقدار چگالی، تراکم ذرات و محدوده ی نقاط مرده در داخل راکتور از ۰/۰۳ به ۴/۳۷ درصد افزایش می یابد.

مراجع

1. Günkel, A. A. and Weber, M., E., "Flow phenomena in stirred tanks. Part I. The impeller stream", *AIChE Journal*, Vol. 21, pp. 931-939, (1975).
2. Harvey, P. S. and Greaves, M., "Turbulent flow in an agitated vessel. Part I: A predictive model", *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, Vol. 60, pp. 195-200, (1982).
3. Placek, J. and Tavlarides, L. L., "Turbulent Flow in Stirred Tanks", *AIChE Journal*, Vol. 31, pp. 1113-1120, (1986).
4. Pericieux, K. A. and Patel, M. K., "The source-sink approach in the modeling of stirred reactors", *Phys Chem Hydrodynamics*, Vol. 9, pp. 279-297, (1987).
5. Middleton, J. C., Pierce, F. and Lynch, P. M., "Computations of flow fields and complex reaction yield in turbulent stirred reactors, and comparison with experimental data", *Chemical Engineering Research & Design*, Vol. 64.1, pp. 18-22, (1986).
6. Brucato A., Ciofalo M., Grisafi F. and Micale G., "Numerical prediction of flow fields in baffled stirred vessels: a comparison of alternative modelling approaches", *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, pp. 3653-3684, (1998).
7. Brucato A., Ciofalo M., Grisafi F. and Micale G., "Complete numerical simulation of flow fields in baffled stirred vessels: the inner-outer approach", *Institute Of Chemical Engineers Symposium Series*, Vol. 136, pp. 152-155, (1994).
8. Luo, J. Y. and Gosman, A. D., "Prediction of Impeller-Induced Flow in Mixing Vessels Using Multiple Frames of Reference", *Institute of Chemical Engineers Symposium Series*, Vol. 136, pp. 544-549, (1994).
9. Kasat, G. R., Khopkar, A. R., Ranade, V. V. and Pandit, A. B., "CFD simulation of liquid-phase mixing in solid-liquid stirred reactor", *Chemical Engineering Science*; Vol. 63, pp.3877-85, (2008).
10. Tamburini, A, Cipollina, A. and Micale, G. "CFD Simulation of Solid Liquid Suspensions in Baffled Stirred Vessels Below Complete Suspension Speed", *Chemical Engineering*, Vol. 24, pp. 1435-1440, (2010).
11. Derksen, J. J. "Highly resolved simulations of solids suspension in a small mixing tank", *AIChE Journal*, Vol. 58, pp.3266-3278, (2012).
12. Tamburini, A, Cipollina, A, Micale, G, Brucato, A. and Ciofalo, M., "CFD prediction of solid particle distribution in baffled stirred vessels under partial to complete suspension conditions", *Aidic Conference Series Journal*, Vol. 11, pp. 391-400, (2013).
13. Tamburini, A., Cipollina, A., Micale, G., Brucato, A. and Ciofalo, M., "CFD simulations of dense solid-liquid suspensions in baffled stirred tanks: Prediction of suspension curves", *Chemical Engineering Journal*; Vol. 178, pp. 324-341, (2011).
14. Wadnerkar, D., Utikar, R. P., Tade, M. O. and Pareek, V. K., "CFD simulation of solid-liquid stirred tanks", *Advanced Powder Technology*; Vol. 23, pp. 445-453, (2012).

بررسی پارامترهای مؤثر بر انتقال منگنز به محلول الکترولیت مس *

الیاس کریمی^(۱)محمود اسکندری نسب^(۲)

چکیده

مشکلات منگنز در مدار استخراج حلالی - الکترورینگ وقتی به وجود می‌آید که منگنز از مرحله استخراج حلالی به مرحله الکترورینگ راه پیدا کند. در مرحله الکترورینگ به دلیل مهیا بودن شرایط اکسیداسیون، منگنز به ظرفیت ۷ بار مثبت اکسید می‌شود و با افزایش Eh محلول، علاوه بر ایجاد شرایط خوردندگی در سلول الکترورینگ، در تماس با فاز آلی سبب تخریب فاز آلی شده که در نتیجه باعث تشکیل کراذ در ستلرها می‌شود. راه‌های موجود در انتقال این ناخالصی به مرحله الکترورینگ شامل انتقال شیمیایی با تشکیل کمپلکس و یا انتقال فیزیکی از طریق ماندگی فازی آبی در آلی باردار است. در این پژوهش، میزان انتقال منگنز توسط این دو روش، مطالعه شده است. در نتیجه این مطالعات مشخص شد که میزان انتقال منگنز از طریق شیمیایی بسیار ناچیز و به مقدار ۰/۰۶۵ میلی‌گرم بر لیتر بوده و در مقابل انتقال منگنز از طریق ماندگی فازی آبی در آلی حدود ۴ برابر بیشتر و به میزان ۰/۲۸ میلی‌گرم بر لیتر بود. علاوه بر دو راه انتقال منگنز ذکر شده، مشخص شد که کراذ نیز در انتقال منگنز نقش داشته است. مقدار انتقال منگنز از طریق کراذ به مقدار ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده است. طبق این نتایج سهم کراذ در انتقال منگنز بیش‌تر بوده است که کاهش کراذ در سیستم، باعث جلوگیری از اثرات منگنز در مدار خواهد شد.

واژه‌های کلیدی ماندگی فازی، کراذ، منگنز، استخراج حلالی، انتقال شیمیایی.

Investigation of the Important Parameters of Manganese Transfer to Sarcheshmeh Copper Electrolyte

E. Karimi

M. Eskandari Nasab

Abstract

Manganese problems in the Solvent extraction-Electrowinning Circuit occur when manganese from the solvent extraction stage into the electrowinning stage can be found. In the electrowinning stage, due to the availability of oxidation conditions, oxidation of manganese is oxidized to 7 valences positive capacity. By increasing the soluble Eh, in addition to causing corrosion conditions in the electrowinning cell, contact with the organic phase leads to the destruction of the organic phase, which results in the formation of a crud in the settlers. The ways in which this impurity moves to the electrowinning stage involves chemical transfer by forming a complex or physical transfer through aqueous entrainment. In this study, the manganese transfer rate was studied by these two methods. As a result of these studies, it was found that the amount of manganese transfer through the chemical is very small and is 0.065 mg/l, and compared with the transfer of manganese through aqueous entrainment, it is about 4 times higher and 0.28 mg/l. In addition to the two routes of manganese transmission, it was found that crud also played a role in the transfer of manganese. The amount of manganese transfer through crud was 20 mg/l. According to these results, crud contribution to the manganese transfer has been greater, which reduces the crud in the system, preventing the effects of manganese in the circuit.

Keywords Entrainment, Crud, Manganese, Solvent Extraction, Chemical transfer.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۴/۲۰ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۷/۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد فراآوری مواد معدنی، بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنند، زرنند، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار فراآوری مواد معدنی، بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنند، زرنند، ایران. Email: eskandari@zarand.ac.ir

مقدمه

منگنز به عنوان یک ناخالصی مهم در فرآیند هیدرومتالورژی مس شمرده می شود. این یون به عنوان یک عامل اکسنده، هم در مرحله الکترووینینگ باعث تسریع در خوردگی آندها و کاهش کیفیت مس کاتدی نهایی می شود و هم در مرحله استخراج حلالی، باعث تخریب فاز آلی و در نتیجه کاهش ظرفیت بارگیری مس و افزایش زمان جدایش فازها می شود [1]. این شرایط وقتی اتفاق می افتد که منگنز به مرحله الکترووینینگ راه پیدا کند و با فراهم بودن شرایط اکسیداسیون و احیاء در این مرحله، به ظرفیت ۷ بار مثبت اکسید شود.

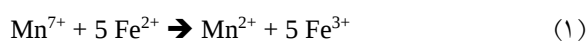
به طور کلی، تخلیص مس به روش هیدرومتالورژی، طی سه مرحله لیچینگ، استخراج حلالی و الکترووینینگ انجام می شود [2]. در عملیاتی که غلظت مس در خاک مورد نظر، کم باشد نیاز به مرحله تخلیص SX است که مس را به طور انتخابی از محلول لیچینگ باردار به فاز آلی و سپس از فاز آلی به فاز آبی که همان محلول الکترولیت (Strong electrolyte) است، منتقل کند [3]. از طرفی دیگر، اگر غلظت مس در محلول خاک مورد نظر زیاد باشد، نیازی به مرحله SX نیست و پس از لیچ شدن خاک در تانک، محلول PLS مستقیماً به مرحله الکترووینینگ منتقل می شود [4]. بنابراین در عملیاتی که مرحله SX وجود دارد، هدف در حفظ منگنز در همین مرحله و عدم انتقال به مرحله الکترووینینگ است [5].

در مجتمع مس سرچشمه، اگرچه در مرحله SX، مس به طور انتخابی از فاز آبی به فاز آلی منتقل می شود، ولی در مرحله لیچینگ معمولاً اکثر عناصر از جمله آهن، منگنز، آلومینیوم، منیزیم و غیره، همراه با یون مس از خاک فروشویی می شوند که هر کدام از این ناخالصی ها بر مراحل بعدی تولید مس اثر می گذارند. به طور مثال، ناخالصی های یونی مثل نیترات (NO_3^-) و کلر (Cl^-) که البته منبع ورود کلر به مدار معمولاً از آب ورودی است و نه از کانی ها [6]، با ورود به مرحله الکترووینینگ باعث افزایش خوردگی آندها می شوند [7]، سیلیس (SiO_2) که به عنوان منبع اصلی تشکیل کراد در

ستلرها شناخته می شود، ناخالصی است که عملیات استخراج حلالی را تحت شعاع قرار می دهد [8]. به دلیل این که استخراج کننده مورد استفاده در استخراج مس، یک استخراج کننده کاتیونی است، بنابراین با ناخالصی های آنیونی کمپلکس تشکیل نمی دهد و انتقال آن ها به مرحله بعدی از طریق فیزیکی است. در بین ناخالصی های موجود در محلول PLS، به جز آهن که از طریق تشکیل کمپلکس با فاز آلی، وارد مرحله الکترووینینگ می شود، مابقی ناخالصی ها حتی دیگر کاتیون ها نیز از طریق فیزیکی منتقل می شوند [9].

انتقال فیزیکی ناخالصی ها در مرحله استخراج حلالی، به دو طریق ماندگی فاز آبی (Aqueous Entrainment) و کراد است. ماندگی فاز آبی هنگامی اتفاق می افتد که زمان جدایش فازها از زمان ماند فاز آبی و آلی داخل ستلرها بیش تر باشد. در این صورت، قطراتی از فاز مخالف در فاز دیگر باقی می ماند که خود باعث انتقال ناخالصی به مراحل بعدی می شود. از آنجایی که تشکیل کمپلکس در این نوع انتقال دخیل نیست، بنابراین یک انتقال فیزیکی تلقی می شود [10]. پارامترهای زیادی مانند ویژگی های فیزیکوشیمیایی دو فاز مثل ویسکوزیته، کشش سطحی، حضور ذرات جامد و کلویدها بر ماندگی فاز آبی تأثیر می گذارند [11]. در خصوص ویسکوزیته محلول PLS باید گفت که علاوه بر دما، حضور ناخالصی های آلومینیوم و منیزیم نیز در تغییر آن مؤثر است. افزایش ویسکوزیته باعث افزایش ماندگی فاز آبی شده که نتیجه آن انتقال بیش تر ناخالصی ها به محلول الکترولیت است [12].

میزان غلظت مجاز منگنز در محلول الکترولیت، وابسته به میزان غلظت آهن در آن است. طبق واکنش (۱) با وجود یون آهن در محلول، منگنز به ظرفیت ۲ بار مثبت که برای استخراج حلالی بی خطر است، تبدیل می شود [5]:



طبق استوکیومتری واکنش، وجود نسبت ۵ به ۱ برای آهن فرو به منگنز، باعث حفظ منگنز به شکل Mn^{2+} می شود.

Mextral 5640H و رقیق‌کننده‌های کروزن، ریسول ۸۴۱۱ و ریسول ۸۴۰۱ به ترتیب با ۴۰٪، ۲۰٪ و ۴۰٪ تشکیل شده بود، تهیه شد. رقیق‌کننده‌های صنعتی، برش‌هایی از نفت خام هستند که بر اساس ترکیبات اشباع‌نشده (آروماتیک‌ها) شناخته می‌شوند. مشخصات فاز آلی در جدول (۱) ارائه شده است. از محلول PLS واقعی مجتمع مس سرچشمه به عنوان فاز آبی استفاده شد. مشخصات محلول آبی در جدول (۲) آمده است.

زمان تماس فازها داخل میکسرهای مجتمع مس سرچشمه ۲-۳ دقیقه و نسبت فازی آلی به آبی در مقدار بهینه ۱:۱ قرار دارد [۱۴]؛ بنابراین شرایط آزمایش برای شبیه‌سازی با مدار لیچینگ مجتمع مس سرچشمه انتخاب شد. در ابتدا ۴۰۰ میلی‌لیتر از محلول آلی تازه با ۴۰۰ میلی‌لیتر از محلول PLS صنعتی به مدت زمان ۲ دقیقه با سرعت همزن ۷۰۰ دور بر دقیقه در تماس قرار گرفت (به دلیل استفاده از ظرف میکسر با قاعده بزرگ، جهت اختلاط بهتر فازها دور همزن به صورت تجربی روی ۷۰۰ دور بر دقیقه تنظیم و ظرف میکسر با دو بافل تجهیز شد). پس از ۱۵ دقیقه زمان برای جدایش فازها داخل دکانتور، فاز آبی جدا شده پس از آنالیز دور ریخته شد و فاز آلی باردار یکبار دیگر با ۴۰۰ میلی‌لیتر از محلول PLS صنعتی در تماس قرار گرفت. سپس به فاز آلی ۲۴ ساعت زمان داده شد تا قطرات فاز آبی از فاز آلی جدا شوند. این کار به منظور اطمینان از عدم انتقال یون‌ها از طریق ماندگی فازی آبی به فاز آلی باردار انجام شد.

هنگامی که این نسبت برای Fe / Mn به کار برده می‌شود، نسبت باید در حدود ۸ تا ۱۰ حفظ شود. چون بخشی از آهن کل در محلول را آهن فریک تشکیل می‌دهد [1]. بنابراین، با فرض غلظت مجاز ۲ گرم بر لیتر آهن در محلول الکترولیت، مقدار غلظت مجاز منگنز ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است.

به‌طورکلی، یون‌ها به دو طریق شیمیایی و فیزیکی می‌توانند به فاز آلی منتقل شوند. با توجه به انتخابی بودن استخراج‌کننده‌ها در استخراج حلالی، انتقال ناخالصی‌های کاتیونی و آنیونی از طریق تشکیل کمپلکس، اتفاق نمی‌افتد. باین حال، در بین ناخالصی‌های موجود در استخراج حلالی مس، آهن بیشترین رقابت را با مس برای تشکیل کمپلکس با استخراج‌کننده دارد [9]. ماندگی فازی آبی، دیگر پارامتر مؤثر در انتقال یون‌ها به محلول الکترولیت است که با تغییر پیوستگی فازها در داخل میکسر از آلی پیوسته به آبی پیوسته، کاهش می‌یابد [13].

در این پژوهش علاوه بر اندازه‌گیری مکانیزم و میزان انتقال منگنز به محلول الکترولیت مجتمع مس سرچشمه، هم از نظر فیزیکی و هم شیمیایی، به بررسی نقش کراد در انتقال این یون پرداخته شده است.

مواد و روش‌ها

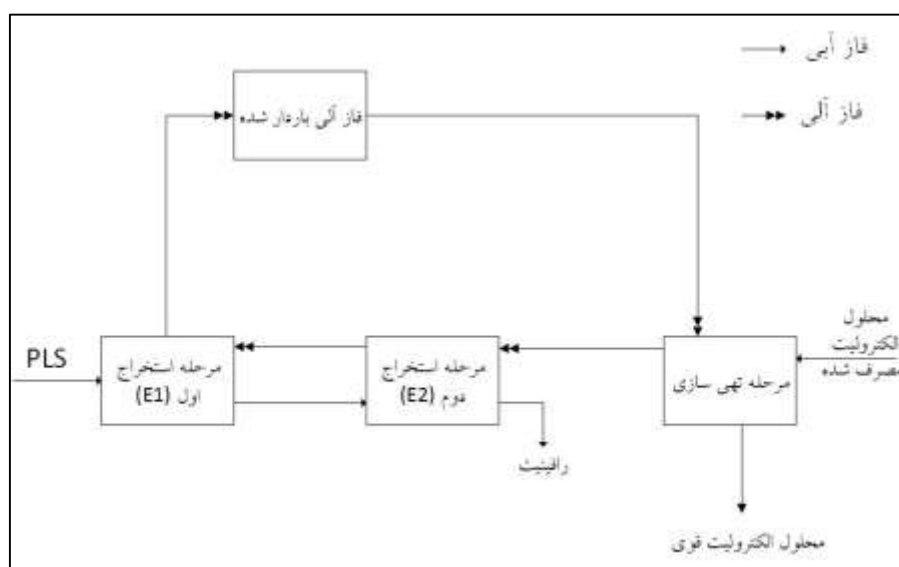
میزان انتقال شیمیایی یون‌ها در آزمایش‌های ناپیوسته قابل‌اندازه‌گیری است. فاز آلی مورد استفاده مشابه فاز آلی کارخانه استخراج حلالی مجتمع مس سرچشمه که از ۷٪ استخراج‌کننده با ترکیب سالیسیل آلدوکسیم و نام تجاری

جدول (۱) مشخصات فاز آلی مورد استفاده در آزمایش‌های پیوسته و ناپیوسته [۱۴]

نام ماده	ترکیب شیمیایی	نام شرکت سازنده	درصد خلوص
استخراج‌کننده	$C_{16}H_{25}NO_2, C_{16}H_{30}NO_4$	هالوچم چین (hallochem)	۳۰٪ و مابقی اصلاح‌کننده
رقیق‌کننده (کروزن)	$C_{23}H_{30}N_2O_5$	نفت رفسنجان	۱۶٪ محتوای آروماتیک
رقیق‌کننده (ریسول ۸۴۰۱)	$C_{20}H_{30}O_3$	سالار شیمی کرج	۲۵٪ محتوای آروماتیک
رقیق‌کننده (ریسول ۸۴۱۱)	$C_8H_{24}B_{10}$	سالار شیمی کرج	۵۲٪ محتوای آروماتیک

جدول (۲) غلظت عناصر تشکیل دهنده محلول لیچینگ برای آزمایش ناپیوسته

محلول	غلظت عناصر (g/l)					
	Cu	Fe (total)	Fe ²⁺	Al	Mg	Mn
لیچینگ	۱/۳۳۵	۱۱/۴۳	۱۰/۲۳	۱۱/۲	۷/۱	۲/۴



شکل (۱) فلوئیت آزمایش پیوسته مدار استخراج حلالی

شده است. محلول آبی مورد استفاده در این آزمایش‌ها از محلول PLS مجتمع مس سرچشمه و فاز آلی نیز از فاز آلی تهی سازی شده کارخانه SX مجتمع مس سرچشمه با درصد استخراج کننده ۷٪ بود.

برای بررسی تأثیر ناخالصی‌های موجود در محلول الکترولیت مصرف شده (فاز آبی مرحله تهی سازی از محلول خروجی مرحله الکترووینینگ تأمین می‌شود که به آن محلول الکترولیت مصرف شده یا اسپنت الکترولیت گفته می‌شود) بر فاز آلی، دو آزمایش با شرایط یکسان و محلول الکترولیت مصرف شده متفاوت انجام شد. آزمایش پیوسته اول با استفاده از محلول الکترولیت مصرف شده ساختگی شامل آب مقطر و اسیدسولفوریک، با غلظت ۱۸۰ گرم بر لیتر اسیدسولفوریک ۹۳٪ خلوص و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد و آزمایش پیوسته دوم با استفاده از محلول الکترولیت مصرف شده کارخانه SX مجتمع مس سرچشمه و به مدت ۸ ساعت انجام

پس از آن فاز آلی باردار یک بار در تماس با ۲۰۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار اسیدسولفوریک به منظور تهی سازی آن قرار داده شد (شرایط آزمایش مرحله تهی سازی و استخراج مشابه هم بود).

به منظور افزایش غلظت یون‌ها و آنالیز راحت تر آن در محلول آبی حاصل از مرحله تهی سازی، یک بار دیگر دو مرحله استخراج و یک مرحله تهی سازی با محلول PLS فاز آلی تازه انجام شد. در نهایت غلظت یون‌ها در فاز آبی حاصل از مراحل تهی سازی با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Varian 220 ساخت کشور استرالیا اندازه گیری شد.

میزان انتقال ناخالصی‌ها به طور فیزیکی متأثر از حجم ظرف و دبی ورودی به آن است؛ بنابراین برای شبیه سازی هرچه بیش تر شرایط انتقال یون‌ها به فاز آلی، از آزمایش‌های پیوسته با سیستم پایلوت Krebs استفاده شد. فلوئیت طرح آزمایش پیوسته مدار استخراج حلالی در شکل (۱) نشان داده

شد.

شیمیایی هر استخراج کننده تحت نام انتخابیت بین مس و آهن مشخص شده است و این مقدار در مقیاس صنعتی به حدود ۲۰۰۰ می رسد [9]. هدف از آوردن این مقادیر در اینجا، مقایسه بین انتقال آهن از طریق شیمیایی نسبت به منگنز است که حدود ۱۰۰۰ برابر می باشد. بنابراین در مقیاس صنعتی نیز میزان انتقال مس به منگنز به مراتب بیش تر از ۲۰۰۰۰ برابر است و این یعنی این که انتقال مقدار منگنز از طریق تشکیل کمپلکس با فاز آلی و انتقال به محلول الکترولیت بسیار ناچیز و قابل چشم پوشی است [5]. مقدار کم تر از ۱ میلی گرم بر لیتر به دست آمده در غلظت منگنز نیز تأییدی بر این نتیجه است.

انتقال فیزیکی یون ها

در آزمایش اول در مقیاس پیوسته که از محلول الکترولیت مصرف شده ساختگی استفاده و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد، نتایج بسیار متفاوت از آزمایش پیوسته دوم بود که با محلول مصرف شده کارخانه SX و به مدت ۸ ساعت انجام شد. شکل (۲)، محلول ستلر مرحله تهی سازی آزمایش پیوسته اول است. با توجه به شکل مشخص است که کراد تشکیل نشده است. دلیل آن را می توان به استفاده از محلول الکترولیت مصرف شده ساختگی و یا استفاده از فاز آبی پیوسته در مرحله E1 دانست. عدم وجود ناخالصی ها در فاز آبی مرحله تهی سازی باعث شده که فاز آلی این مرحله دچار تخریب نشود و سالم بماند، در نتیجه هیچ گونه لایه سومی تحت عنوان کراد در بین فاز آبی و آلی در ستلرها مشاهده نشد. تغییر دیگری که نسبت به مدار لیچینگ مجتمع مس سرچشمه انجام شد، استفاده از فاز آبی پیوسته در مرحله E1 بود که باعث کاهش ماندگی فاز آبی در آلی باردار و انتقال کم تر ناخالصی ها به مرحله تهی سازی شد.

برای بررسی کارایی اجرای فاز آبی پیوسته در E1 و کل مدار، از تمامی محلول های خروجی از مدار نمونه گیری شد که نتایج آنالیز آن ها در جدول (۴) ارائه شده است.

پارامتر مهم و شناخته شده در انتقال فیزیکی یون ها از مرحله استخراج حلالی به مرحله الکترووینینگ، ماندگی فاز آبی در آلی باردار است [15]. پیوستگی فاز داخل میکسرها بر مقدار ماندگی فاز تأثیر گذارند. طبق تعریف در مقیاس پایلوت و صنعتی، پیوستگی آلی داخل میکسر یا همان آلی پیوسته وقتی اتفاق می افتد که فاز غالب در میکسر آلی باشد و برای آبی پیوسته نیز باید فاز غالب در میکسر، فاز آبی باشد [13]. هنگامی که در میکسر مرحله E1 (استخراج مرحله اول) از حالت آلی پیوسته استفاده شود، ماندگی فاز آبی در آلی نسبت به زمانی که مرحله E1 در حالت آبی پیوسته کار کند، حداقل دو برابر بیش تر است [16]. بنابراین برای کاهش ماندگی فاز آبی در آلی، مرحله E1 در حالت آبی پیوسته و دو مرحله دیگر در حالت آلی پیوسته قرار داده شد.

نتایج و بحث ها

انتقال شیمیایی از طریق تشکیل کمپلکس

طبق گفته هنکل (Henkel) از میان کاتیون های موجود در فاز آبی، یون آهن فریک بیش ترین احتمال انتقال از طریق تشکیل کمپلکس با استخراج کننده Lix 984N را دارد که اثرات سوء آن بر مدار مشخص است [17]. بنابراین در بررسی انجام شده در مقیاس ناپیوسته، میزان انتقال منگنز نیز علاوه بر آهن از فاز آبی به فاز آلی توسط تشکیل کمپلکس با استخراج کننده Mextral 5640H مشخص شد که در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول (۳) مشخصات محلول الکترولیت قوی پس از تهی سازی در آزمایش های ناپیوسته

نام یون	[Cu]	[Fe]	[Mn]
غلظت یون (g/l)	۴/۷۸	۰/۰۸۷۵	۰/۰۰۰۰۶۵
نسبت انتقال مس به هر یون	۱	۵۷	۷۳۵۴۰

با توجه به غلظت های به دست آمده، غلظت مس منتقل شده نسبت به غلظت آهن منتقل شده به محلول الکترولیت قوی برابر ۵۷ است که این عدد در اطلاعات

راندمان مدار طبق رابطه (۳)، ۶۸٪ بود [۱۴] و نسبت انتقال مس به آهن و منگنز به ترتیب برابر ۹۴ و ۸۳۶۰ بود:

$$[(Cu_{PLS} - Cu_{Raff}) / Cu_{PLS}] * 100 \quad (3)$$

غلظت منگنز در محلول الکترولیت ۰/۲۸ ppm بود که ۰/۰۱٪ از مقدار اولیه منگنز در محلول PLS (۲/۷۳ گرم بر لیتر) است و با توجه به ناچیز بودن انتقال منگنز از طریق تشکیل کمپلکس، این مقدار منگنز منتقل شده به محلول الکترولیت از طریق ماندگی فازی فاز آبی در فاز آلی است؛ اما نکته‌ای که در محلول الکترولیت قوی مشاهده می‌شود، حضور ۹۰ برابری آهن نسبت به منگنز است که این مؤید اکسید نشدن منگنز به مقادیر بالاتر و بالا رفتن Eh محلول است.

برای تعیین انتقال فیزیکی ناخالصی‌ها، مقادیر ماندگی فازی در مراحل مختلف اندازه‌گیری شد که در جدول (۵) آورده شده است.

مقدار ۷۵ میلی‌لیتر بر مترمکعب ماندگی فازی آبی در فاز آلی باردار، بدون وجود واسطه‌های ادغام در ستلر (Picket Fence) است که در مقیاس کوچک استفاده از آن مقدور نیست [19] ولی این مقدار در مقیاس بزرگ‌تر می‌تواند در همین حدود و یا حتی کمتر نیز باشد.

جدول (۵) ماندگی فازی در مراحل مختلف پس از آزمایش پیوسته اول

ماندگی فازی (ppm)	محل نمونه‌گیری
۱۳۶	خروجی E1 (فاز آلی در فاز آبی)
۶۸	رافینیت (فاز آلی در فاز آبی)
۷۵	فاز آلی باردار (فاز آبی در فاز آلی)
Trace	محلول الکترولیت (فاز آلی در فاز آبی)

نقش کراد در انتقال منگنز

فاز آبی مرحله تهی‌سازی از محلول الکترولیت مصرف‌شده مرحله الکترووینینگ تأمین می‌شود. این محلول به دلیل اسیدیته زیادی که دارد باعث انتقال مس و دیگر یون‌های احتمالی موجود در فاز آلی به فاز آبی می‌شود. ولی با توجه



شکل (۲) فاز آبی و فاز آلی داخل ستلر مرحله تهی‌سازی پس از آزمایش پیوسته اول

جدول (۴) غلظت یون‌های محلول‌های آزمایش پیوسته اول (گرم بر لیتر)

	Cu	Fe	Mn
محلول PLS	۱/۷۸۵	۱۲/۵۱	۲/۷۳
محلول خروجی E1	۱/۲۳	۱۲/۴۲	۲/۶۴
محلول خروجی E2	۰/۵۷	۱۲/۰۹	۲/۴۸
محلول الکترولیت قوی	۲/۳۴	۰/۰۲۵	۰/۰۰۰۲۸
نسبت انتقال مس به هر یون	۱	۹۴	۸۳۶۰

با مقایسه نتایج حاصل از آزمایش پیوسته اول، همان‌طور که انتظار می‌رفت غلظت مس در محلول خروجی مرحله E1 کم‌تر از غلظت مس در محلول خروجی مرحله E2 بود. چون مرحله E1 به دلیل وجود فاز آلی باردار در آن و کاهش ماندگی فازی آبی در آلی باردار، در حالت فاز آبی پیوسته قرار داده شده بود. این موضوع از فرمول بازیابی فلز (۲) نیز قابل استنتاج است [۱۸]:

$$R = \frac{D}{D+A} \quad (2)$$

که در رابطه (۲) R، D، A و O به ترتیب معادل بازیابی فلز، ضریب توزیع، حجم فاز آبی و حجم فاز آلی است. طبق رابطه (۲) با افزایش حجم فاز آبی، حاصل کسر کوچک‌شده و در نتیجه بازیابی فلز نیز کاهش می‌یابد.

ساعت و نیم از شروع آزمایش اندازه‌گیری شده که مقدار آن ۵۵۰ میلی‌ولت بود. کراد تشکیل شده در مرحله تهی‌سازی ناشی از تخریب فاز آلی توسط ناخالصی‌های موجود در محلول مصرف‌شده بود. از میان ناخالصی‌ها، منگنز به‌عنوان ماده‌ای اکسند، توانایی بیش‌تر و محتمل‌تری در تخریب فاز آلی را دارد.

هنگامی که کراد در مرحله تهی‌سازی تشکیل شد، به‌طور مشابه در واحد E1 نیز تشکیل کراد اتفاق افتاد. کراد تشکیل شده در مرحله E1 عامل انتقال ناخالصی‌ها به مرحله تهی‌سازی است. چون ناخالصی‌ها در کراد تشکیل شده به دام می‌افتند، این کراد با انتقال به مرحله تهی‌سازی باعث انتقال ناخالصی‌ها به این مرحله نیز می‌شود.

طبق نتایج آزمایش پیوسته دوم میزان ۰/۰۲ گرم بر لیتر منگنز توسط کراد به محلول الکترولیت قوی منتقل شد که در حالت عدم تشکیل کراد در آزمایش پیوسته اول این مقدار ۰/۰۰۲۸ گرم بر لیتر بود؛ بنابراین با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در جدول (۶)، غلظت منگنز در محلول الکترولیت قوی به مقدار ۰/۰۲ گرم بر لیتر افزایش یافته (اختلاف غلظت منگنز محلول الکترولیت مصرف‌شده با غلظت منگنز محلول الکترولیت قوی) که با تقسیم بر مقدار غلظت اولیه آن در محلول PLS، مقدار ۰/۸٪ از آن توسط کراد و ماندگی فازی به محلول الکترولیت منتقل شده است. طبق نتیجه به‌دست‌آمده از آزمایش پیوسته اول، مقدار ۰/۰۱٪ از منگنز از طریق ماندگی فازی آبی در آلی باردار به محلول الکترولیت قوی منتقل شده که با توجه به افزایش دو برابری ماندگی فازی آبی در آلی باردار در آزمایش پیوسته دوم نسبت به آزمایش پیوسته اول، می‌توان فرض کرد که مقدار ۰/۰۲٪ از منگنز منتقل شده به محلول الکترولیت قوی در آزمایش پیوسته دوم از طریق ماندگی فازی آبی در آلی باردار بوده (این فرض به دلیل یکسان بودن شرایط دو آزمایش پیوسته برقرار است) و ۰/۷۸٪ باقی‌مانده آن توسط کراد منتقل شده است.

مقدار غلظت عناصر مس، آهن و منگنز در محلول‌های PLS، رافینیت، محلول الکترولیت مصرف‌شده و محلول

به اینکه مقداری ناخالصی همچون منگنز و آهن در محلول الکترولیت مصرف‌شده خارج شده از مرحله الکترورینینگ وجود دارد و اینکه در مرحله الکترورینینگ، یون‌ها بر روی آند به ظرفیت‌های بالاتر اکسید می‌شوند که در این بین یون منگنز با اکسید شدن به ظرفیت‌های بالا به ماده‌ای اکسند تبدیل و باعث افزایش پتانسیل اکسیداسیون و احیاء محلول می‌شود، تماس محلول الکترولیت مصرف‌شده با فاز آلی باردار در مرحله تهی‌سازی، باعث اکسید شدن فاز آلی و در نتیجه تخریب آن می‌شود [۲۰] که این خود عاملی در تشکیل کراد در مرحله تهی‌سازی است. شکل (۳) ستلر مرحله تهی‌سازی آزمایش پیوسته دوم با محلول الکترولیت مصرف‌شده کارخانه را نشان می‌دهد که به دلیل اکسید شدن فاز آلی توسط منگنز ظرفیت بالا، تخریب‌شده و تشکیل کراد داده است. رنگ کراد تشکیل شده در این مرحله، رنگ سبز با لایه‌های تیره‌رنگ است که این کراد مانع انتقال مس از فاز آلی به فاز آبی شده و باعث کاهش بازیابی مس در مرحله استخراج حلالی می‌شود [21]. این نتیجه توسط بدنارسکی و سودرستم [22] نیز حاصل شده است.



شکل (۳) کراد تشکیل شده در مرحله تهی‌سازی در حین آزمایش با محلول مصرف‌شده کارخانه

مقدار ORP محلول الکترولیت قوی پس از گذشت سه

الکترولیت قوی آزمایش پیوسته دوم در جدول (۶) ارائه شده است.

جدول (۶) غلظت یون‌ها بعد از آزمایش پیوسته دوم با محلول مصرف‌شده کارخانه (گرم بر لیتر)

نام محلول	Cu	Fe	Mn
PLS	۱/۸۶	۱۲/۱۱	۲/۵
رافینیت	۱/۱۱	۱۲/۰۲	۲/۴۳
محلول مصرف‌شده	۳۳/۵۳	۲/۶	۰/۴۹
محلول الکترولیت قوی	۳۴/۸۵	۲/۷۸	۰/۵۱

دوم که از مدار لیچینگ مجتمع مس سرچشمه تهیه شده بود و حاوی ناخالصی‌هایی مثل آهن و منگنز بود باعث تشکیل کراد در مرحله تهی‌سازی شد. چون عامل تشکیل کراد در مرحله تهی‌سازی، وجود مواد اکسندۀ ای همچون کلر و منگنز است [23] و به دلیل مقدار ناچیز کلر در محلول الکترولیت مصرف‌شده مجتمع مس سرچشمه این نتیجه حاصل شد که یکی از عوامل اصلی در تشکیل کراد، تخریب فاز آلی توسط منگنز است.

نتیجه‌گیری

با استفاده از آزمایش‌های ناپیوسته در این پژوهش، مشخص شد که انتقال منگنز از طریق تشکیل کمپلکس با فاز آلی بسیار ناچیز و به مقدار ۰/۰۶۵ میلی‌گرم بر لیتر است. در مقابل از آزمایش‌های پیوسته مشخص شد که انتقال منگنز به دو طریق ماندگی فاز آبی در فاز آلی و کراد به ترتیب برابر ۰/۲۸ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. بر این اساس بیش‌ترین میزان انتقال منگنز به محلول الکترولیت از طریق تشکیل کراد بود که مسبب تشکیل کراد نیز، خود منگنز اکسیدشده به ظرفیت ۷ بار مثبت بود؛ بنابراین برای کاهش انتقال منگنز به محلول الکترولیت باید از تشکیل کراد در مرحله استخراج حلالی جلوگیری کرد.

تشکر و قدردانی

تمامی آزمایش‌ها و تحقیقات انجام‌شده در این پژوهش، در مجتمع مس سرچشمه انجام‌شده که نویسندگان به این وسیله وظیفه می‌دانند قدردانی خود را اعلام کنند.

مقدار ماندگی‌فازی در مراحل مختلف همچون آزمایش قبلی اندازه‌گیری شد که در جدول (۷) ارائه شده است.

جدول (۷) مقادیر ماندگی‌فازی پس از آزمایش پیوسته دوم با محلول مصرف‌شده کارخانه

ماندگی‌فازی (ppm)	محل نمونه‌گیری
۱۷۰	خروجی E1 (فاز آلی در فاز آبی)
۱۳۶	رافینیت (فاز آلی در فاز آبی)
۱۵۰	فاز آلی باردار (فاز آبی در فاز آلی)
۳۴	محلول الکترولیت (فاز آلی در فاز آبی)

افزایش مقادیر ماندگی‌فازی در این آزمایش، ناشی از تشکیل کراد است که خود عامل انتقال بیش‌تر ناخالصی‌ها به مراحل بعدی است.

با توجه به یکسان بودن همه شرایط دو آزمایش پیوسته به‌جز محلول الکترولیت مصرف‌شده آن که در آزمایش پیوسته اول بدون ناخالصی و فقط شامل آب مقطر و اسید بود، کراد تشکیل نشد و در مقابل الکترولیت مصرف‌شده در آزمایش

مراجع

1. G. Miller, "The problems of manganese and its effects on copper SX-EW operations", Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, (1995).
2. M. E. Schlesinger, K. C. Sole, M. J. King and W. G. Davenport, "Extractive Metallurgy of Copper, Fifth Edition", London, (2011).

3. J. Petersen, "Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores – A brief overview", *Hydrometallurgy*, vol. 165, pp. 206-212, (2016).
4. H. Kamran Haghighi, D. Moradkhani, B. Sedaghat, M. Rajaie Najafabadi and A. Behnamfard, "Production of copper cathode from oxidized copper ores by acidic leaching and two-step precipitation followed by electrowinning", *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp.111-117, (2013).
5. G. Miller, "Methods of Managing Manganese Effects on Copper Solvent Extraction Plant Operations", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 29, pp. 837-853, (2011).
6. D. Dreisinger, Technical Review – Copper Solvent Extraction in Hydrometallurgy. MTRL 557, (p2007).
7. A. Mirza, M. Burr, T. Ellis, D. Evans, D. Kakengela, L. Webb, J. Gagnon, F. Leclercq and A. Johnston, "Corrosion of lead anodes in base metals electrowinning", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 116, pp. 533-538, (2016).
8. M. Virnig, S. Olafson, G. Kordosky and G. Wolfe, "Crud formation, field studies and fundamental studies", Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, Toronto, Canada, (2007).
9. K. Dudley, "Impurity Transfer in Copper Solvent Extraction Plants - Understanding and Managing the Problem", Girilambone Copper Company, (2000).
10. G. Miller, "Solvent Extraction Entrainment Control Needs and Strategies", Girilambone copper company, (2003).
11. G. Ritcey, "Crud in solvent extraction processing—a review of causes and treatment", *Hydrometallurgy*, vol. 5, pp. 97-107, (1980).
12. A. Soto, "The Impact of PLS Viscosity on Solvent Extraction", Cytec, Santiago, Chile, (2012).
13. K. Sole, "Solvent extraction in the hydrometallurgical processing and purification of metals: process design and selected applications", *Solvent extraction and liquid membranes: Fundamentals and applications in new materials*, New York, (2008).
۱۴. کتابچه "راهنمای عملیات استخراج با حلال"، امور آموزش و منابع انسانی صنایع ملی مس ایران، کرمان، مرکز اسناد مجتمع مس سرچشمه، (۱۳۷۸).
15. P. Cole, T. Bednarski, L. Thomas, D. Muteba, G. Banza and M. Soderstrom, "Understanding aqueous-in-organic entrainment in copper solvent extraction", *The journal of the southern African institute of mining and metallurgy*, vol. 116, pp. 525-531, (2016).
16. V. Gerald and I. Jergensen, "Copper Leaching Solvent Extraction, and Electrowinning Technology", USA: The Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., (1999).
17. Henkel, "The Chemistry of Metals Recovery using LIX Reagents", BASF Mining Solutions.
۱۸. عبداللہی، م؛ شفائی، ض. "ہیدرومتالورژی، جلد دوم" دانشگاه صنعتی شاهرود، ص ۷۴-۷۷، (۱۳۸۰).
19. G. Miller, D. Readett and P. Hutchinson, "Experience in operating the girilambone copper sx-ew plant in changing chemical environments", *Minerals Engineering*, vol. 10, pp. p467-481, (1997).

۲۰. عین علیان علی آبادی، ا. قاسمی، س. و اولیازاده، م. "تأثیر یون پرمنگنات بر فرآیند استخراج با حلال مس،" کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۳).

21. Q. Zheng , R. Ruan , J. Wen , Y. Song , Q. Dong , M. Wu and G. Yao, "Influences of solid particles on the formation of the third phase crud during solvent extraction", *Rare Metals*, vol.26, pp. 89-96, (2007).
22. T. Bednarski and M. Soderstrom, "Reagent Development: New ACORGA®Formulations with Enhanced Stability", *Cytec Solutions For Hydrometallurgy and Mineral Processing*, vol. 15, pp. p8-p12, (2010).
23. C. Cheng, C. Hughes, K. Barnard and K. Larcombe, "Manganese in copper solvent extraction and electrowinning", *Hydrometallurgy*, vol. 58, pp. 135-150, (2000).

بررسی روند تبلور ترکیبات آلومیناسیلیکاتی در سیستم $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ *مائه نوری‌ها^(۱) سارا شوروزی^(۲) سحر ملازاده بیدختی^(۳) علیرضا کیانی رشید^(۴)

چکیده

به منظور مطالعه تأثیر نسبت اکسیدهای تشکیل دهنده بر خلوص و خواص مولایت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) سنتز شده به روش سل-ژل، از سه نسبت (3:2)، (3:4) و (2:1) سیلیس و آلومینا استفاده گردید. تترااتیل اورتوسیلیکات و آلومینیوم نیترات به عنوان پیش ماده‌های اصلی استفاده گردیدند. پس از فرآیندهای ساخت ژل و پیرسازی به مدت ۲۰ روز در دمای محیط، نمونه‌ها در دو دمای متفاوت خشک شدند و سپس در محدوده دمایی 100°C – 1550°C عملیات حرارتی شدند. برای شناسایی نوع و مورفولوژی فازها به ترتیب از آنالیزهای XRD و SEM استفاده شد. آنالیز FTIR برای بررسی پیوندهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که در نمونه با نسبت استوکیومتری و غیر استوکیومتری با درصد آلومینای بیش‌تر، مورفولوژی سوزنی مولایت به همراه آلومینا و در نمونه با درصد سیلیس بیشتر، مورفولوژی سوزنی مولایت به میزان کم‌تر نسبت به دو نسبت دیگر مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی ترکیبات آلومینوسیلیکاتی، نسبت‌های استوکیومتری و غیر استوکیومتری، سل-ژل.

Investigation of Aluminosilicate Crystallization behavior in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System

M. Nooriha

S. Mollazadeh beidokhti

S. Shoorvazi

A. Kiani rashid

Abstract

The aim of this study is to achieve a monophasic mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), with stoichiometric ratio of (3:2) and non-stoichiometric ratios of (2: 1) and (3: 4) by sol-gel method. Tetraethylorthosilicate (TEOS) and aluminum nitrate nonahydrate (ANN) were used as main ingredients. After gelation process, all the samples were aged at ambient temperature for 17 days and then dried at two different temperatures. All prepared samples were heat treated at temperatures ranging from 600 – 1550°C and cooled in the furnace. Heat treated samples were characterized with XRD analysis to identify the crystalline phases. SEM and FTIR analysis were also performed to evaluate the morphology and chemical configuration of crystalline phases, respectively. In stoichiometric samples and non-stoichiometric specimens with higher alumina content, the needle morphology of mullite were observed.

Keywords Aluminosilicate Compounds, Stoichiometric and Non-Stoichiometric Ratio, Sol-Gel.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۴/۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۷/۱/۱۵ به دفتر نشریه رسیده است.

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

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

Email: mollazadeh.b@um.ac.ir

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

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

مقدمه

مولایت پایدارترین فاز میانی در فشار متعارفی (یک اتمسفر) و در سیستم دوتایی آلومینا-سیلیس است. این سرامیک اکسیدی با نقطه ذوب متناجس $1850^\circ C$ و نامتناجس $1810^\circ C$ دارای ساختار کریستالی پایدار اورتورمبیک و نیمه پایدار تتراگونال است [1-4]. فرمول کلی شیمیایی مولایت به صورت $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}]$ است که X مربوط به تعداد جاهای خالی اکسیژن است [1-7]. به ازای $X=0$ ، سیلیمانیت و در $X=0.25$ ، ترکیب $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ حاصل می‌گردد که در آن، نسبت آلومینا به سیلیس (3:2) است. این نسبت، پایدارتر از نسبت (2:1) و یا غنی از آلومینا است که در $X=0.4$ متبلور می‌گردد [1, 2, 4, 5, 7]. مولایت به دلیل سختی زیاد، پایداری شیمیایی بالا، هدایت حرارتی و ضریب انبساط حرارتی کم، شوک پذیری خوب، مقاومت خزشی عالی در دمای بالا، مدول برشی زیاد و چگالی پایین دارای کاربردهای بسیار گسترده‌ای است. نسوزهای مولایتی متراکم و یا متخلخل، پایه کاتالیست، سرامیک‌های ساختاری دما بالا، پوشش‌های مولایتی، کاربردهای الکترونیکی و اپتیکی از جمله مهم‌ترین و متداول‌ترین کاربردهای این ترکیب سرامیکی اکسیدی است [1-4] و [9 و 7 و 6]. تاکنون روش‌های گوناگونی برای سنتز سرامیک‌های مولایتی به کار گرفته شده است، برخی از این روش‌ها عبارت‌اند از سنتز احتراقی، روش ذوب و ریخته‌گری، روش‌های شیمیایی مانند سل-ژل، رسوب‌گیری هم‌زمان، تجزیه حرارتی و رسوب از فاز بخار [4, 6, 9, 10]. در این بین روش سل-ژل به دلیل تکرارپذیری از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. دمای لازم برای تشکیل مولایت در این روش نسبت به سایر روش‌ها پایین‌تر و خلوص و همگنی محصولات، بیش‌تر است [6 و 4 و 2] و [8-11]. دمای تبلور مولایت و مورفولوژی ذرات نهایی از جمله مهم‌ترین موارد در سنتز فاز مولایت به روش سل-ژل است که تاکنون تحقیقات بسیار زیادی را به خود اختصاص داده است. در سنتز فاز مولایت به روش سل-ژل عوامل گوناگونی در

دمای تبلور این فاز و مورفولوژی آن تأثیرگذار هستند. به‌عنوان مثال، زمان پیرسازی و خشک‌کردن و عملیات حرارتی در کوره بسیار حائز اهمیت است. علاوه بر این، مقدار و نسبت‌های در نظر گرفته شده بین پیش ماده‌های تأمین‌کننده سیلیس و آلومینا، نیز تأثیر قابل‌توجهی بر دمای تبلور و پایداری حرارتی ترکیبات بلورین تشکیل‌شده خواهد داشت [1, 8, 9]. بر اساس مطالعه‌ای که Yi Wang و همکاران بر روی ساختار $Al_2O_3-SiO_2$ انجام دادند مشاهده کردند که هرچه درجه همگنی بیش‌تر شود، تبلور فاز مولایت در دمای پایین‌تری (حدود $1300^\circ C$) شکل می‌گردد، اما فرآیند تراکم و سیتتر شدن با مشکل مواجه می‌شود. حضور آلومینیوم نیترات، باعث شکل‌گیری فاز اولیه اسپینل $Al_2O_3-SiO_2$ در دمای $950^\circ C$ می‌شود که در اثر واکنش یا سیلیس زمینه، تشکیل و رشد جهت‌دار فاز مولایت را در دمای $1250^\circ C$ تسهیل می‌کند [12].

Feng He و همکارش ژل همگن حاوی پیش ماده‌های مولایت را به ترتیب در دماهای $900^\circ C$ و $1400^\circ C$ عملیات حرارتی نمودند و توانستند بازدهی فرآیند را تا ۸۰ درصد افزایش دهند. آن‌ها همچنین احتمال دادند که پیش گرم کردن در دمای $250^\circ C$ ، موجب از بین رفتن آب و در نتیجه کاهش جدایش فازهای آمورف می‌گردد [13]. Vilko Mandik و همکارانش، تأثیر افزودن مقادیر متفاوت Zn در تبلور فاز مولایت را مورد بررسی قرار دادند [5]. در روش سنتز به روش سل-ژل، سرعت هیدرولیز و تراکم پیش ماده‌های اولیه و همچنین سرعت ترکیب و ژلیزاسیون SiO_2 و Al_2O_3 ، به پارامترهای زیادی از میزان آب، کاتالیست، pH و دما بستگی دارند [14]. در اکثر تحقیقات صورت گرفته، محققین تأثیر نوع پیش ماده‌های اولیه تأمین‌کننده سیلیس و آلومینا و یا نوع و مقدار کاتالیست به کار گرفته شده در فرآیند هیدرولیز و تراکم این پیش ماده‌ها را بر خواص ریزساختاری نهایی فازهای آلومینوسیلیکات سنتز شده مورد بررسی قرار داده‌اند. بر اساس مطالعاتی که محققان در تحقیق حاضر انجام داده‌اند، تاکنون نتایج منسجم و منتشرشده‌ای در مورد تأثیر مقادیر

آلومینایی دارای کاربردهای دمای بالای بسیاری باشند [17,18]. بر اساس آنچه بیان گردید، هدف از تحقیق حاضر، سنتز مولایت به روش سل-ژل با نسبت استوکیومتری و غیر استوکیومتری (مولایت-آلومینا و مولایت-سیلیس) و مشخصه‌یابی فازی و ریزساختاری نمونه‌های سنتز شده است.

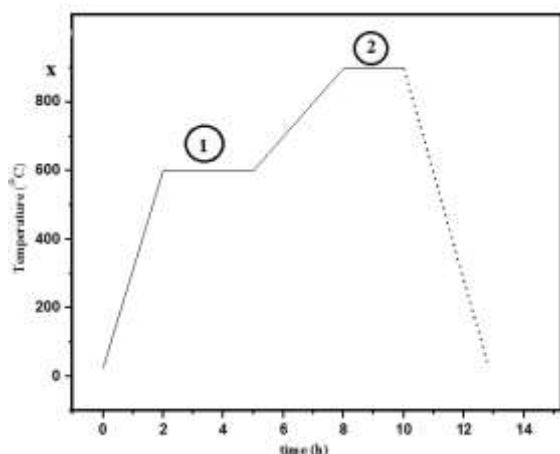
مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، از آلومینیوم نیترات ۹ آبه (Merc (ANN) No.7784-27-2) با فرمول $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و تترااتیل اورتوسیلیکات (Merk No.78-10-4)، با فرمول $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ، به عنوان پیش ماده‌های اصلی آلومینیوم و سیلیس، از آب و اتانول به عنوان حلال و اسید نیتریک (Merk) با نرمالیت ۰/۱، به عنوان کاتالیزت فرآیند هیدرولیز استفاده گردید. بر اساس شکل (۱) و واکنش‌های (۱) و (۲) نسبت مولی (ANN/TEOS) برای دستیابی به نسبت استوکیومتری مولایت $(\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2)$ (۳:۲)، برابر (۱/۵) و برای نسبت غیر استوکیومتری (۲:۱)، برابر (۲/۱۲) و نسبت (۳:۴)، برابر (۰/۷۹) در نظر گرفته شد. به منظور پیشرفت بهینه و مناسب فرآیند، هیدرولیز تئوس، در دمای 75°C و با نسبت-های حجمی $(\text{H}_2\text{O} / \text{TEOS} = 1/6)$ و $(\text{H}_2\text{O}/\text{ANN} = 25/3)$ صورت پذیرفت. بدین صورت که ابتدا آب و اتانول و اسید نیتریک توسط همزن مغناطیسی ترکیب شدند و سپس با افزایش دمای همزن، تئوس به صورت قطره‌قطره برای هیدرولیز بهتر به محلول اضافه شد. آلومینیوم نیترات ۹ آبه با میزان ذکر شده آب توسط همزن مغناطیسی در دمای محیط حل شد. محلول حاصل از حل کردن آلومینیوم نیترات ۹ آبه به صورت قطره‌قطره به محلول به دست آمده از هیدرولیز تئوس اضافه شد. پس از گذشت زمان و خروج مقادیر زیادی از حلال، فرآیند تراکم انجام گردید (شکل ۱).

ژل‌های پیرسازی شده به مدت ۱۷ روز در دما و رطوبت محیط، به ترتیب به مدت ۲۰ ساعت در دمای 70°C و ۴ ساعت در دمای 110°C در آون خشک شدند. عملیات حرارتی دومرحله‌ای ژل‌های خشک شده بر اساس شکل (۲)،

متفاوت منابع آلومینا و سیلیس بر روند تبلور فازی و خواص ترکیبات آلومینوسیلیکات نهایی سنتز شده به روش سل-ژل انجام نگرفته است. نسبت‌های متفاوت بین آلومینا و سیلیس که به کمک پیش ماده‌های حاوی این مواد تأمین می‌گردد علاوه بر آن که می‌تواند دمای تبلور و مورفولوژی مولایت را تحت تأثیر قرار دهد می‌تواند بر خلوص ماده نهایی نیز تأثیرگذار باشد. به عنوان مثال، در تحقیق حاضر انتظار می‌رود ترکیبی از پیش ماده‌ها که دارای مقادیر بیشتر پیش ماده حاوی سیلیس است، در نهایت به صورت پودرهای کامپوزیتی حاوی سیلیس و مولایت متبلور گردد. ویژگی‌های SiO_2 ، نظیر ضریب انبساط حرارتی پایین، نقطه ذوب بالا در حدود 1700°C ، مقاومت بالا در برابر خزش برخی از خواص سیلیس است که در حال حاضر کاربردهای ویژه‌ای را برای این ماده به همراه داشته است. با توجه به خواص ذکر شده در مورد سیلیس و مولایت انتظار می‌رود که پودرهای کامپوزیت مولایت و سیلیس دارای خواص نسبتاً مناسبی در دماهای نسبتاً بالا باشند. همچنین ثابت دی‌الکتریک سیلیس از مولایت کمتر است که در کامپوزیت مولایت-سیلیکا می‌توان به ثابت دی‌الکتریک پایین‌تری رسید [15]. در میان گستره وسیعی از سرامیک‌های اکسیدی، آلومینا دارای خواص ترموفیزیکی بسیار عالی است. در محدوده دمایی ۲۵ الی 600°C درجه سانتی‌گراد، ظرفیت گرمایی آلومینا در حدود $1/19 \text{ J/g.k}$ - $0/77$ است. این در حالی است که ظرفیت گرمایی مولایت و سیلیس به ترتیب $1/13 \text{ J/g.k}$ - $0/44$ و $1/18 \text{ J/g.k}$ - $0/76$ است. هدایت حرارتی آلومینا در درجه حرارت اتاق در حدود $17/5 \text{ w/m.k}$ است که این مقدار از هدایت حرارتی مولایت با مقدار $6/1 \text{ w/m.k}$ و سیلیس با مقدار $1/5 \text{ w/m.k}$ بیشتر است [9, 16].

خواص سایشی بسیار مطلوب آلومینا، نقطه ذوب بالاتر آن در مقایسه با مولایت (در حدود 2096°C درجه سانتی‌گراد) و K_{IC} حدود $3/5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ که بالاتر از چقرمگی شکست مولایت با K_{IC} حدود $2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ است باعث می‌شود کامپوزیت‌های مولایت-آلومینا نیز به علت خواص مکانیکی مناسب و قیمت تمام شده کمتر در مقایسه با بدنه‌های صرفاً

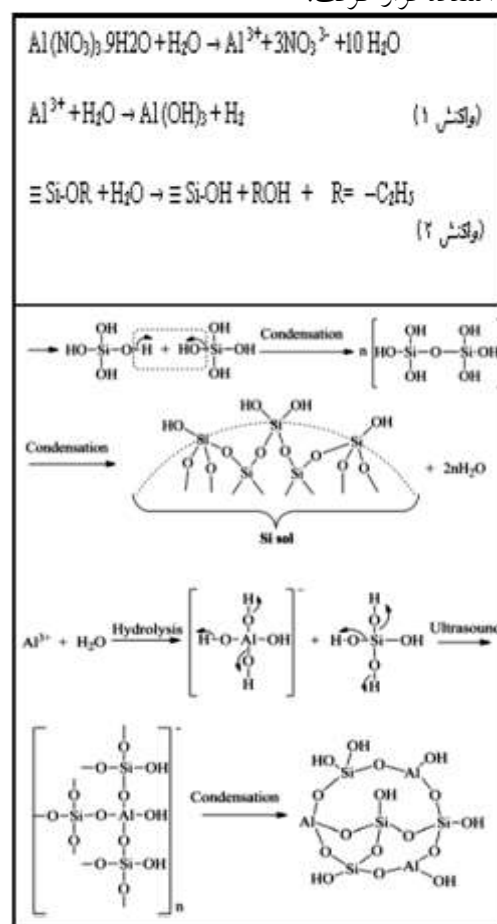


شکل (۲) منحنی عملیات حرارتی دو مرحله‌ای
(x دمای عملیات حرارتی مورد نظر است)

جدول (۱) مشخصات نمونه‌های آلومینوسیلیکاتی

کد نمونه	نسبت	دما (°C)
A1-900	۳:۲	۹۰۰
A2-900	۳:۴	۹۰۰
A3-900	۲:۱	۹۰۰
B1-1100	۳:۲	۱۱۰۰
B2-1100	۳:۴	۱۱۰۰
B3-1100	۲:۱	۱۱۰۰
C1-1250	۳:۲	۱۲۵۰
C2-1250	۳:۴	۱۲۵۰
C3-1250	۲:۱	۱۲۵۰
D1-1350	۳:۲	۱۳۵۰
D2-1350	۳:۴	۱۳۵۰
D3-1350	۲:۱	۱۳۵۰
E1-1500	۳:۲	۱۵۰۰
E2-1500	۳:۴	۱۵۰۰
E3-1500	۲:۱	۱۵۰۰
X1	۳:۲	-
X2	۳:۴	-
X3	۲:۱	-

ابتدا تا دمای 600°C و سپس تا دماهای 900 ، 1100 ، 1250 ، 1350 و 1500°C انجام گرفت. در جدول (۱)، نمونه‌های A-E، نسبت‌های مختلف آلومیناسیلیکات در دماهای عملیات حرارتی ذکر شده و نمونه‌های X1-X3، نمونه‌های آلومیناسیلیکاتی با نسبت‌های ذکر شده، پس از خشک کردن در دمای 110°C ، جهت آزمون FTIR، قبل عملیات حرارتی می‌باشند. برای تعیین فازهای تشکیل شده آنالیز XRD (PW1730 X-ray diffraction with Cu K α radiation) برای آنالیز حرارتی از تست (STA PT1600، DTA/TGA (LINSEIS) به منظور مطالعه پیوندهای شیمیایی، تست طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR WQF-510 FT-IR Spectrometer)، (قبل و بعد از عملیات حرارتی) و برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی فاز مولایت آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM VP 1450 scanning) مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۱) شماتیک واکنش‌های تشکیل ژل آلومیناسیلیکاتی [11,14]

نتایج و بحث

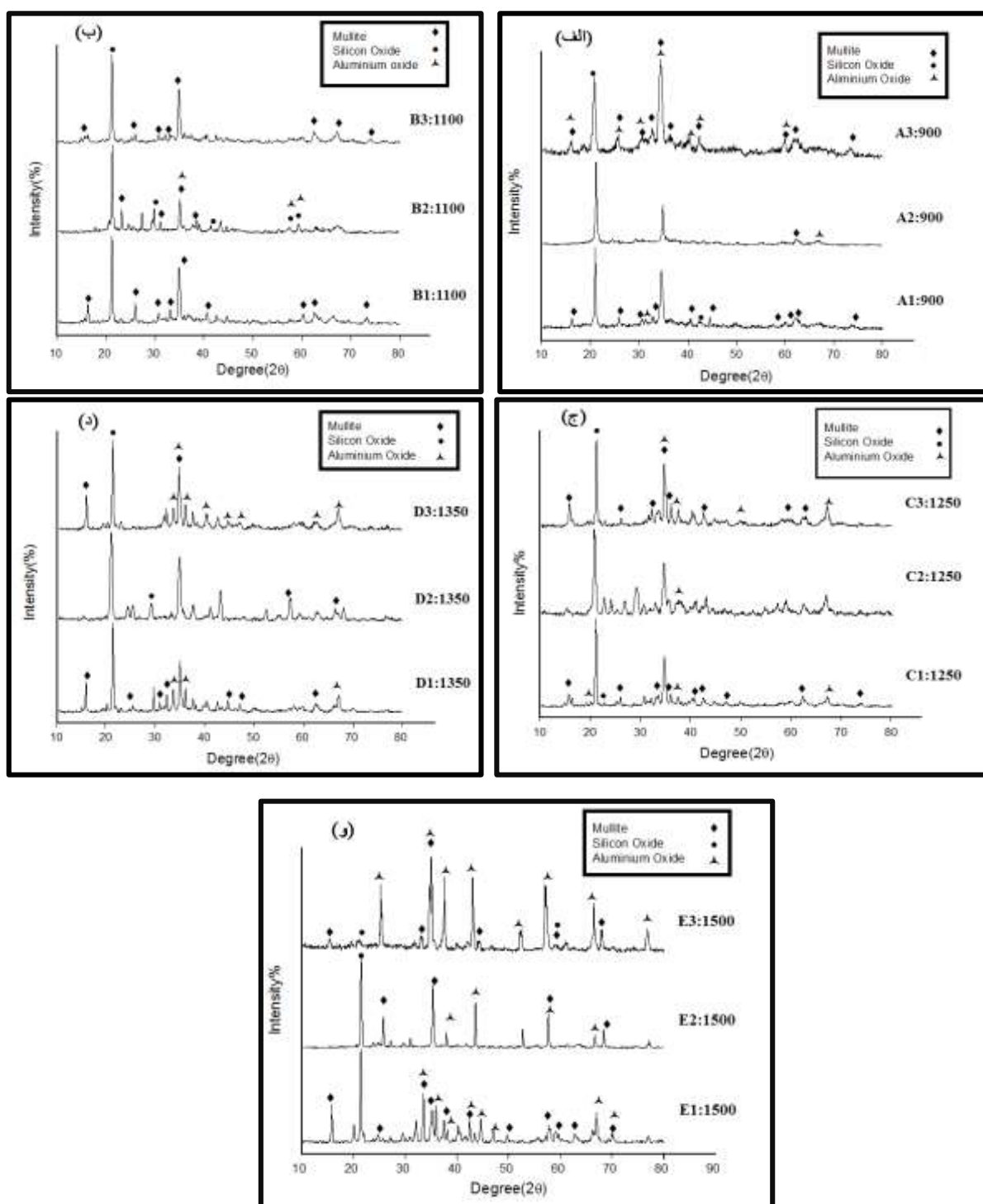
آنالیز XRD

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های جدول (۱) پس از اعمال برنامه عملیات حرارتی ذکر شده، در شکل (۳)، توسط نرم‌افزار Xpert high score plus بررسی شدند. با توجه به تصاویر ارائه شده در شکل (۳-الف)، در دمای 900°C ، در سه نمونه A1-900، A2-900، A3-900 با نسبت‌های ذکر شده، ترکیب کریستوبالیت در زاویه حدود $2\theta = 22^{\circ}$ مشاهده گردید [19]. در این دما در هر سه نمونه، پیک‌هایی از ترکیبات کریستوبالیت، اکسید آلومینیوم و مولایت مشاهده شدند [20]، ولی حضور پیک‌های مولایت و اکسید آلومینیوم در نمونه A2-900، با نسبت (3:4) با شدت کمی ظاهر گردید؛ زیرا در این نمونه، نسبت مقادیر آلومینا به سیلیس کم‌تر است، بنابراین ترکیبات پایه سیلیس بیش‌تر متبلور می‌گردند. در هر سه نمونه در زاویه حدود $2\theta = 34^{\circ}$ می‌توانیم شاهد پیک‌های مولایت و اکسید آلومینیوم باشیم که باهم همپوشانی دارند. ظهور پیک صد مولایت در زاویه $2\theta = 18^{\circ}$ فقط در دو نمونه A1-900 با نسبت (3:2) و A3-900 با نسبت (2:1) مشاهده گردید؛ زیرا در نمونه استوکیومتری، نسبت مناسب تشکیل مولایت و همچنین شرایط مناسب دیگر آزمایش رعایت شده بود و نمونه استوکیومتری در واقع همان نسبت استوکیومتری با مقادیر بیش‌تر آلومینا است (۴:۲)؛ بنابراین، هم مولایت و هم اکسید آلومینا متبلور شده است که بیش‌تر از نمونه A3-900 می‌باشند. در شکل (ب)، با افزایش دما تا 1100°C ، شاهد افزایش تعداد پیک‌های مولایت و اکسید آلومینیوم هستیم؛ زیرا در دمای 900°C ، این ترکیبات شروع به جوانه‌زنی می‌کنند و در دماهای بالاتر رشد می‌کنند و در دماهای خیلی زیاد تجزیه می‌شوند و از بین می‌روند. با افزایش دما تا 1100°C ، علاوه بر حضور فاز کریستوبالیت در زاویه $2\theta = 22^{\circ}$ ، شاهد پیدایش پیک دیگری از فاز SiO_2 در نمونه B2-1100 با نسبت (3:4) هستیم؛ زیرا در این نمونه، مقدار سیلیس بیش‌تر از آلومینا است، بنابراین، ترکیبات پایه سیلیس بیش‌تر متبلور

می‌گردند. در شکل (۳-ج) در دمای 1250°C ، شدت پیک‌های اکسید آلومینیوم، کمی افزایش پیدا کرد. به‌طور کلی پیک‌های مشاهده شده در نمونه‌های C1-1250، C2-1250، C3-1250 با پیک‌های نمونه‌ها در دمای 1100°C تفاوت چندانی نداشتند؛ زیرا دما به اندازه کافی، برای جوانه‌زنی دیگر ترکیبات سخت آلومیناسیلیکاتی، بالا نیست.

در شکل (۳-د) در نمونه‌های D1-1350 و D3-1350 رشد ترکیب شیمیایی مولایت در زاویه $2\theta = 18^{\circ}$ به وقوع پیوست؛ ولی این پیک با شدت کم‌تری در نمونه D2-1350 با نسبت (3:4) مشاهده گردید؛ زیرا در این نمونه، مقدار سیلیس بیش‌تر از آلومینا است و تشکیل ترکیبات حاوی سیلیس، راحت‌تر از ترکیبات با درصد آلومینای بیش‌تر است [21]. با افزایش دما تا 1350°C ، ترکیب اکسید آلومینیوم در نمونه‌های D1-1350 و D3-1350 متبلور شد؛ ولی در نمونه D2-1350، با افزایش دما تغییری ایجاد نشد که این امر نشان می‌دهد ترکیب شیمیایی اولیه و نسبت‌های مورد استفاده در واکنش‌ها، اهمیت بیش‌تری نسبت به برنامه عملیات حرارتی دارند.

با افزایش دما به بیش‌تر از 1350°C ، تبلور ترکیب شیمیایی مولایت در دو نمونه با نسبت (3:2) و (2:1) کاهش یافته و فاز اکسید آلومینیوم تبلور پیدا کرده است؛ زیرا از این دما، تجزیه ترکیبات آلومیناسیلیکاتی نظیر مولایت آغاز می‌گردد ولی افزایش دما میزان واکنش‌های گرمازا نظیر سوختن را نیز افزایش می‌دهد و ترکیبات اکسیدی نظیر اکسید آلومینیم با شدت بیش‌تری، متبلور می‌گردند [20,21]. در شکل (۳-و) در 1500°C در نمونه E3-1500، ترکیب کریستوبالیت در زاویه $2\theta = 22^{\circ}$ تقریباً از بین رفته و همچنین شدت پیک صد مولایت که در زاویه $2\theta = 18^{\circ}$ در دمای 1350°C رشد چشمگیری داشت، کاهش یافته و به جای آن شاهد رشد چشمگیر ترکیب اکسید آلومینیوم با شدت پیک‌های زیاد هستیم.



شکل (۳) نتایج XRD نمونه‌های آلومیناسیلیکاتی با ترکیبات استوکیومتری مولایت و غیر استوکیومتری، عملیات حرارتی شده در دماهای: (الف) ۹۰۰°C، (ب) ۱۱۰۰°C، (ج) ۱۲۵۰°C، (د) ۱۳۵۰°C و (و) ۱۵۰۰°C

آنالیز حرارتی DTA/TGA

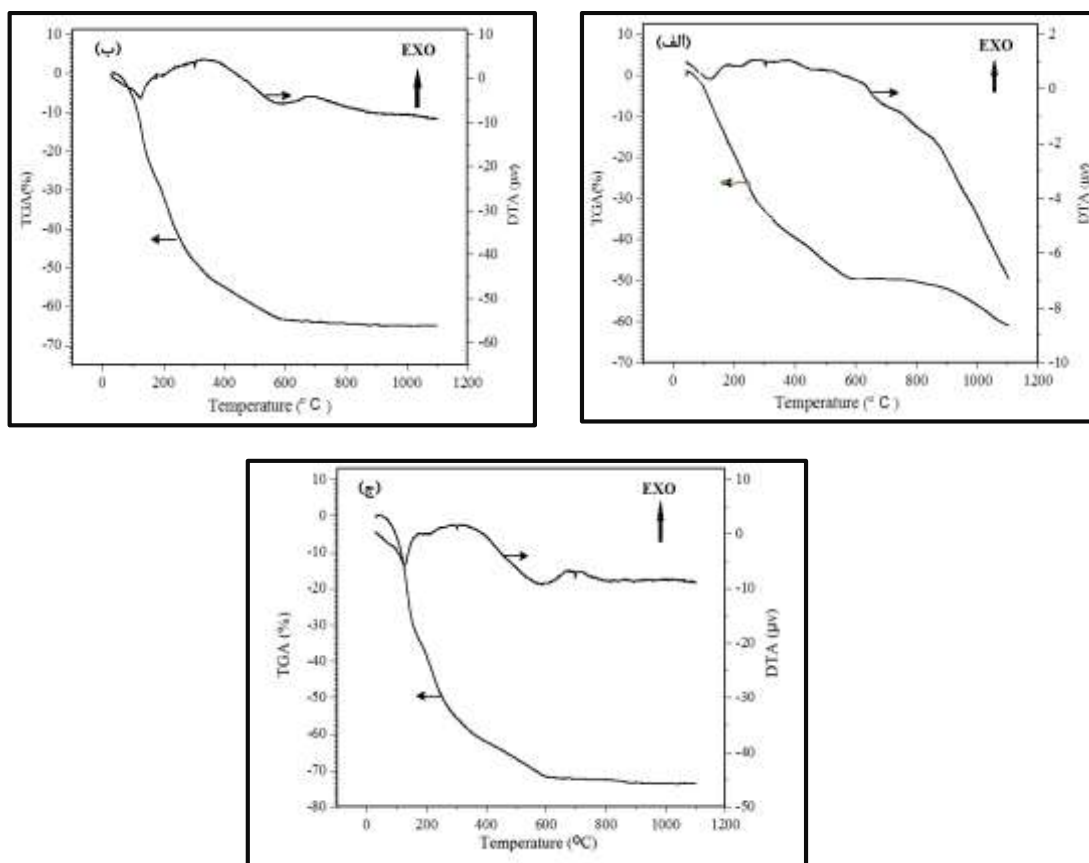
سنجی (TGA) و تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) بررسی شد.

به منظور انجام تست‌های مورد نظر، نمونه‌ها با سرعت

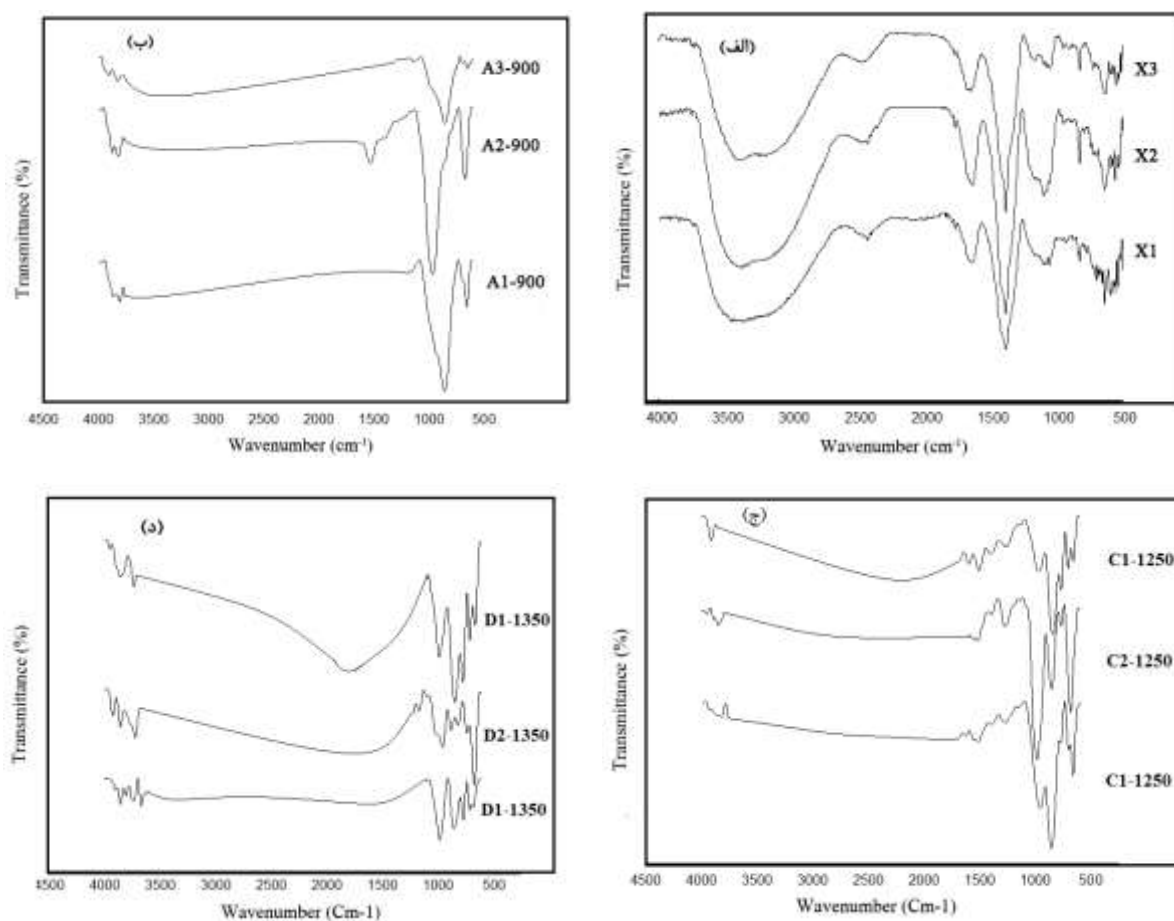
رفتار حرارتی نمونه‌های سنتز شده توسط دو تست گرماوزن

افتاده باشد. این مسئله می‌تواند منجر به کاهش وزن بیش‌تر در این نمونه گردد. بیش‌ترین کاهش وزن مربوط به محدوده دمایی $50-650^{\circ}\text{C}$ بوده است و بعد از دمای 650°C ، شیب منحنی تقریباً به صفر میل کرده است. در منحنی‌های DTA تمامی نمونه‌ها، سه پیک گرماگیر ضعیف در حدود 125 ، 300 و 575°C مشاهده می‌گردد که پیک مشخص شده در دمای 125 و 300°C را می‌توان به خروج آب و رطوبت و پیوندهای گروه‌های آلی و نیترا ته در نمونه‌ها نسبت داد [3,4,13]. پیک در نزدیکی دمای 575°C نیز می‌تواند به علت تشکیل فاز γ Alumina یا Alumina - Spinel باشد [22]. با توجه به عدم تغییر و ثابت شدن منحنی TGA بعد از دمای 600°C ، تغییرات مشاهده شده بعد از این دما در منحنی DTA، مربوط به واکنش‌های استحاله و تبدیل فاز بین مواد مصرفی است.

گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای اتاق تا دمای 1100°C عملیات حرارتی شدند (نام‌گذاری نمونه‌ها مانند نمونه‌های عملیات حرارتی شده در جدول (۱)، در دمای 1100°C و به صورت منحنی‌های به دست آمده از نتایج TGA، در شکل (۴)، کاهش وزن 70% ، 66% ، 75% به ترتیب در نمونه‌های B2-1100، B1-1100 و B3-1100 نشان داده شده است که ناشی از خروج آب و ترکیبات حلال از نمونه است [3,4,13]. علت کاهش وزن بیشتر در نمونه B3 در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌تواند ناشی از مقادیر بالاتر آلومینیوم نیترا ت ۹ آب در این نمونه و در نتیجه مقادیر بیشتر آب ساختاری در این نمونه باشد. علاوه بر این در اثر غلظت بالاتر مواد اولیه در این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها این امکان وجود دارد که ویسکوزیته بالاتر نمونه‌ها در حالت محلول و یا ژل، باعث شده است که آب بیش‌تری در ساختار متخلخل این نمونه در حالت ژل به دام



شکل (۴) نتایج TGA / DTA نمونه‌های آلومینا سیلیکاتی، (الف) B1-1100 با نسبت (۳:۲)، (ب) B2-1100 با نسبت (۳:۴) و (ج) B3-1100 با نسبت (۲:۱)، حرارت داده شده تا دمای 1100°C با نرخ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$



شکل (۵) نتایج FTIR نمونه‌های آلومیناسیلیکاتی با ترکیبات استوکیومتری مولایت و غیر استوکیومتری عملیات حرارتی شده در دماهای: الف) ژل خشک‌شده، ب) ۹۰۰°C، ج) ۱۲۵۰°C، د) ۱۳۵۰°C

جدول (۲) FTIR، تعیین پیوندهای شیمیایی از مواد اولیه تشکیل‌دهنده مولایت در دماهای متفاوت [۴، ۱۹، ۲۰، ۲۲]

Dried Gel (Cm^{-1})	900°C (Cm^{-1})	1250 °C (Cm^{-1})	1350°C (Cm^{-1})	Bonding	Stretching or Bending
496				Si-O-Si of SiO_4	
500-680	660	660 & 680		Al-O of AlO_6	St
765			710 & 785	Al-O-Al of AlO_4	St
824				Si-OH	St
			850	Al-O-Al of AlO_4	
	870 & 970	859 & 957	980	Si-O-Si or Si-O-Al	St
1090				Si-OH	St
1384				Si-c	
1642				O-H of H_2O	Be
2426				N-O of NO_3	
3370				O-H of H_2O	St

نتایج FTIR

نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های جدول (۱)، در شکل (۵) نشان داده شده است. آنالیز FTIR بر روی نمونه‌های عملیات حرارتی نشده و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در طول موج بین $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. طیف‌های ظاهر شده در شکل (۵-الف) مربوط به سه نمونه ژل خشک شده، قبل از عملیات حرارتی با نسبت‌های ذکر شده در جدول (۱) است؛ همچنین پیوندهای تشکیل شده به‌طور خلاصه در جدول (۲) آورده شده است. در هر سه نمونه $X1$ ، $X2$ ، $X3$ ، طیف قوی H_2O در طول موج 3370 cm^{-1} به‌صورت کششی و پیوند O-H در 1642 cm^{-1} به‌صورت خمشی هستیم [4,14,22]. ظهور این پیوندها ناشی از حضور آب در مواد اولیه برای حل کردن آلومینیوم نیترات و هیدرولیز تنوس است که در حین ژلیزاسیون با توجه به واکنش‌های شکل (۱)، در ساختار به دام افتاده است. باندهای ظاهر شده در 2426 cm^{-1} مربوط به پیوندهای نیترا ته است که به دلیل استفاده از آلومینیوم نیترات و اسید نیتریک در حین خشک کردن در نمونه باقی مانده‌اند و در دماهای بالاتر، حین عملیات حرارتی از بین خواهند رفت [23]. پیوندها با پایه Si و Al ، پیوندهای قوی کووالانسی هستند که در طول موج‌های کوتاه‌تر، خود را نمایان می‌سازند. بدین‌صورت که می‌توان پیوند Si-O را در طیف 460 cm^{-1} ، پیوند Si-OH را در دو طول موج 1384 cm^{-1} و 10901 و به‌صورت Si-C در طول موج 1384 cm^{-1} شاهد باشیم که به دلیل آمورف بودن، پیک‌هایی پهن به وجود آورده‌اند. باندهای مربوط به پیوندهای Al-O در 132 cm^{-1} ، قرار گرفته‌اند. با تغییر نسبت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ، تغییر زیادی در طیف‌ها مشاهده نشده است. تنها تفاوت قابل توجه افزایش شدت باند مربوط به پیوند Si-O در 1093 cm^{-1} در نمونه $X2$ با نسبت (۳:۴) است. با انجام عملیات حرارتی و افزایش دما، در تمامی نمونه‌ها، شاهد حذف باندهای مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های آلی هستیم که به ترتیب در طول موج‌های 3370 ، 1643 ، 2426 و 1384 cm^{-1} قرار دارند. علاوه بر حذف موارد ذکر شده، با افزایش دما تا 900°C ، شاهد کاهش شدت برخی پیوندهای جدید هستیم. با افزایش دما و تشکیل پیوندهای قوی‌تر کووالانسی، طیف‌هایی در طول موج‌های کوتاه‌تر ظاهر شدند. در نمونه‌های A1-900 ،

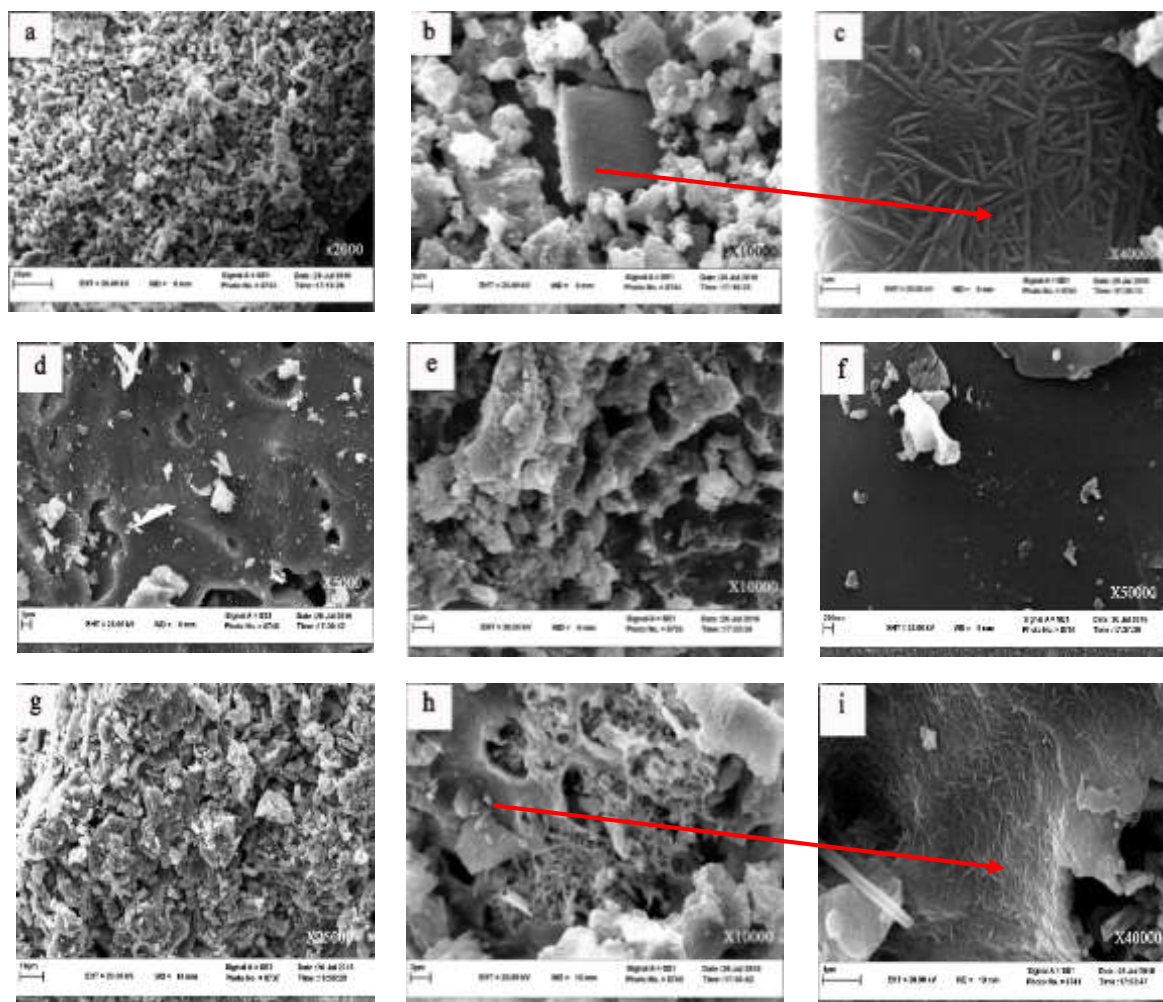
A2-900 ، A3-900 عملیات حرارتی شده در دمای 900°C ، در هر نمونه دو پیک قوی و برجسته دیده شد که یکی از آن‌ها مربوط به از بین رفتن باندهای آلی متصل به Si و ظهور پیوند به‌صورت Si-O-Si است که خود را در محدوده طول موج $871-971 \text{ cm}^{-1}$ نشان داده است. همچنین پیک دوم مربوط به پیوند Al-O-Al در طول موج 659 cm^{-1} است. با افزایش بیشتر دما افزایش ظهور پیک‌ها در طول موج‌های پایین‌تر و شاخه‌ای شدن آن‌ها در شکل مشاهده می‌شود. در دمای 1250°C با شکل‌گیری ترکیب مولایت، پیوندهای Si-O-Si و O-Si ظاهر شده در دمای 900°C در دو نمونه C1-1250 و C3-1250 ضعیف شده و در همسایگی آن در طول موج 859 cm^{-1} پیک‌های قوی Si-O-Al نمایان شده است. این پیک در نمونه با نسبت غیر استوکیومتری C2:1250 نیز ظاهر شده است، ولی به دلیل درصد $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بیشتر، پیک Si-O-Si نسبت به پیک Si-O-Al قوی‌تر می‌باشند. پیک ظاهر شده در طول موج 661 cm^{-1} مربوط به پیوند Al-O-Al است. در دمای 1350°C ، پیک‌های شناسایی شده در نمونه‌های D1-1350 ، D2-1350 و D3-1350 ، در طول موج 970 cm^{-1} را می‌توان به دو پیوند Si-O-Si و Si-O-Al و پیک‌های مشخص شده در طول موج‌های 768 و 710 cm^{-1} را به پیوند Al-O-Al و 852 cm^{-1} را به Si-O-Si نسبت داد [22].

نتایج SEM

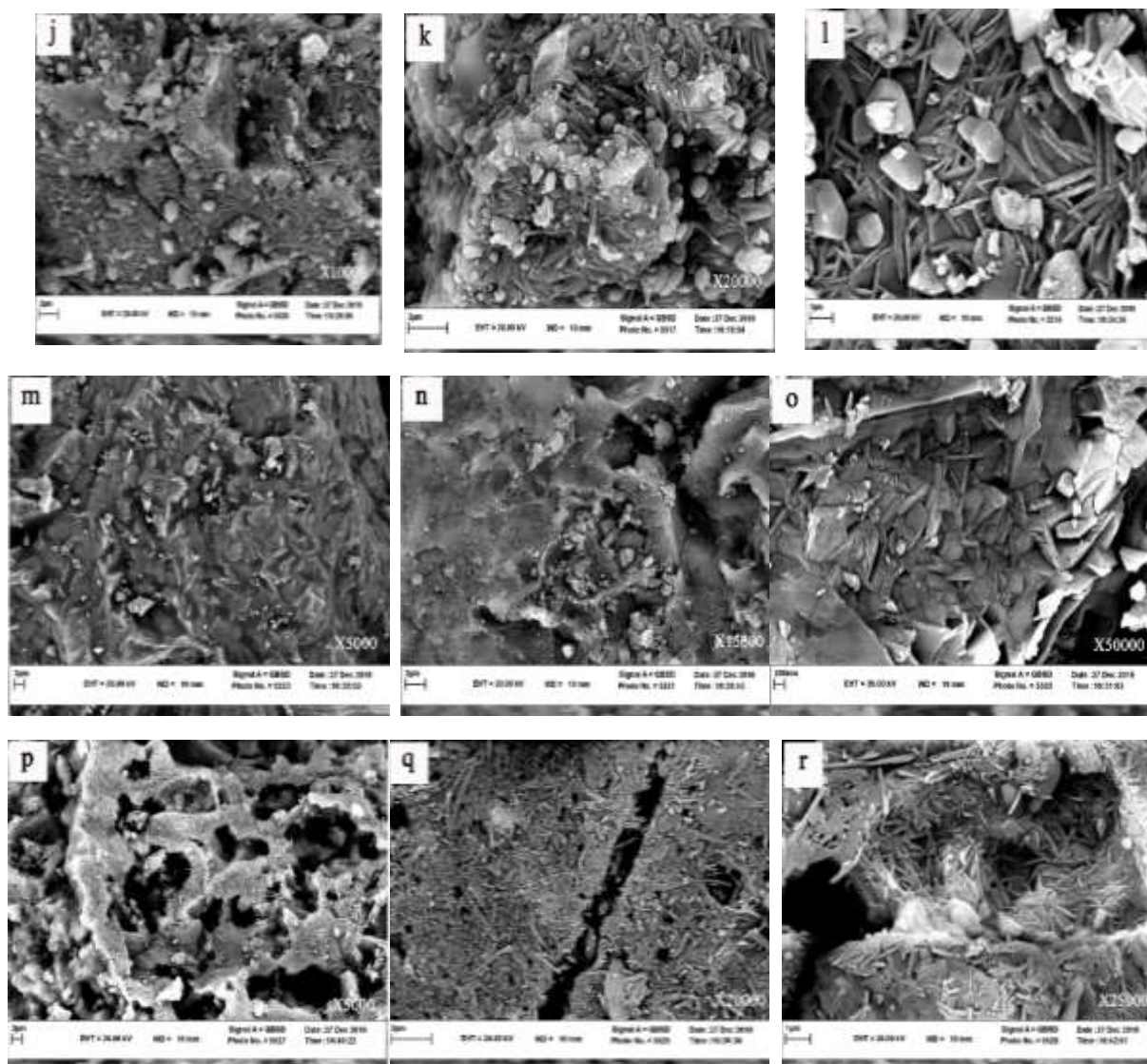
شکل (۶)، تشکیل ترکیب شیمیایی مولایت را در نسبت‌های متفاوت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ نشان می‌دهد. در نمونه B1-1100 و نمونه B3-1100 در تصاویر (۶-a,b,c,g,h,i) شاهد شکل‌گیری ترکیبات مولایت هستیم که خود را به‌صورت سوزن‌های بسیار ظریف در دمای 1100°C در بزرگ‌نمایی $4000\times$ برابر نشان می‌دهند [24]. ریزساختار مشاهده شده در نمونه B3-1100 نسبت به نمونه B1-1100 ظریف‌تر است؛ زیرا ترکیب استوکیومتری مولایت در این نمونه رعایت شده است و نمونه مقدار اضافی سیلیس یا آلومینا برای تشکیل ترکیباتی با اشکال دیگر ندارد. در نمونه B2-1100 در تصاویر (۶-d,e,f)، شکل ساختار به‌صورت ناهمگون و کلوخه‌ای است و ترکیبات سوزنی اندک می‌باشند که به دلیل سیلیس بیش‌تر این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر است. شکل (۷)،

به نسبت به دو نمونه قبلی هستیم؛ زیرا این نمونه با داشتن مقادیر سیلیس بیش‌تر، حتی در دماهای بالا نیز تمایل به تشکیل ترکیبات کروی و کلوخه‌ای دارد. تصویر (۸)، نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای $1500^\circ C$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج XRD نیز نشان می‌دهند، در دمای $1500^\circ C$ تقریباً تمامی ساختار از ترکیبات کلوخه‌ای و ناهمگون اکسید آلومینیوم تشکیل شده است و ترکیبات سوزنی مولایت به دلیل تجزیه آن‌ها در دماهای بالا مشاهده نمی‌گردد.

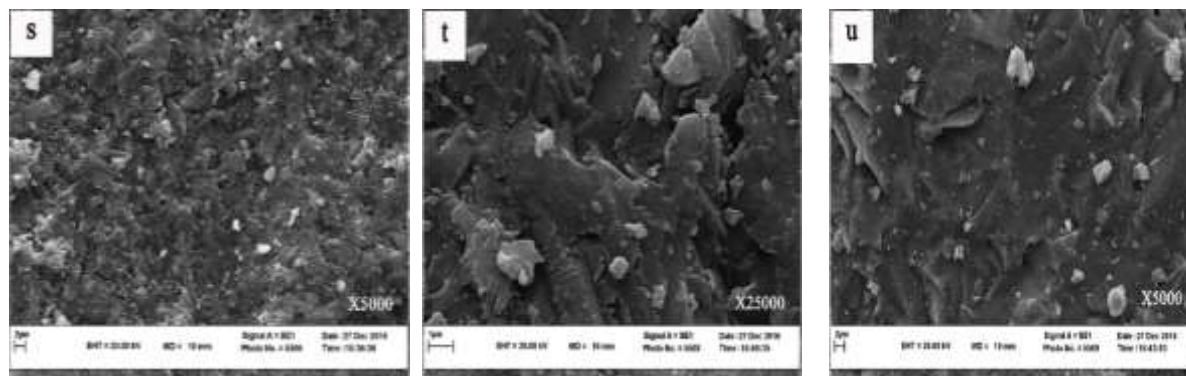
مربوط به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای $1350^\circ C$ است. با افزایش دما تا $1350^\circ C$ ، ما می‌توانیم در تمامی نمونه‌های D3-1350، D2-1350، D1-1350 در شکل‌های (j-r-v) شاهد تبلور ترکیبات سوزنی مولایت و اشکال ناهمگون اکسید آلومینیوم و مورفولوژی کروی کریستوبالیت باشیم که در دو نمونه D3-1350، D1-1350 سوزن‌های مولایت تشکیل‌شده در نمونه‌ها در دمای $1100^\circ C$ ، رشد کرده و تبدیل به مورفولوژی میله‌ای شکل شده‌اند. در نمونه D2-1350، تصویر (o-v) شاهد تبلور کم‌تر ترکیب مولایت



شکل (۶) نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای $1100^\circ C$. تصاویر a، b مربوط به نمونه B1-1100 با نسبت (۳:۲)، تصاویر d، e، f مربوط به نمونه B2-1100 با نسبت (۳:۴)، تصاویر g، h، i مربوط به نمونه B3-1100 با نسبت (۲:۱) می‌باشند.



شکل (۷) نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 1350°C ، تصاویر j، k، l مربوط به نمونه D1-1350 با نسبت (۳:۲)، تصاویر m، n، o مربوط به نمونه D2-1350 با نسبت (۳:۱)، تصاویر p، q، r مربوط به نمونه D3-1350 با نسبت (۳:۱)





شکل (۸) نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای $1500^{\circ}C$ ، تصاویر s، مربوط به نمونه E1-1500 با نسبت (۳:۲)، تصاویر u، v مربوط به نمونه E2-1500 با نسبت (۳:۴)، تصاویر w، x مربوط به نمونه E3-1500 با نسبت (۲:۱)

نتیجه‌گیری

این مطالعه در مورد تأثیر نسبت‌های متفاوت Al_2O_3/SiO_2 و دماهای متفاوت عملیات حرارتی بر روی تبلور ترکیب مولایت با استفاده از مواد اولیه آلومینیوم نیترا ۹ آب و تترا-اورتوسیلیکات انجام شد که نتایج به‌دست‌آمده از چهار تست XRD، DTA/TGA، FTIR و SEM به شرح زیر است:

۱. به‌طورکلی در نتایج حاصل از تست XRD در تمامی نمونه‌ها، پیک قوی ترکیب کریستوبالیت مشاهده شد. در دمای $900^{\circ}C$ جوانه‌های ناچیزی از ترکیب مولایت در دو نمونه آلومیناسیلیکاتی با دو نسبت (۳:۲) و (۲:۱) شکل گرفته است که می‌توان آن‌ها را نادیده گرفت. پیک صد مولایت با شدت بسیار کم نیز در این دو نمونه مشاهده گردید. با افزایش دما تا $1100^{\circ}C$ شاهد تبلور ترکیبات جدید مولایت و اکسید آلومینیوم هستیم. با افزایش دما تا $1500^{\circ}C$ شاهد تبلور بیش‌تری از ترکیب اکسید آلومینیوم هستیم و افزایش دما روی تبلور ترکیب مولایت در نمونه (۳:۴) تأثیر بیش‌تری داشته است. در دمای $1500^{\circ}C$ در نمونه (۲:۱) پیک صد مولایت و ترکیب کریستوبالیت از بین رفته و در زوایای دیگر پیک‌های با شدت زیاد اکسید آلومینیوم و پیک‌های ضعیف مولایت مشاهده شد. به‌طورکلی در نمونه‌های با درصد آلومینای بیش‌تر، ترکیب مولایت بیش‌تری متبلور شده است و تأثیر بیش‌تری در تبلور این ترکیب از خود نشان داده‌اند.

۲. اطلاعات به‌دست‌آمده از منحنی‌های DTA/TGA حاکی

از آن است که بیش‌ترین تغییرات در هر دو منحنی مربوط به دمای قبل از $650^{\circ}C$ است که ناشی از خروج آب، رطوبت، گروه‌های نیترا ۹ و آلی در دو دمای $125^{\circ}C$ و $300^{\circ}C$ و تشکیل ترکیبات γ Alumina یا Alumina-spinel در دمای $575^{\circ}C$ است.

۳. تست FTIR بر روی نمونه‌های عملیات حرارتی نشده و عملیات حرارتی شده در سه دمای $900^{\circ}C$ ، $1250^{\circ}C$ و $1350^{\circ}C$ انجام شد. در سه نمونه عملیات حرارتی نشده، پیوندهای آبی، گروه نیترا ۹ و آلی به ترتیب در طول موج‌های 3370 ، 1643 ، 2426 و 1384 cm^{-1} حضور دارند. با افزایش دما و تشکیل فاز مولایت پیک‌های ذکرشده از بین رفته و همچنین پیک‌های مربوط به پیوندهای Si-OH و Si-C و Al-O خود را به‌صورت پیک‌های جدید در طول موج‌های کوتاه‌تر به‌صورت Si-O-Si و Si-O-Al نشان داده‌اند.

۴. بررسی‌های تست SEM بر روی نمونه‌ها در سه دمای 1100 ، $1350^{\circ}C$ و $1500^{\circ}C$ حاکی از تشکیل ترکیب مولایت در دو نمونه B1-1100، با نسبت استوکیومتری و B3-1100، با نسبت (۲:۱) عملیات حرارتی شده در دمای $1100^{\circ}C$ است. در دمای $1350^{\circ}C$ ، تقریباً در تمامی نمونه‌ها ترکیب شیمیایی مولایت مشاهده شد. در دمای $1500^{\circ}C$ ، ترکیبات ناهمگون و کلوخه‌ای ترکیبات اکسید آلومینیوم متبلور گردیدند.

۵. به‌طورکلی در این مطالعه، با توجه به نتایج، بیش‌ترین در

صد مولایت را در دمای 1350°C در سه نسبت ذکر شده ۶. وجود در صد بیش تر آلومینا در نمونه‌ها در دست‌یابی به شاهد هستیم ترکیب مولایت کمک می‌کند.

مراجع

1. David J. Duval, Subhash H. Risbud, and James F. Shackelford, "Ceramics and Glass Materials Structure, Properties and Processing Shakelford," Xll, 202 p, Spriner (2008).
۲. عباد زاده، ت، انیسی، ب، ذریه سیدی، م. و انیسی، ن، "مولایت و سرامیک های مولایتی"، انتشارات کاوش پرداز، (۱۳۸۷).
۳. صدقی، الف. و رودشتی، ش، " سنتز پودر مولایت به روش ژل احتراقی با استفاده از Silica fume و بررسی شرایط ساخت بر خواص آن"، نهمین کنگره سرامیک ایران، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) قزوین، ۲۵ و ۲۶ اردیبهشت (۱۳۹۲).
4. Jing, L., Tianbo,Zh., Fengyan, L., Baoning,Z., Zexue, D., Jianli, Z., " A comparative study on the synthesis mechanism and microstructural development of hierarchical porous mullite monoliths obtained by the sol-gel process with three different silicon sources", *Ceramics International*, Vol. 42, No.1, pp. 4806-4818, (2016).
5. Vilko, M., Emilija, T., Jasminka, P., Stanislav, K., Jörg, S.ch., "Crystallization pathway of sol-gel derived zinc-doped mulliteprecursors", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 36, No.3, pp. 1285-1292, (2016).
۶. رجایی، ح، مباشرپور، الف، فرویزی، م. و ذاکری، م، " سنتز نانو مولایت با استفاده از نیترات آلومینیم و تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) به روش سل - ژل"، دومین همایش ملی و کارگاههای تخصصی علوم و فناوری نانو، دانشگاه خوارزمی، (۱۳۹۴).
7. Ilic S, Zec S, Miljkovic M, Poleti D, Pošarac Markovic M, Janckovic Dj, Matrovic B, "Sol-gel synthesis and characterization of iron doped mullite", *Jornal of Alloys and Compounds*, Vol. 612, no. 2, pp. 259-264, (2014).
8. Esther Ruiz de Sola , Francisco Javier Serrano , Estefania Delgado-Pinar ,Maria Mercedes Reventos, Ana Isabel Pardo, Marek Andrzej Kojdecki , Jose Maria Amigo , Javier Alarcon, "Solubility and micro structural development of TiO_2 -containing $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ and $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ mullites obtained from single-phase gels", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, No. 1, pp. 2647-2654, (2007).
۹. نادر مددی شیشوان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، (۱۳۹۱).
۱۰. منافی، ص، جعفریان، م. و میرزاامینی، ک، " بررسی مورفولوژیکی مولایت سنتز شده به روش سیتترینگ واکنشی"، اولین همایش ملی نانو مواد و نانو تکنولوژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، ۱۰ و ۱۱ اسفند ماه، (۱۳۹۰).
11. Milea CA, Bogatu C, Duta A, "The Influence of parameters in silica sol-gel process", *Engineering Sciences*, Vol. 4 (53) No. 1, pp. 311-318, (2011).
12. Yi Wang, Haitao Liu, Haifeng Chengn, Jun Wang, "Densification behavior and microstructure of mullite obtained from diphasic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gels", *Ceramics International*, Vol. 40, No. 2, pp. 12789-12796, (2014).
13. Feng He, William T. Petuskey, "Low temperature mullite crystallization in Al- and Si-alkoxide derived homogeneous gels", *Materials Letters Vol. 63*, No. 1, pp. 2631-2634, (2009).
14. Tingjie Ch, Min N, Xiaodong W, Wei W, Jinghong L, "Synthesis and characterization of poly-aluminum silicate sulphate for ultra-low density fiberboard", *Royal Society of Chemistry*, Vol. 40, No. 2, pp. 93193-

- 93198, (2015).
15. Yeh, C. L., and W. C. Kao. "Effects of TiO_2 , B_2O_3 , and SiO_2 on formation of TiB_2 /mullite composites by thermite-based combustion synthesis." *Ceramics International*, Vol. 41, No. 1, pp 4558-4563, (2015).
16. Serra, M. F., et al. "Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure", *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 4, No. 4, pp 61-67, (2016).
17. Thamaraiselvi, T.V., Rajeswari, S., "Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review ", *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol 18 (1), No. 3, pp 9-17, (2004).
18. Zhang, Chenyang, et al. "The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation." *Ceramics International*, Vol. 43, No. 1, pp 1466-1471, (2017).
19. Simon, "Doping and calcination effect on nanostructured aluminosilicates processed by sol-gel route." *The European Physical Journal-Applied Physics* Vol. 55, No. 3, pp 524-531, (2011).
20. Jurado, Lucia Téllez, Rosa María Arévalo Hernández, "Sol-Gel Synthesis of Mullite Starting from Different Inorganic Precursors." *Journal of Powder Technology*, Vol. 2013, No. 1, pp 1-8, (2013).
21. Nampi, Padmaja , "Aluminosilicates with varying alumina-silica ratios: synthesis via a hybrid sol-gel route and structural characterisation", *Dalton Transactions*, Vol. 39, No. 21, pp 5101-5107, (2010).
22. Padmaja P, Anilkumar G.M, Mukundan P, Aruldas G, " Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared Spectroscopy", *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 3, No. 1 , pp 693-698, (2001).
23. Yuan, "Sol-gel auto-combustion synthesis of hydroxyapatite nanotubes array in porous alumina template." *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, No. 1, pp 275-280, (2008).
24. Cividanes, Luciana S., "Review of mullite synthesis routes by sol-gel method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 55 , No. 1, pp 111-125, (2010).

ارزیابی حرارت ورودی بر تحولات ریزساختاری و خواص مکانیکی اتصال آلیاژ آلومینیم 7020-T6 در جوشکاری TIG★

محمد علیپور بهزادی^(۱) خلیل رنجبر^(۲) رضا دهملائی^(۳)

چکیده

در این پژوهش از فرایند جوشکاری TIG با جریان پالسی و ثابت برای اتصال آلیاژ آلومینیم 7020-T6 استفاده شد. تأثیر شلالت جریان (حرارت ورودی) بر ریزساختار و خواص مکانیکی نمونه‌های جوشکاری شده و همچنین تغییرات پهنای منطقه متأثر از حرارت، مورد بررسی قرار گرفت. به وسیله کاشتن ترموکوپل در ناحیه اتصال تغییرات دمایی اندازه‌گیری و مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های ریزساختاری توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی انجام گردید. به منظور بررسی دمای تشکیل رسوبات، آنالیز گرما سنجی افتراقی (DSC) انجام گردید. همچنین آزمون میکرو سختی و کشش جهت ارزیابی خواص مکانیکی به عمل آمد. بررسی‌ها نشان داد در جوشکاری TIG پالسی نسبت به TIG معمولی کاهش فراوانی در اندازه دانه ناحیه جوش صورت گرفته، ولی با افزایش حرارت ورودی اندازه دانه این ناحیه و پهنای منطقه متأثر از حرارت نیز افزایش نسبی یافته است. نتایج نشان داد که بر خلاف نتایج مطالعات پیشین در آلیاژهای رسوب سخت شونده، استحکام در ناحیه جوش نسبت به فلز زمینه افزایش قابل توجهی یافته است. بهبود نسبی خواص مکانیکی در ناحیه جوش علیرغم افزایش حرارت ورودی و افزایش نسبی اندازه دانه‌ها، به دلیل انیل انحلالی و رسوب مجدد ذرات رسوبی استحکام بخش در حین سرد کردن از دمای اتصال ارزیابی گردید.

واژه‌های کلیدی آلیاژ آلومینیم 7020-T6، جوشکاری TIG، حرارت ورودی، جریان پالسی، خواص مکانیکی.

Effect of Heat Input on Microstructure and Mechanical Properties of A7020-T6 Alloy Joined by TIG Welding

M. Alipour Behzadi

Kh. Ranjbar

R. Dehmolaie

Abstract

In this study butt joining of 7020-T6 alloy was performed using tungsten inert gas (TIG) welding with continuous (constant) and pulsed current. Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of the joints was investigated. Microstructural examinations were conducted using optical and scanning electron microscopy. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to identify the precipitates phase evolution. Temperature at the welding region was recorded by inserting thermocouples. Hardness and tensile strength of the joints was evaluated. Results showed that current pulsing leads to relatively finer grain size in weld metal compare to the one welded by constant current. In either cases of constant and pulsed current, the grain size and the width of heat affected zone increased with increasing heat input. Unlike earlier studies in precipitation hardening aluminum alloys, strength of the weld metal were increased as compare to base metal in T6 condition. The enhancement in mechanical properties of weld metal was attributed to the solution annealing and re-formation of strengthening precipitates on cooling from welding temperature.

Keywords A7020-T6 Alloy, TIG Welding, Heat Input, Heat Affected Zone, Pulsed Current, Mechanical Properties,

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۶/۵ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۷/۱۲/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، کارشناس ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

Email: Alipourmohamad@yahoo.com

(۲) استاد، مهندسی مواد و متالورژی، گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

(۳) استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

مقدمه

آلیاژ آلومینیم ۷۰۲۰ از جمله آلیاژهای استحکام متوسط و پرمصرف در صنایع هوافضا و کشتی سازی است که جز آلیاژهای جوش پذیر گروه ۷۰۰۰ محسوب می شود. این آلیاژ جز آلیاژهای عملیات حرارتی پذیر بوده که استحکام خود را از طریق تشکیل رسوبات طی عملیات حرارتی رسوب سختی به دست می آورد؛ اما در حین جوشکاری، با توجه به سیکل عملیات حرارتی که آلیاژ تجربه می کند، این رسوبات دچار دگرگونی از قبیل حل شدن، درشت شدن و یا تشکیل مجدد می گردد. این امر می تواند خواص مکانیکی از قبیل استحکام و سختی ناحیه اتصال را تحت تأثیر قرار دهد. برخلاف آلیاژهای غیرقابل عملیات حرارتی آلومینیم که استحکام خود را مدیون اندازه دانه هستند، در این گونه آلیاژها، رسوبات تعیین کننده هستند [۱]. در جوشکاری ذوبی این آلیاژها به خاطر حرارت ورودی بالا اغلب رسوبات قبلی حل شده و درشت شدن دانه ها در ناحیه جوش به وفور دیده می شود. به همین خاطر معمولاً سختی و استحکام ناحیه جوش این آلیاژها نسبت به فلز زمینه پیرسازی شده و یا کار شده کاهش میابد. کاهش اندازه دانه در ناحیه جوش و ناحیه متأثر از حرارت می تواند از ترک خوردگی انجمادی جوش کاسته و خواص مکانیکی را نیز بهبود بخشد. در همین خصوص تأثیر افزودن مواد جوانه زا از جمله تیتانیم و بور (از طریق پرکننده) در ناحیه جوش ذوبی آلیاژ 7020 مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج حاصل نشان داده که در نتیجه ریز شدن دانه های ناحیه جوش، نه تنها ترک خوردگی انجمادی کاهش یافته بلکه استحکام کششی آلیاژ نیز بهبود می یابد [2]. بررسی ها نشان می دهد که با استفاده از جوشکاری TIG پالسی به جای TIG با جریان ثابت هم می توان از درشت شدن دانه فلز جوش و منطقه متأثر از حرارت جلوگیری نمود. به نحوی که استفاده مناسب از متغیرهای پالس باعث کاهش پهنای HAZ و جلوگیری از درشت شدن و در نتیجه پیر شدن بیش از حد ساختار موجود در ناحیه HAZ خواهد شد [3]. در یک کار

تحقیقی تأثیر جریان پالسی بر خواص مکانیکی آلیاژ 7075 با روش جوشکاری GTAW مورد بررسی گرفت و نتایج تحقیق نشان داد که استفاده از جریان پالسی تأثیر به سزایی در کاهش اندازه دانه ناحیه جوش و بهبود استحکام ناحیه جوش دارد [4]. تأثیر هم زمان لرزش مغناطیسی و جریان پالسی بر روی ریز شدن دانه در ناحیه جوش ذوبی آلیاژ 2219-T87 نشان داد که اعمال این دو روش تأثیر به سزایی در ریز شدن دانه ها در ناحیه جوش دارد [5]. ریز شدن دانه در ناحیه جوش و رفتار خستگی آلیاژ 7075 آلومینیم نورد شده نشان داد که استفاده از جریان پالسی علاوه بر ریز کردن دانه ها در ناحیه جوش، موجب بهبود مقاومت خستگی به میزان ۲۰ تا ۲۵ درصد می گردد [6]. در یک تحقیق دیگر نرم شدن ناحیه متأثر از حرارت در جوشکاری آلیاژ 7005 با استفاده از جریان پالسی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج دمای ۲۰۰ و ۳۸۰ درجه را به ترتیب برای نرم شدن ناحیه متأثر از حرارت و حل شدن رسوبات تأیید کردند [7]. همچنین در تحقیق ذکر شده، بازیابی سختی در ناحیه متأثر از حرارت پس از حل شدن رسوبات مشاهده گردید. در یک بررسی مشابه تأثیر حرارت ورودی بر رفتار سختی ناحیه جوش آلیاژ 7020 و 7022 مورد بررسی قرار گرفت [1]. نتایج تحقیق ذکر شده نشان داد که با افزایش حرارت ورودی نرم شدن ناحیه متأثر از حرارت شدت بیشتری یافته اما در عملیات حرارتی پس گرم چه به صورت طبیعی و یا مصنوعی، بازیابی سختی در اثر تشکیل رسوبات صورت می گیرد. همچنین گزارش شده است که با استفاده از جریان پالسی به جای جریان پیوسته در جوشکاری TIG می توان حساسیت به ترک ذوبی در ناحیه HAZ را کاهش داده [8-11] و خواص مکانیکی جوش را بهبود بخشید.

بررسی ها نشان می دهد که اطلاعات محدودی در خصوص تأثیر جریان پالسی بر جوشکاری آلیاژ A7020-T6 وجود دارد. لذا در این پژوهش سعی شده است به منظور بررسی اثر حرارت ورودی از طریق تغییرات شدت جریان

$$H.I = (I_m * V * 60) / (\text{Travel Speed}) \quad (2)$$

که در آن منظور از I_m جریان متوسط و V ولتاژ است.

در حین جوشکاری جهت اندازه‌گیری دمای اطراف ناحیه جوش از لبه ورق، ۴ عدد ترموکوپل از نوع K مطابق با شکل (۱) انجام گردید و همچنین برای ثبت این داده‌ها از دستگاه دیتالاگر مدل Field logger استفاده گردید.

نمونه‌ها در جهت عمود بر جوش برش داده شدند و به‌منظور بررسی‌های ریزساختاری، پس از صیقل‌کاری مکانیکی، با استفاده از محلول کمر (با ترکیب ۱ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید، ۱/۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید، ۲/۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید و ۹۵ میلی‌لیتر آب) عملیات حکاکی انجام شد. مطالعات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری، الکترونی روبشی به مدل Mira 3-XMU و الکترونی عبوری به مدل STEM, JEOL JEM-2100F انجام گردید. به‌منظور بررسی دمای تشکیل رسوبات، آنالیز گرما سنجی افتراقی (DSC) با نمونه‌ای به ابعاد یک استوانه به قطر ۳ میلی‌متر و ارتفاع ۱ میلی‌متر از فلز پایه و با نرخ گرمایش 10°C/min در محیط گاز آرگون با نرخ 80 ml/min به‌وسیله دستگاه STARE system METTLER TOLEDO انجام گردید. همچنین به‌منظور ارزیابی میکروسختی نمونه‌های جوش داده‌شده، از آزمایش سختی سنجی ویکرز با اعمال بار ۳۰۰ گرم برای مدت ۱۵ ثانیه استفاده شد. جهت بررسی استحکام اتصال، آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM E8 انجام گردید. مشخصات کامل نمونه آزمون کشش در شکل (۲) نمایش داده شده است.

پالس ایجادشده به‌وسیله جوشکاری ذوبی، انتخاب درستی در مشخصات جوشکاری این نوع آلیاژها داشت. همچنین با توجه به ضعف منطقه متأثر از حرارت و تغییرات پهنای این منطقه با حرارت ورودی و شدت پالس، می‌بایست ارزیابی درستی از این منطقه داشت و با اتخاذ تدابیر لازم شرایط مناسبی برای جوشکاری ایجاد کرد. برای این مهم، در این پژوهش، تأثیر شدت جریان (حرارت ورودی) بر ریزساختار و خواص مکانیکی نمونه‌های جوشکاری شده آلیاژ A7020-T6 توسط فرایند جوشکاری TIG مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تغییرات پهنای منطقه متأثر از حرارت با افزایش حرارت ورودی، مورد ارزیابی قرار گرفت. تغییرات دمایی در نواحی مختلف اتصال به‌وسیله کار گذاشتن ترموکوپل اندازه‌گیری شد.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از ورق آلیاژ آلومینیم 7020-T6 به ضخامت ۷ mm استفاده گردید. ترکیب شیمیایی آلیاژ مذکور در جدول (۱) آورده شده است. نمونه‌هایی به ابعاد 100 mm x 100 mm تهیه و فرایند جوشکاری TIG با تعداد ۳ پاس و دمای بین پاسی ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، به‌وسیله فلز پرکننده ER5356 (ترکیب شیمیایی در جدول (۲) ارائه شده است) روی آن‌ها انجام شد. مشخصات و پارامترهای جوشکاری مذکور در جدول (۳) آورده شده است. برای تعیین شدت جریان میانگین و حرارت ورودی در جوشکاری پالسی از رابطه (۱) استفاده شد [10]. همچنین جهت محاسبه حرارت ورودی نمونه‌های جوشکاری شده به روش TIG از رابطه (۲) استفاده گردید:

$$I_m = \frac{(I_p * t_p) + (I_b * t_b)}{t_p + t_b} \quad (1)$$

جدول (۱) ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۷۰۲۰

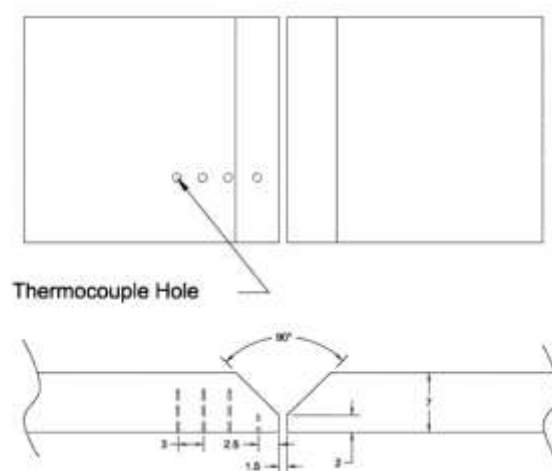
Al	Other Elem	Cu	Zr	Ti	Si	Cr	Fe	Mn	Mg	Zn	عناصر آلیاژی
Rem	0.14	0.11	0.10	0.04	0.17	0.21	0.25	0.1	0.90	3.98	درصد وزنی

جدول (۲) ترکیب شیمیایی فلز پرکننده ER5356 بر حسب درصد وزنی

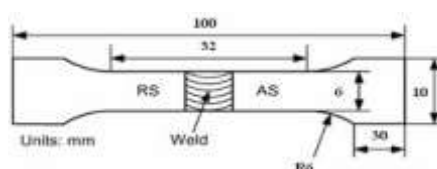
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al	Be	OE	OT
0.25 max	0.40 max	0.10 max	0.05- 0.20	4.5 - 5.5	0.05- 0.20	0.10 max	0.06- 0.20	-	BAL	0.0003 max	0.05 max	0.015 max

جدول (۳) پارامترهای استفاده شده در جوشکاری TIG

Sample	Process	Filler	Filler Dia (mm)	Gas flow rate (l/min)	Polarity	Pulse Properties			Amperage			Voltage	Welding Speed (mm/min)	Heat Input (Kj/mm)
						tP	tB	frequency (Hz)	Peak	Base	Average			
AC140A	TIG	ER 5356	1.6	14	AC	-	-	-	140	-	-	22-28	80	2.94
P160A	PULSE -TIG	ER 5356	1.6	14	AC	3	1	3	160	70	137	22-27	80	2.78
P170A	PULSE -TIG	ER 5356	1.6	14	AC	3	1	3	170	75	146	23-29	85	2.98
P195A	PULSE -TIG	ER 5356	1.6	14	AC	3	1	3	195	95	170	24-30	90	3.40



شکل (۱) شماتیک کارگذاری ترموکوپل ها در جوشکاری TIG.



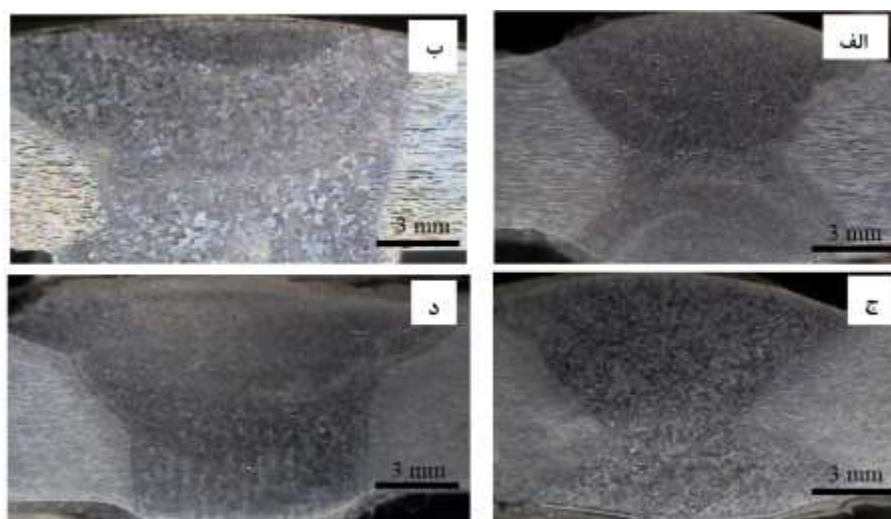
شکل (۲) شماتیک و مشخصات نمونه آزمون کشش

نتایج و بحث

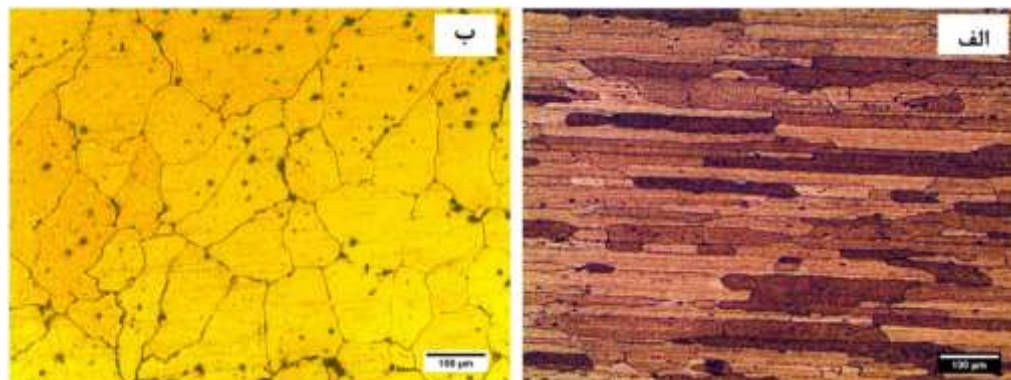
ریزساختار فلز جوش با جزیان ثابت را نشان می‌دهد. دانه‌ها در فلز پایه کوچک‌تر و به صورت کشیده شده در راستای نور می‌باشند ولی اندازه دانه در فلز جوش نسبتاً بزرگ‌تر و هم محورتر هستند. ساختار کشیده و نوردی دانه در فلز پایه در ناحیه جوش، پس از انحلال مجدداً شکل گرفته‌اند، اما به دلیل حرارت ورودی بالا نسبتاً درشت هستند. جریان پالسی در جوشکاری TIG به دلیل برخورداری از ماهیت ضربانی قوس الکتریکی به وجود آمده منجر به هم زدن هم‌زمان حوضچه جوش در حین جوشکاری و ریز شدن دانه‌ها می‌شود و در نهایت ریزساختار جوش ظریف‌تری نسبت به جوشکاری با استفاده از جریان پیوسته ارائه می‌دهد [12,13].

ریزساختار فلز جوش. شکل (۳ - الف) ریزساختار فلز جوش مربوط به نمونه AC140 را نشان می‌دهد. ماکروگراف نشان می‌دهد که اتصال دو فلز پایه به روش جوشکاری TIG به صورت کامل انجام گردیده و لایه‌های جوش اولیه، ثانویه و جوش پستی امتزاج کامل یافته و فاقد عیوب ماکرو است. در شکل‌های (۳ ب، ج و د) که به ترتیب مربوط به نمونه‌های جوشکاری شده با جریان پالسی P160، P170 و P195 است، این موضوع صادق بوده و جوش‌ها عاری از عیوب ماکرو و ظاهری می‌باشند.

شکل (۴ الف و ب) به ترتیب تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار فلز پایه قبل از جوشکاری و همچنین



شکل (۳) متالوگرافی (ماکرو) از مقطع عرضی جوش‌های حاصل از جوشکاری TIG الف: AC140A، ب: P160A، ج: P170A و د: P195A

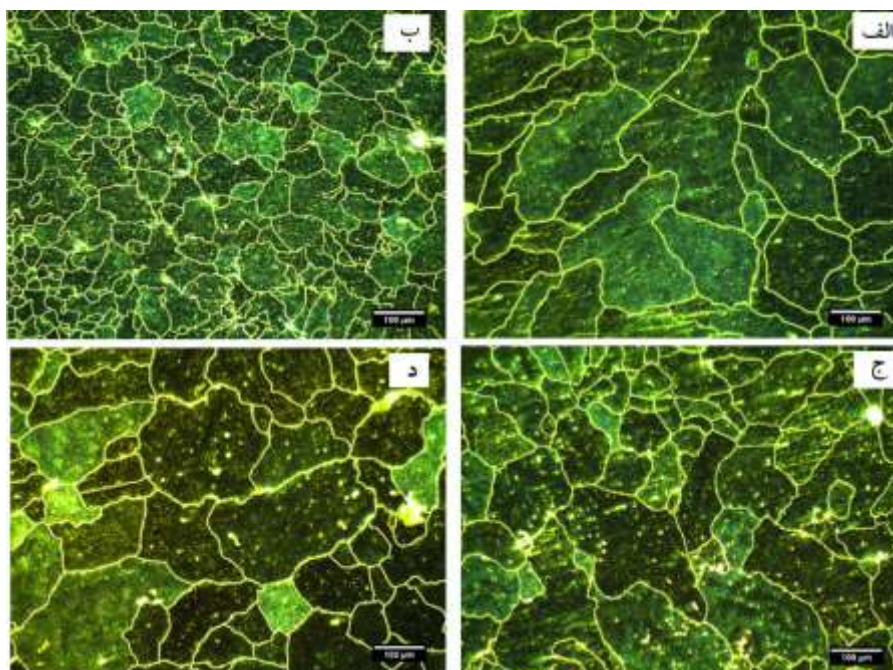


شکل (۴) تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار الف: فلز پایه ب: ناحیه جوش با جریان ثابت نمونه AC140

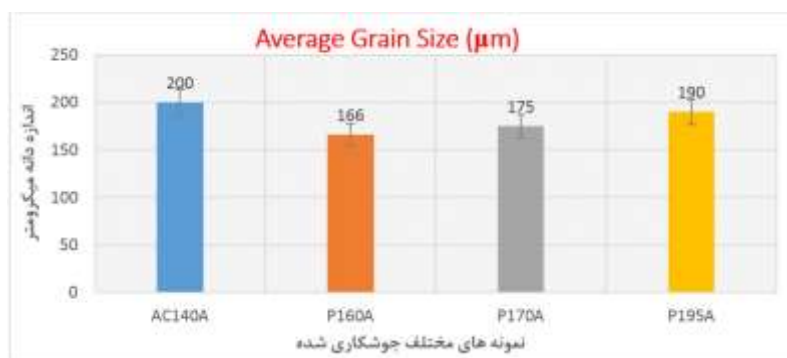
فلز جوش، این ناحیه به صورت مرزی باریک در امتداد خط جوش مشخص است. ساختار دانه در فصل مشترک این نمونه بدون تغییر اساسی به صورت هم بافته دیده می شود. این فصل مشترک در نمونه های جوشکاری شده با جریان پالسی (شکل ۷-ب، ج، د) کاملاً متمایز بوده و دارای یک ناحیه با دانه های بسیار ریز سلولی و هم محور و چسبیده به مرز اتصال است. در این نمونه ها نیز رشد هم بافته دیده می شود. در شکل (۷-ب) و مقایسه آن با اشکال (۷-ج و ۷-د)، تأثیر حرارت ورودی در شکل گیری این ناحیه به وضوح دیده می شود. به عبارت دیگر، با افزایش حرارت ورودی در جریان پالسی، عرض ناحیه کاهش یافته است (حرارت ورودی کمتر نمونه P160A حدود $2/94 \text{ KJ/mm}$ و نمونه P195A با حرارت ورودی بیشتر حدود $3/40 \text{ KJ/mm}$).

شکل (۵) ریزساختار دانه در فلز جوش نمونه های مختلف را نشان می دهد. با مقایسه تصویر (۵-الف و ب) که به ترتیب مربوط به نمونه های AC140 و P160 است، می توان دریافت که دانه های ریزساختار نمونه P160 بسیار ریزتر شده اند. دلیل ریز شدن دانه ها ناشی فرایند TIG پالسی است به نحوی که در این نمونه به رغم اینکه شدت جریان اولیه بالاتر بوده، اما حرارت ورودی به نمونه کاهش یافته است. تأثیر اعمال جریان پالسی جهت به دست آوردن ساختار ریزدانه در ناحیه ذوبی جوش، توسط پژوهش های زیادی گزارش شده است [13-15] که نتایج این پژوهش را تأیید می کند.

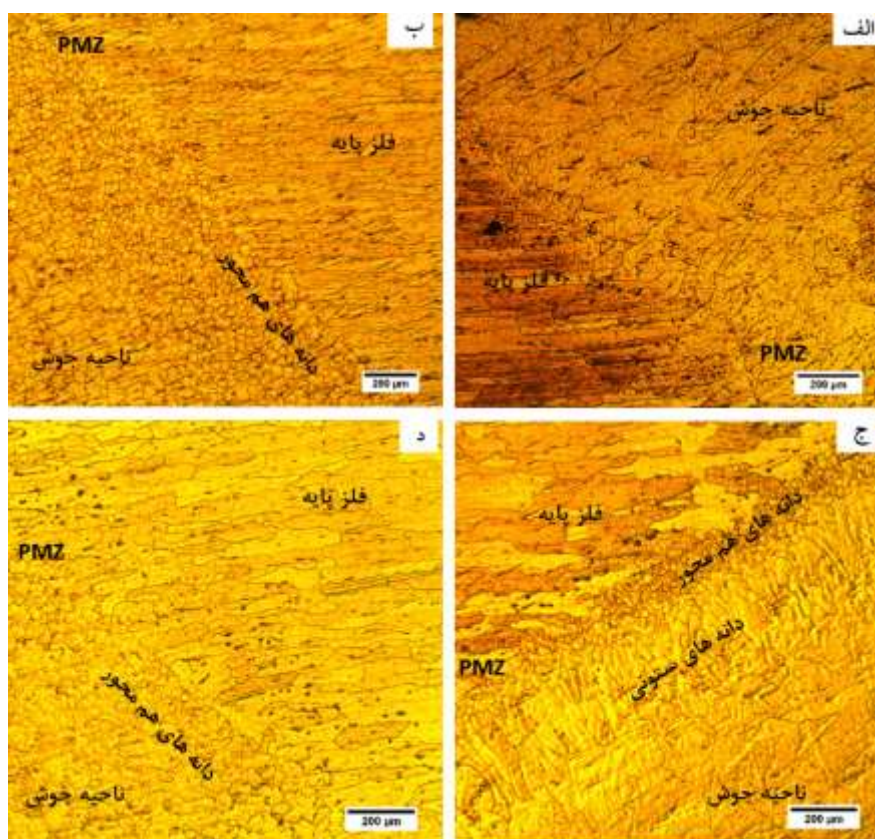
ارزیابی ریزساختار فصل مشترک جوش و فلز پایه. شکل (۷) ریزساختار فصل مشترک بین فلز جوش و فلز پایه نمونه های مختلف جوشکاری شده را نشان می دهد. این فصل مشترک شامل ناحیه ذوب موضعی (PMZ) است. در شکل (۷-الف) برای نمونه AC140A فصل مشترک فلز پایه و



شکل (۵) ریزساختار فلز جوش نمونه های مختلف توسط فرایند TIG. الف: AC140A، ب: P160A، ج: P170A و د: P195A



شکل (۶) نمودار متوسط اندازه دانه در ناحیه جوش نمونه های جوشکاری شده توسط فرایند TIG



شکل (۷) ریزساختار فصل مشترک بین جوش و فلز پایه نمونه های مختلف جوش شده توسط فرایند TIG. الف: AC140A، ب: P160A، ج: P170A و د: P195A

دانه های ستونی شکل گرفته از خط ذوب درهم شکسته شده و جلو پیشروی آن ها گرفته می شود. در هم شکستن ساختار ستونی و تشکیل دانه های هم محور در جوش قوسی پالسی قبلاً نیز گزارش شده است [13-16].

در نمونه های P160A و P170A هرچند که رشد

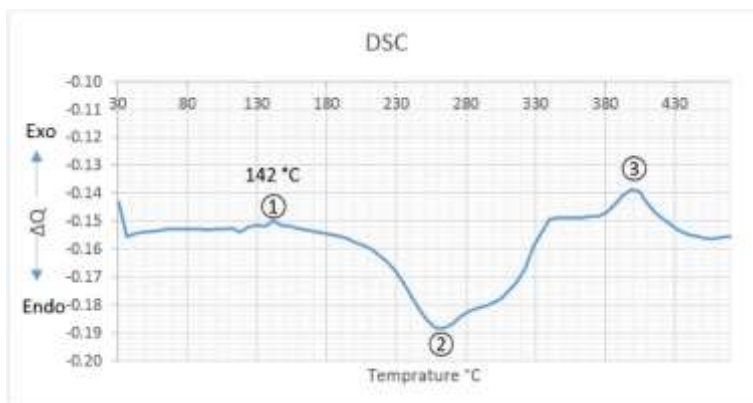
درواقع دانه های هم محور رشد یافته از ناحیه ذوب موضعی است. در اثر اعمال جریان پالسی می توان گفت که در امر ذوب موضعی، انجماد حوضچه مذاب و شیب حرارتی پیوسته خلل ایجاد شده و با نوسانات حرارتی ایجاد شده از رشد بیشتر دانه های تشکیل شده جلوگیری می شود. همچنین

ارزیابی انجام شده، با پژوهش‌های پیشین [18,19] مطابقت داده شد.

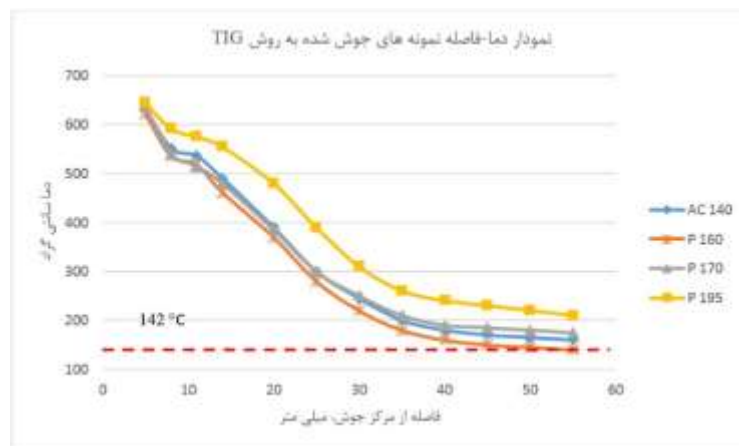
شکل (۹) نمودار دما-فاصله، توسط ترموکوپل‌های کار گذاشته شده در ناحیه به دست آمده است. در این نمودار، با قرار دادن دمای مبنا دمای ۱۴۲ که قبلاً توسط آزمون احتراقی افتراقی به دست آمده، می‌توان پهنای منطقه متأثر از حرارت را ارزیابی کرد. این دما شروع تحولات ریز ساختمانی در نظر گرفته شده است. با توجه به محدودیت‌های موجود در ترموکوپل گذاری در ناحیه جوش، برای به دست آوردن دما در فواصل بیشتر از مرکز جوش، شبیه‌سازی حرارتی توسط نرم‌افزار کامپیوتری انجام گردید. لذا نمودار شکل ۹ نتایج عملی تا فاصله ۱۴ میلی‌متری از مرکز جوش و مابقی فواصل شبیه‌سازی شده است. با رسم خطی افقی بر مبنای دمای ۱۴۲ درجه سانتی‌گراد می‌توان نقطه قطع شده در هر منحنی (مربوط به هر نمونه) را به دست آورد و سپس با امتداد آن به صورت عمودی بر محور افقی، پهنای منطقه متأثر از حرارت هر نمونه را به دست آورد. همان‌طور که از نمودار مشخص است به دلیل اینکه طول نمونه‌ها ۱۰۰ میلی‌متر و پیک‌های به دست آمده بیشتر از دمای مبنا بوده است، نمی‌توان پهنای دقیقی برای منطقه متأثر از حرارت در این روش جوشکاری به دست آورد. به همین دلیل می‌توان نتیجه گرفت پهنای منطقه متأثر از حرارت برای نمونه‌های جوش شده به روش TIG بیشتر از طول نمونه‌های جوش شده است. دلیل این امر به جریان و حرارت ورودی بالا در روش TIG برمی‌گردد.

هم‌محور دانه‌های ستونی در ریشه جوش اتفاق افتاده است (شکل ۷ - ب و ج) اما در سطح جوش دانه‌های هم‌محور ریز موجود است. این اساساً ناشی از عدم اغتشاش کافی برای شکستن نوک دندریت‌ها در حوضچه جوش است. این حالت به‌طور کلی وقتی اتفاق می‌افتد که قوس نوسان شده با آمپراژ و فرکانس بالا بوده و ورق جوش ضخیم باشد. هم‌چنین این وضعیت در حالتی که قوس نوسانی در عمق کم نفوذ و گسترش طول ناحیه متأثر از حرارت منجر شود اتفاق می‌افتد [17].

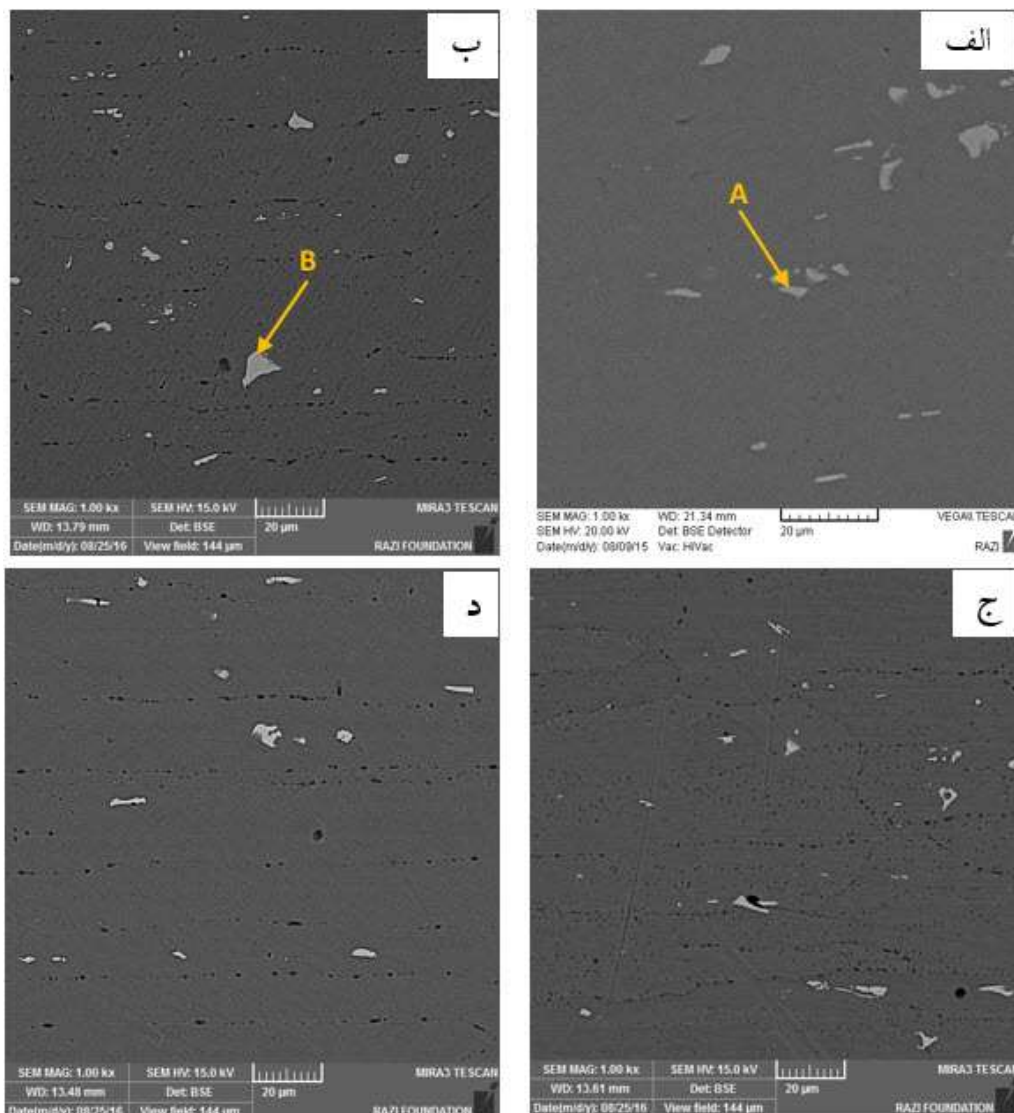
تأثیر حرارت ورودی بر گسترش ناحیه متأثر از حرارت.
ناحیه ۱ شامل پیک گرمایی در دمای 142°C و مربوط به رسوب گذاری و تشکیل مناطق GP پسماند است (به نظر می‌رسد این رسوبات در عملیات حرارتی T_6 به‌طور کامل تشکیل نشده بودند). ناحیه ۲ پیک گرماگیر تا قبل از دمای 264°C ، ماکزیمم حد رشد رسوبات η (MgZn_2) را نشان می‌دهد و در ادامه پس از دمای 264°C جایی که پیک رو به گرمای می‌رود نشان‌دهنده تبدیل رسوبات η به رسوبات η است. ناحیه ۳ پیک گرمای در دمای 404°C نشان‌دهنده تشکیل و رشد رسوبات η است. پس‌ازاین دما، شروع حل شدن رسوبات η است؛ بنابراین شروع دمای تحولات ریز ساختمانی رسوبات همان‌طور که در شکل (۸ و ۹) مشخص است 142°C معین گردید، درواقع مرز ناحیه متأثر از حرارت که منجر به ایجاد و شکل‌گیری رسوبات می‌گردد.

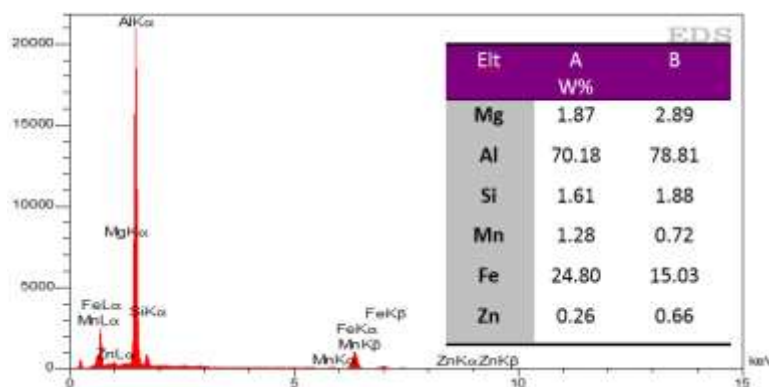


شکل (۸) نمودار به دست آمده از آزمایش آنالیز احتراقی افتراقی بر روی آلیاژ ۷۰۲۰

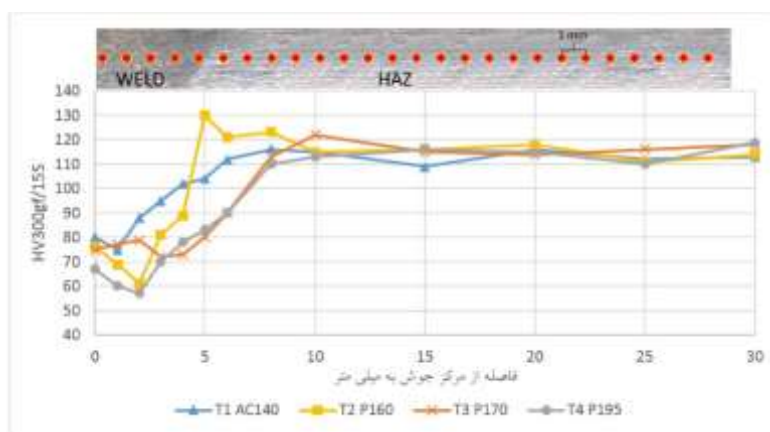


شکل (۹) نمودار دما-فاصله نمونه های جوش شده به روش TIG





شکل (۱۰) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برگشتی از ناحیه جوش نمونه‌های مختلف TIG، الف: نمونه Base: AC140A ج: P160A د: P195A به همراه آنالیز EDS از ناحیه جوش طیف مربوطه و جدول آنالیز نقاط



شکل (۱۱) نمودار میکرو سختی نمونه‌های جوش شده به روش TIG

میزان سختی در منطقه جوش به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش یافته است. بالا رفتن دما در ناحیه جوش و حل شدن رسوبات قبلی و همچنین درشت شدن دانه‌ها در این منطقه پس از اتصال، همه در کاهش سختی نقش دارند. این کاهش با فاصله گرفته از مرکز جوش به سمت فلز پایه کمتر می‌شود. در واقع بازیابی جزئی سختی در حین سرد شدن از دمای جوش صورت می‌گیرد. همین اتفاق با شدت کمتر در ناحیه گسترده متأثر از حرارت اتفاق می‌افتد. به همین خاطر سختی ناحیه متأثر از حرارت نسبت به سختی فلز پایه نسبتاً بالاتر است. سختی نسبتاً بالاتر ناحیه‌های PMZ و HAZ در مقایسه با ناحیه جوش ناشی از تشکیل دانه‌های تبلور مجدد یافته خیلی ریز است [4,20]. در مجاورت ناحیه جوش و ناحیه

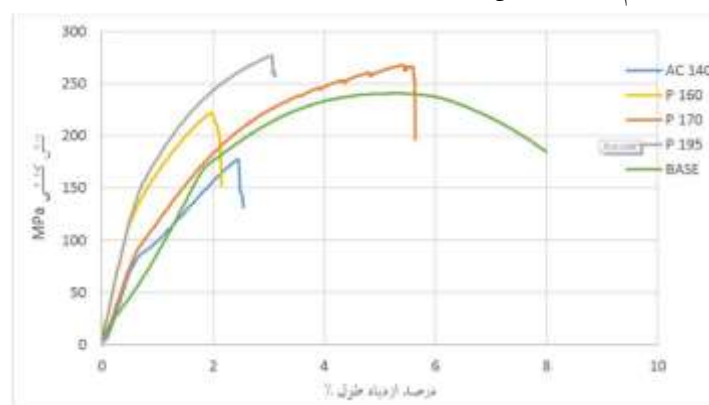
بررسی رسوبات و ترکیبات بین فلزی. شکل (۱۰) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فلز پایه و ساختار فلز جوش را تحت شرایط AC140A, P160A و P195A نشان می‌دهد. بر اساس نتایج آنالیز نقطه‌ای EDS ساختار فلز پایه و جوش حاوی ترکیبات بین فلزی پراکنده‌ای است که در زمینه توزیع شده و از نوع ترکیبات بین فلزی آهن، سیلیسیم و منگنز دار است. به نظر می‌رسد جریان پالسی با ایجاد تلاطم در حوضچه مذاب به ریز ماندن این ترکیبات، شکسته شدن و انحلال ترکیبات بین فلزی کمک کرده است.

سختی و استحکام. شکل (۱۱) نمودار میکرو سختی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های جوش شده توسط فرآیند TIG را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص است

نمونه جوشکاری شده با جریان ثابت افزایش یافته است. گزارش گردیده است [4]. در جوشکاری TIG آلیاژ ۷۰۷۵ با جریان پالسی می‌تواند سبب بهبود استحکام نمونه جوش شود. بهبود استحکام نمونه‌های جوشکاری شده با جریان پالسی را می‌توان به پیرسازی خودبه‌خودی این نمونه‌ها مرتبط دانست. به عبارت دیگر تمامی نمونه‌ها در ناحیه جوش، انیل انحلالی و حل شدن رسوبات قبلی را تجربه می‌کنند. در این نمونه‌ها در حین سرد شدن، رسوبات شروع به تشکیل مجدد می‌کنند. حال، هر چه حرارت ورودی بالاتر باشد، مدت‌زمان قرارگیری نمونه در معرض دمای بالاتر (دمای بالاتر از ۱۴۲ درجه یعنی دمای شروع تشکیل رسوبات) نیز زیادتر شده و احتمال تشکیل رسوبات در حین سرد شدن نیز افزایش می‌یابد. مقایسه شکل دما- زمان (شکل ۹) و نمودار کششی شکل (۱۲) این مطلب را به وضوح نشان می‌دهد. شکل (۱۳) شکست نگاری نمونه‌های جوش با روش TIG پس از آزمون کشش را نشان می‌دهد. محل شکست تمامی نمونه‌ها پس از آزمون کشش، از ناحیه جوش است. دلیل این امر را می‌توان به ساختار جوش درشت‌دانه این آلیاژ مرتبط دانست. گزارش شده است که ضعف ناحیه جوش علت اصلی شکست از این ناحیه است [۳].

متأثر از حرارت ناحیه‌ای با دانه‌های ریز هم‌محور دیده می‌شود که در بازبازی سختی تأثیر مثبت می‌گذارد. در پژوهش‌های متعددی [1,21-23] با بررسی فرآیندهای مختلف ذوبی (GTAW و GMAW) بر روی سختی نمونه‌های جوش شده آلیاژهای سری Al-Zn-Mg گزارش گردیده است که میزان سختی در ناحیه جوش پس از جوشکاری افت شدیدی خواهد کرد. همچنین این موضوع برای فرایندهای پالسی نیز گزارش گردیده است [3,21]. شکل (۱۲) نمودار تنش-ازدیاد طول آزمون کشش نمونه‌های جوش شده به روش TIG را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص است بیشترین میزان استحکام کششی به‌دست‌آمده مربوط به نمونه P195A و کمترین میزان نیز مربوط به نمونه AC140A است. طبق این نمودار استحکام کششی مربوط به نمونه‌های AC140A و P160A از فلز پایه کمتر است ولی نتایج مربوط به نمونه‌های P170A و P195A بیشتر از استحکام کششی فلز پایه است.

همان‌طور که قبلاً گفته شد استحکام نمونه‌های جوش این آلیاژ را نمی‌توان به اندازه دانه ربط داد بلکه ناشی از توزیع و اندازه رسوبات است؛ زیرا که با افزایش شدت جریان، اندازه دانه ناحیه جوش و میزان استحکام هم‌زمان افزایش یافته است. ولی با اعمال جریان پالسی استحکام نمونه جوش نسبت به



شکل (۱۲) نمودار آزمون کشش نمونه‌های جوش شده به روش TIG



شکل (۱۳) تصویر نمونه‌های جوش شده به روش TIG پس از شکست در آزمون کشش

نتیجه‌گیری

رشته هم بافته فلز جوش و فلز پایه در ناحیه اتصال دیده می‌شود.

۴. استفاده از جریان پالسی در فصل مشترک اتصال، باعث ایجاد یک ناحیه با دانه‌های ریز هم‌محور می‌شود که در جوشکاری با جریان ثابت این ناحیه دیده نمی‌شود. علت این امر به دلیل برخورداری از ماهیت ضربانی قوس الکتریکی به وجود آمده است که منجر به هم زدن هم‌زمان حوضچه جوش در حین جوشکاری شده و موجب ریزدانه شدن ساختار جوش شده است.

۵. استحکام نمونه‌های جوشکاری شده با جریان پالسی با افزایش شدت پالس افزایش یافته و نسبت به استحکام فلز پایه و استحکام نمونه جوشکاری شده با جریان ثابت از میزان به مراتب بالاتری برخوردار است. بالاترین استحکام مربوط به نمونه جوشکاری شده با بالاترین شدت پالس است. دلیل این رفتار، مربوط به تشکیل مجدد رسوبات در حین سرد شدن از ناحیه اتصال است. به عبارت دیگر حرارت ورودی بالاتر، فرصت بیشتری برای تشکیل رسوبات ایجاد می‌کند.

در این پژوهش، تأثیر شدت جریان (حرارت ورودی) بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ A7020-T6 نمونه‌های جوشکاری شده توسط فرایند جوشکاری TIG با دو جریان ثابت و پالسی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تغییرات پهنای منطقه متأثر از حرارت با افزایش حرارت ورودی، مورد ارزیابی قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج به دست آمده در این تحقیق از قرار زیر است:

۱. در جوشکاری TIG پالسی نسبت به TIG معمولی کاهش قابل ملاحظه‌ای در اندازه دانه ناحیه جوش صورت گرفت (حدود ۱۶۶ میکرومتر)، ولی با افزایش حرارت ورودی اندازه دانه این ناحیه نیز افزایش یافته است.

۲. ترکیبات بین فلزی در نمونه‌های TIG پالسی اندکی شکسته شده و توزیع یکنواخت‌تری نسبت به TIG معمولی پیدا کرده‌اند.

۳. در هر دو روش جوشکاری با جریان ثابت و پالسی، به خاطر زیاد بودن حرارت ورودی، ناحیه HAZ بسیار گستره و قابل ارزیابی نبود. همچنین در هردو روش

مراجع

1. T. Ma, G. Den Ouden, Softening behaviour of Al–Zn–Mg alloys due to welding, *Materials Science and Engineering*:VOL. 266, No. 1, pp. 198-204 (1999)
2. G.J. Ram, T. Mitra, V. Shankar, S. Sundaresan, Microstructural refinement through inoculation of type 7020 Al–Zn–Mg alloy welds and its effect on hot cracking and tensile properties, *Journal of Materials Processing Technology* VOL. 142, No. 1, pp. 174-181 (2003).
3. K. Pal, S.K. Pal, Effect of pulse parameters on weld quality in pulsed gas metal arc welding: a review, *Journal of Materials Engineering and Performance* VOL. 20, No. 6, pp. 918-931 (2011).
4. V. Balasubramanian, V. Ravisankar, G.M. Reddy, Effect of pulsed current welding on mechanical properties of high strength aluminum alloy, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* VOL. 36, No. 3-4, pp. 254-262 (2008)
5. S.K. Rao, G.M. Reddy, M. Kamaraj, K.P. Rao, Grain refinement through arc manipulation techniques in Al–Cu alloy GTA welds, *Materials Science and Engineering: A* VOL.404, No. 1-2, pp. 227-234 (2005)
6. V. Balasubramanian, V. Ravisankar, G.M. Reddy, Influences of pulsed current welding and post weld aging treatment on fatigue crack growth behaviour of AA7075 aluminium alloy joints, *International Journal of Fatigue* VOL.30, No. 3, pp.405-416 (2008)
7. G. Fu, F. Tian, H. Wang, Studies on softening of heat-affected zone of pulsed-current GMA welded Al–Zn–Mg alloy, *Journal of Materials Processing Technology* VOL.180, No. 1-3, pp. 216-220 (2006)
8. A. Kumar, S. Sundarajan, Effect of welding parameters on mechanical properties and optimization of pulsed TIG welding of Al-Mg-Si alloy, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* VOL. 42, No. 1-2, pp.118-125 (2009).
9. T.S. Kumar, V. Balasubramanian, S. Babu, M. Sanavullah, Effect of pulsed current GTA welding parameters on the fusion zone microstructure of AA 6061 aluminium alloy, *Metals and Materials International* VOL.13, No. 4, pp.345-351 (2007).
10. T.S. Kumar, V. Balasubramanian, M. Sanavullah, Influences of pulsed current tungsten inert gas welding parameters on the tensile properties of AA 6061 aluminium alloy, *Materials & design* VOL. 28, No. 7 pp.2080-2092 (2007).
11. S. Babu, T.S. Kumar, V. Balasubramanian, Optimizing pulsed current gas tungsten arc welding parameters of AA6061 aluminium alloy using Hooke and Jeeves algorithm, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* VOL.18, No. 5, pp.1028-1036 (2008).
12. R. Manti, D. Dwivedi, Microstructure of Al–Mg–Si weld joints produced by pulse TIG welding, *Materials and Manufacturing Processes* VOL. 22, No. 1, pp. 57-61 (2007).
13. S. Kou, Y. Le, Nucleation mechanism and grain refining of weld metal, *Weld J*, VOL. 65, No. 4, pp.65-70 (1986).

14. T. Mohandas, G. Madhusudan Reddy, Effect of frequency of pulsing in gas tungsten arc welding on the microstructure and mechanical properties of titanium alloy welds: A technical note, *Journal of materials science letters* VOL. 15, No. 7, pp. 626-628 (1996).
15. D. Shelwatkar, G.M. Reddy, A. Gokhale, Gas tungsten arc welding studies on similar and dissimilar combinations of Al-Zn-Mg alloy RDE 40 and Al-Li alloy 1441, *Science and technology of welding and joining*, VOL. 7, No. 6, pp.352 (2002).
16. S. Kou, Y. Le, Grain structure and solidification cracking in oscillated arc welds of 5052 aluminum alloy, *Metallurgical Transactions A*, VOL. 16, No. 7, pp.1345-1352 (1985).
17. S.K. Rao, G.M. Reddy, M. Kamaraj, K.P. Rao, Grain refinement through arc manipulation techniques in Al-Cu alloy GTA welds, *Materials Science and Engineering: A*, VOL. 404, No. 1, pp. 227-234 (2005).
18. F. Rui-Dong, S. Zeng-Qiang, S. Rui-Cheng, L. Ying, L. Hui-jie, L. Lei, Improvement of weld temperature distribution and mechanical properties of 7050 aluminum alloy butt joints by submerged friction stir welding, *Materials & Design*, VOL. 32, No. 10, pp. 4825-4831 (2011).
19. C. Bloem, M. Salvador, M. Vergara, V. Amigó, Aluminium 7020 alloy and its welding fatigue behaviour, INTECH Open Access Publisher, (2011).
20. V. Balasubramanian, V. Ravisankar, G.M. Reddy, Effect of pulsed current welding on fatigue behaviour of high strength aluminium alloy joints, *Materials & Design*, VOL. 29, No. 2, pp. 492-500 (2008).
21. G. Fu, F. Tian, H. Wang, Studies on softening of heat-affected zone of pulsed-current GMA welded Al-Zn-Mg alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, VOL. 180, No. 1, pp. 216-220 (2006).
22. M. Nicolas, A. Deschamps, Precipitate microstructures and resulting properties of Al-Zn-Mg metal inert gas-weld heat-affected zones, *Metallurgical and Materials Transactions A*, VOL. 35, No. 5, pp. 1437-1448 (2004).
23. A.C. Munoz, G. Rückert, B. Huneau, X. Sauvage, S. Marya, Comparison of TIG welded and friction stir welded Al-4.5 Mg-0.26 Sc alloy, *journal of materials processing technology*, VOL. 197, No. 1, (2008).

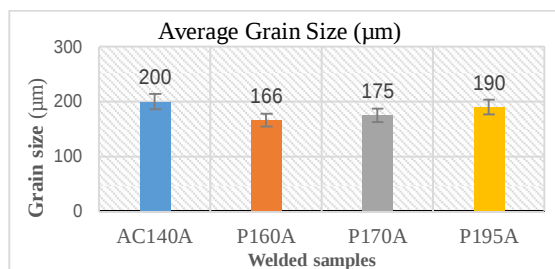


Fig. 3. Average grain size of the weld metals for different samples

Based on the results of DSC, (Figure 4) a minimum temperature (142 °C) at which precipitate evolution may appear and complete, is considered as the HAZ limit temperature. And accordingly, the far most location from the welding interface towards the base metal which may be exposed to this temperature is considered as the end of HAZ region. But, the width of HAZ could not be estimated accurately since it was larger than the width of the samples (10 mm). Indeed, this is attributed to the high heat input induced by the TIG welding extending the HAZ region. According to the results obtained from the EDS analysis and the metallographic observations, there is a large number of intermetallic compounds in the base metal and weld metals. These compounds are mainly composed of Fe, Mn, and Si which are partly dissolved, fragmented and re-distributed because of pulse current which produces excessive pool agitation. The results showed that hardness decreases in the weld metals due to the dissolution and coarsening of precipitates, but it gradually recovers towards the HAZ region.

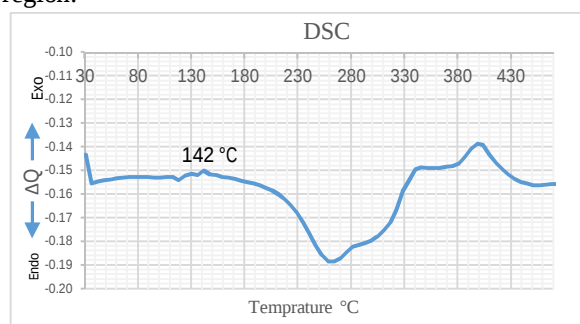


Fig. 4. DSC analyses of the AA7020 in T6 condition

The results of the tensile test (Figure 5) conducted on the TIG welded samples revealed that maximum and minimum of tensile strength, belong to the P195A and AC140A samples, respectively. The tensile strength of weld metals with pulsed current (P170A and P195A) was relatively higher than the base metal. The improvement in tensile strength in these samples (pulsed

current welded samples) is attributed to the auto-aging where precipitates are reformed while cooling down from the welding temperature. In fact, higher heat input reduced the cooling rate and as a result, the exposure time and duration at or above 142 °C increased. Therefore, welding zone was aged on cooling from the welding temperature and the strengthening/ hardening phase reprecipitated.

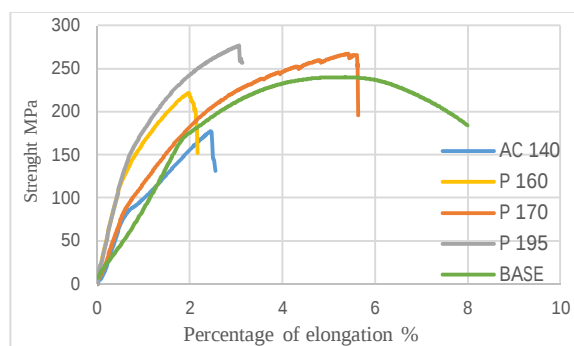


Fig. 5. Typical stress-strain curve of the tensile tested specimens

4. Conclusion

In this study butt joining of 7020-T6 alloy was performed using tungsten inert gas (TIG) welding with continuous (constant) and pulsed current. The effect of heat input on microstructure and mechanical properties of the joints were investigated. The main results are:

1. The initial large and elongated grain structure of the base alloy was transformed into finer and equiaxed grains with pulsed current welding due to the nature of pulse current which produces excessive pool agitation. The grain size in weld metal reduced significantly with pulse TIG welding, when compared to the constant current welding.
2. The tensile strength increased in weld metals with increasing pulse intensity, and a maximum strength of 275 MPa was obtained in P195 sample. Tensile strength was higher in pulsed TIG welded samples, compared to the constant current welded samples as well as the base metal. The hardness also changed in the same manner. The recovery of mechanical properties in the weld and HAZ was attributed to the re-precipitation of strengthening/hardening phase on cooling from the weld temperature (auto-aging).
3. In both the pulsed and constant current welding, high heat input resulted in a wide HAZ; so the HAZ width was not in the range to be estimated.

The Effect of Heat Input on Microstructure and Mechanical Evolutions of A7020-T6 Alloy Joined by TIG Welding

Mohamad Alipour Behzadi¹ Khalil Ranjbar²
Reza Dehmolaie³

1. Introduction

The alloy 7020 is a medium strength aluminum alloy which is widely used in different aerospace and shipbuilding industries. It is considered weldable in 7000 series Al-alloys. In fusion welding of these alloys, weld fusion zones typically exhibit coarse columnar grains and most of the precipitates are dissolved because of the prevailing thermal conditions. This often results in inferior weld mechanical properties and poor resistance to hot cracking. That's why hardness and strength of the weld metals are usually lower than the base metal in age hardened or work hardened conditions. The reduction in grain size of the weld metal and the HAZ region, can reduce the tendency to hot cracking and enhance the mechanical properties. Investigations show that using pulsed TIG welding instead of constant current welding, can prevent grain growth in weld metal and HAZ region. The earlier studies show limited information on the effect of pulsed current on welding of 7020-T6 alloy. So, an attempt was made to study the effect of heat input on fusion welding specification of the alloy by applying a pulsed current welding technique. The resultant changes in HAZ width, the microstructure and the mechanical properties of the joints were also investigated and discussed.

2. Experimental

Commercial 7020 aluminum alloy sheets of 7 mm thickness, 100 mm width and 100 mm length in T6 condition were used. The welding processes were conducted using tungsten inert gas welding (TIG) technique with the filler metal ER5356. Three passes of welding were applied and interpass temperature of 110 °C was maintained throughout the welding. During the welding process, a multi-channel thermo detector (type K thermocouples) was used for measuring the transverse distribution of the weld temperature. The samples for metallographic observation were cut from the base metal, weld nugget, and the heat affected zones, ground, polished, and etched using Keller's reagent. Thermal analysis was conducted using a METTLER TOLEDO

differential scanning calorimeter (DSC). Microstructural examinations were performed using a Mira 3-XMU type scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Foil specimens were prepared and observed on a JEOL JEM-2100F transmission electron microscope (TEM) at 200 KeV. The Vickers microhardness profile was measured under a load of 300 g along the centerlines of welding cross section with an interval of 0.5 mm. Tensile samples were cut along the transverse direction of the weld joints utilizing SANTAM electronic tensile machine.

3. Results and Discussion

Figure 1a represents the optical micrograph of the as-received base alloy sample and Figure 1b shows the micrograph of the weld metal with constant current. In former case, matrix grains are very large in size and elongated. In the latter case, grains are relatively coarser and equiaxed. In Figure 2, grain structure of the weld metal is further refined using pulsed current (P160A). The change in average grain size of the weld metals for different samples is shown in Figure 3. It is clear that using pulsed current reduces the average grain size in weld metals. The effect of pulsed current on refining of grain structure in fusion welding has been reported in earlier studies.

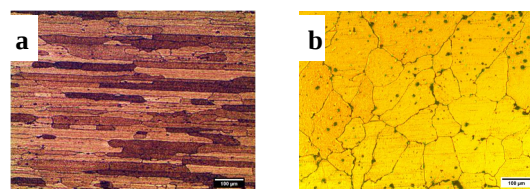


Fig. 1. Optical micrographs of the base alloy 7020-T6, (a) before FSW, and (b) after welding AC140A

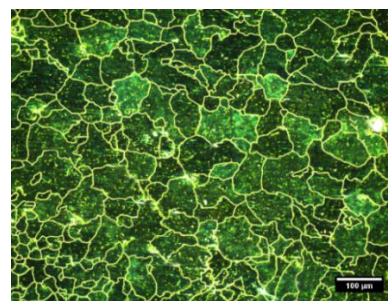


Fig. 2. Optical micrograph of the weld subjected to P160A

¹ Corresponding Author: M.Sc. Student Materials Science and Engineering Department, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
Email: Alipourmohamad@yahoo.com

² Professor, Materials Science and Engineering Department, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

³ Assistant Professor, Materials Science and Engineering Department, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

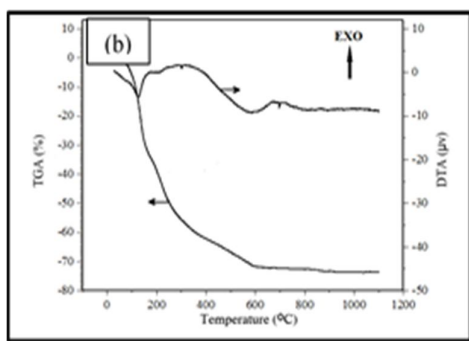


Fig. 1. (a) XRD and (b) DTA-TG results of prepared samples

4. Conclusion

This study investigated the effect of different $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios and heat treatment temperatures on the mullite crystallization using aluminum nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate. Generally, in the results of XRD

test, in all samples, a strong peak of cristobalite was observed. At 900 °C, little nucleus of mullite in two aluminosilicate samples with 3:2 and 2:1 ratios were formed, which can be ignored. By increasing temperature up to 1500 °C, crystallization of aluminum oxide increased and further temperature increases had a greater effect on the mullite crystallization in 3:4 ratio sample. Generally, in samples with higher alumina content, more mullite compositions have been crystallized. The obtained data from DTA/TGA curves indicate that the maximum changes in both curves are related to temperature below 650 °C, which caused by the exhaust of water, moisture, organic, and nitrate groups at two temperatures of 125 °C and 300 °C and formation of γ -alumina or alumina-spinel compounds at 575 °C.

Investigation of Aluminosilicate Crystallization Behavior in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System

Maedeh Nooriha¹ Sara Shoorvazi²

Sahar Mollazadeh beidokhti³ Ali Reza Kiani rashid⁴

1. Introduction

Mullite with the chemical formula of $[\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$, where x refers to the concentration of the oxygen vacancy, is the most stable intermediate phase in the alumina-silica system at atmospheric pressure. Silica-rich $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ (3:2 mullite) is more stable than the alumina-rich $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (2:1 mullite) crystallized in $x=0.4$. Amongst various methods, the sol-gel method due to its repeatability is very significant. The aim of the present research was to evaluate how the starting ratio between $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, and temperature of heat treatment could affect the properties of final composition. The purpose is to synthesize mullite using the sol-gel method with a stoichiometric and non-stoichiometric ratio (mullite-alumina and mullite-silica), and sequentially phase and microstructural characterization of the synthesized samples.

2. Experimental

Aluminum nitrate nonahydrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$ (Merc No.7784-27-2) and Tetraethyl orthosilicate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (Merk No.78-10-4) were used as alumina and silica precursors, respectively. Different precursors with three ratios between Al_2O_3 and SiO_2 i.e. 3:2, 2:1, and 3:4 were prepared. TEOS hydrolysis was accomplished at 75°C and in specific volumetric ratios of $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1.6$. Aluminum nitrate nonahydrate was dissolved ($\text{H}_2\text{O}/\text{ANN} = 25.3$) by magnetic stirring at ambient temperature. The resulting solution was added slowly to the solution obtained from TEOS hydrolysis. Increasing the pH with mixture of water/nitric acid converts the sols into gels. Obtained gels were aged at room temperatures for 10 days. The aged gels were dried in oven at 70°C and 110°C for 20 and 4 hours, respectively. The two-step heat treatment of dry gels was performed for 3 hours at 600°C , and then repeated for another 3 hours individually at 900, 1100, 1250, 1350 and 1500°C . The rate of thermal heat treatment was $5^\circ/\text{min}$. Table 1 shows different alumino-silicate ratios at heat treatment temperatures with A-E samples, and samples X1-X3 are alumino-silicate samples with different ratios. XRD analysis (PW1730 X-ray

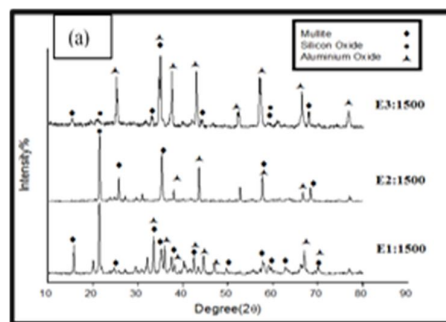
diffraction with Cu K α radiation) was used to determine formed phases. For thermal analysis, DTA / TGA test (STA PT1600 LINSEIS) was used.

Table 1. Alumino-silicate specimen specification

Sample code	ratio	($^\circ\text{C}$) temperature
E1-1500	3:2	1500
E2-1500	3:4	1500
E3-1500	2:1	1500

3. Results and Discussion

XRD patterns of samples mentioned in Table 1 are presented in Figure 3. According to the Figure 3. (a), in A1-900, A2-900, A3-900 samples at 900°C , the composition of cristoballite was observed at 2θ angle of 22° . At this temperature, in all three samples, cristoballite, aluminum oxide, and mullite peaks were observed. In contrast, in the A2-900 specimen, with 3:4 ratios, the magnesium and aluminum oxide peaks, appeared slightly. In the three samples, the peaks of mullite and aluminum oxide at 2θ angle of 34° were appeared, which overlap with each other. Only in A1-900 (3:2 ratio) and A3-900 (2:1 ratio) specimens a hundred mullite peak at 2θ angle of 18° was observed. Generally, in TGA results curves (Figure 4), weight loss in B1-1100, B2-1100 and B3-1100 samples were 60%, 80%, and 65%, respectively, which are mainly caused by water, solvent, and ethoxy or nitrate groups, removal. Higher weight loss of B2, in comparison to other samples, could be attributed to the higher amounts of ethoxy and nitrate groups as a result of 3:4 ratio between aluminum nitrate nonahydrate and TEOS, respectively. An endothermic DTA peak around 200°C which was seen in all 3 samples could be related to the removal of structural water and decomposition of nitrate groups (effect of bohemite).



¹ M.Sc. Student Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

² M.Sc. Student Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

³ Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.
Email: mollazadeh.b@um.ac.ir

⁴ Professor, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

industrial scale. It means that the manganese transfer through complex formation with organic phase is very low and can be ignored.

3.2. Physical transfer of ions

Fig. 2 shows the schematic presentation of first test that has been done with synthetic solution. From Fig.2, it is clear that crud does not form due to the absence of impurities in the synthetic solution or the use of continuous aqueous phase in the first stage of solvent extraction (E1). Under these conditions, the organic phase is not degraded and remains intact. It means that the degradation content of organic phase at small impurity amounts is almost zero. Also, the application of continuous aqueous phase in the first stage of solvent extraction circuit reduces the aqueous entrainment in the loaded organic phase which reduces the transfer of impurities into the stripping stage.

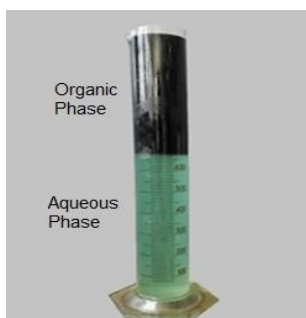


Fig. 2. Settler of stripping after first continuous test

3.3. The role of Crud in manganese transport

The stripping stage of the second continuous experiment is shown in Fig. 3. As this figure shows, under these conditions, the green crud with dark layers was formed due to the oxidation of organic phase by Mn^{+7} . The formation of crud, as the third phase, decreases the copper transfer from organic phase to aqueous phase which reduces the recovery of copper in the solvent extraction stage (SX). Oxidation- Reduction Potential (ORP) of the strong electrolyte solution was 500 mV after 3.5 hours. Under this condition, there were some impurities in the spent electrolyte solution due to the destruction organic phase and formation of crud. Among these impurities, manganese as the oxidizing agent has more ability to degrade the organic phase.

According to the results of the second continuous test, the amount of manganese transfer to the strong electrolyte solution by crud phase was 0.02 g/l (It's the different between concentration of manganese in spent electrolyte and its concentration in strong electrolyte). But, it was 0.00028 g/l in the absence of the crud formation when the first continuous test was done. From Table 4, it is clear that about 0.8% of manganese ($\frac{0.02}{2.5} * 100$) transfer into the electrolyte solution was obtained by crud formation and entrainment.



Fig. 3. Crud formation in the stripping stage of spent electrolyte solution (second test)

According to the results obtained from the first continuous experiment, 0.01% of manganese ($\frac{\text{Concentration of Mn in strong electrolyte}}{\text{Concentration of Mn in PLS}} * 100$) was transferred to the strong electrolyte solution by aqueous entrainment in the loaded organic phase which was about 0.02 % in the second experiment. Therefore, it is concluded that in the second test, about 0.02% and 0.78% of manganese amounts were transferred into the strong electrolyte solution by aqueous entrainment and crud formation, respectively.

Table 4. Concentration of ions after continues second test by plant spent (g/L)

Name	Cu	Fe	Mn
PLS	1.86	12.11	2.5
Raffinate	1.11	12.02	2.43
Spent solution	33.53	2.6	0.49
Strong electrolyte solution	34.85	2.78	0.51

4. Conclusions

Batch investigations showed that the transfer of manganese through the complex formation with organic phase is minimum (about 0.065 mg/L). Also, according to the continuous test results, it was found that the manganese transfer into the strong electrolyte solution was carried out through the aqueous entrainment and crud formation which were 0.28 and 20 mg/L, respectively. As a result of oxidation of manganese to the charge of 7, crud was formed. Therefore, to reduce the manganese transfer to the electrolyte solution, it is necessary to prevent the formation of crud during the solvent extraction stage.

Investigation of the Effects of the Main Parameters on the Manganese Transfer to Sarcheshmeh Copper Electrolyte

Elyas Karimi¹ Mahmood Eskandari Nasab²

1. Introduction

Manganese is a very important impurity in the hydrometallurgy process of copper. Manganese, as an oxidizing agent, makes the corrosion of copper anodes and reduce the quality of the final cathode in the electrowinning stage. Also, it causes the destruction of the organic phase in the solvent extraction process and thus reduces the copper loading capacity and increases the time of phases separation. The detrimental effects of manganese occur when it transfers to electrowinning stage and oxidize to capacity of +7 due to the oxidation-reduction nature of the electrowinning process.

In the present study, the mechanisms of the manganese transfer to the electrolyte solution of Sarcheshmeh copper electrowinning have been investigated. Also, the role of crud in manganese transfer was studied.

2. Experimental

Organic phase was prepared similar to that is used in the solvent extraction process of Sarcheshmeh copper plant. 7% of Mextral 5640 extractant was dissolved in the appropriate amounts of a diluent mixture containing kerosene (40%v/V), Reysol 8411 (20% v/V) and Reysol 8401 (40% v/V). The specifications of the organic phase are shown in Table 1.

Table1. Organic phase specifications

Name	Chemistry	Comapny	% Purity
Extractant	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂ , C ₁₆ H ₃₀ O ₄	Hallochem	30
Diluent(kerozen)	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₅	Rafsanjan Oil	16
Diluent(Reysol8401)	C ₂₀ H ₃₀ O ₃	Karaj chemistry Salar	25
Diluent(Reysol8411)	C ₈ H ₂₄ B ₁₀	Karaj chemistry Salar	52

The PLS of the Sarcheshmeh copper hydrometallurgical plant was used as aqueous phase (Table 2)

Table 2. PLS ingredients

Name	Cu	Fe(total)	Fe ²⁺	Al	Mg	Mn
Concentration (g/l)	1.335	11.43	10.23	11.2	7.1	2.4

Bath solvent extraction experiments were performed using magnetic stirrer apparatus. Equal volumes of organic and aqueous phases (400 ml) were mixed at the speed of 700 rpm for 2 minutes. The stripping process was continued for 24 hours in order to eliminate the entrainment effects. The organic phase was then stripped with 2 M sulfuric acid solution. The concentrations of metal ions in the aqueous phase were measured by an inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) analyzer from Liberty 220 Varian (Made in Australia).

Continuous experiments were carried out using the pilot system of Krebs. As before, the aqueous phase was obtained from the PLS of Sarcheshmeh copper hydrometallurgical plant. But, the stripped organic solution of Sarcheshmeh solvent extraction process with the extractant of 7% was used as organic phase.

Two continuous experiments were done to investigate the effect of impurities of the electrolyte solution on the organic phase. The first experiment was performed using the synthetic electrolyte solution containing distilled water and 180 g/l H₂SO₄ for 24 hours. But the aqueous phase of the second test was the spent electrolyte solution of Sarcheshmeh copper plant and the time was 8 hours. Other conditions were same.

3. Results and Discussions

3.1. Chemical transfer through the complex formation

Batch investigations show that the transfer of iron and manganese ions from aqueous phase to organic phase is conducted by the formation of the complex with the organic extractant of Mextral 5640H (Table 3).

Table 3. The specifications of strong electrolyte solution after stripping in batch tests

Name	[Cu]	[Fe]	[Mn]
Concentration (g/l)	4.78	0.0875	0.000065
The ratio of copper to each transferred ions	1	57	73540

Table 3 indicates the transfer rate of copper is 57 fold higher than that of iron, which is about 2000 in the industrial scale. According to these results, the ratio of iron to manganese transfer by chemical mechanism is about 1000. Therefore, the transfer of copper to manganese is much more than 20,000 times in the

¹ Student of Mining Engineering, Department of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Zarand, Iran.

² Corresponding Author: Assistant professor of Mineral Process Engineering, Department of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Zarand, Iran.
Email:eskandari@zarand.ac.ir

distributed among more particles and the average particle velocity decreases.

3.2. The effect of stirring speed

By varying the stirrer speed from 60 to 1000 rpm, the Reynolds number changes from 10,000 to 165,000. Therefore, at all speeds considered in the experiments, fluid flow in the system is turbulent. The effect of the stirrer speed on the linear velocity of the particles at four different speed (60, 120, 300, and 600 rpm) in a solid-to-fluid ratio of 300 g/l is given in Table 1. With increasing stirrer speed from 60 to 600 rpm, the mean linear particle velocity increased from 0.00479 to 0.2531 m/s.

Table 1. Average and maximum velocity of particles

Stirrer speed (rpm)	Average linear velocity(m/s)	Maximum linear velocity(m/s)
60	0.00479	0.3
120	0.0231	0.6
300	0.085	1.6
600	0.2531	3.3

The snapshot images of different stirrer speed in 300 g/l solid to liquid ratio are shown in

Fig. 3. As expected, a significant mass of particles remained at the bottom of the reactor at 60 rpm. As the speed increases to 120 rpm, some of this mass has been suspended and the amount of settled particles decreased. At 600 rpm, the particle density in the reactor floor reduced significantly and the maximum accumulation density is 0.5.

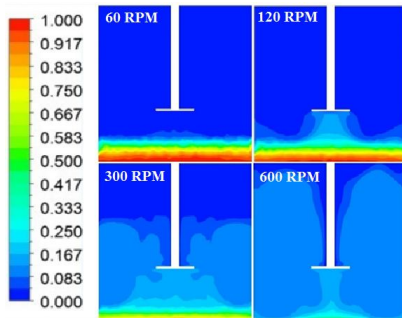


Fig. 3. The snapshot of accumulation density distribution of in different stirrer speed

3.3. The effect of particle size

The results showed that the maximum velocity of particles in all investigations was approximately 2.3 m/s. The average particle velocity has decreased with increasing size. In dimensions of 70 μm , particles under the stirrer influence raised to the upper parts of the reactor, but with increasing dimensions, the force of the stirrer moves the particles only around it. This is particularly important for the dissolution of particles with high reaction rates and large reactors (industrial and pilot).

3.4. The effect of particle density

The density of most mineral is about 2500 to 5500 kg/m^3 . The density could have a significant effect on the mass of mineral ore and, consequently, the gravitational force on the solid particles. The velocities of particle in three densities (2500, 4000 and 5500) at 100 μm particle size are reported in Table 3. The maximum velocity is not changed by changing the density of particles, but the average particle velocity has decreased with increasing density.

Table 2. Average and maximum velocity at different density

Desity of particle (kg/m^3)	Average velocity(m/s)	Maximum velocity(m/s)
2500	0.505	5.9
4000	0.484	5.8
5500	0.470	5.8

4. Conclusion

As the solids ratio increases, the reactor's dense and passive areas increase. With increasing stirrer speed of 60 to 600 rpm, the average particle velocity increased 50 times. Increasing particle density does not affect the maximum particle velocity but, to some extent, reduces the average particle velocity.

The Simulation of Solid Particles Mixing in a Pilot Leaching Reactor

Babak Hazrati Azim¹ Mahdi Mozammel²
Nima Sadeghi³

1. Introduction

In the ore leaching process, the mixing and dissolution phenomena are important in establishing the relationship between two or more phases to determine the rate of dissolution and mass transfer of ions. It seems that the fluid motion around solid particles and the accumulation of materials are the main factors that influence the dissolution rate and mass transfer of target ions. Hence, the simulation of slurry agitation and fluid mechanic in the reactor could exhibit valuable data about progress of the leaching process.

In 1986, the first three-dimensional computer modeling was carried out which was considered to be the spin of the blade as a source of the fluid motion in the volume of the reactor. In other studies, such factors as the shape of the stirrer and the mixer spacing from the floor of the reactor were introduced into the simulation process. In another study, a mobile reference frame model was used for the rotation of the blade in an agitator reactor and in this method researchers were able to enter the geometry of the blade in fluid flow calculations. A fixed reference frame model were also used and it was revealed that this method mainly improves the simulation results. But the best method is that, part of the reactor is analyzed by fix reference frame method and another part by the mobile reference frame method, which is known as a multiple reference frame.

Different methods such as direct numerical simulation, large eddy simulation and average Reynolds Neur-Stokes (RANS) method have been used to calculate the fluid mechanics equations. Due to less computational volume and higher responsiveness rate in the mean of Reynolds Neur-Stokes (RANS) method in simulation commercial software, it has been considered.

In the present study, the simulation of the solid particles mixing in a pilot turbulent reactor was carried out. Some of the common variables in the industrial leaching process are considered and the results of these changes were investigated on the linear velocity and the accumulation of solid particles.

2. Experimental

A pilot reactor in the form of a cylindrical tank with four primers and a six-blade rooston turbine is considered. The height and diameter of the reactor are considered equal, and the diameter of the blade (D) is considered as one third of the diameter of the reactor. The reactor capacity was assumed to be 20.954 liters with a fraction of the amount of agitator and baffles (Figure 1).

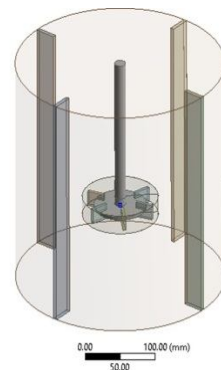


Fig. 1. A schemes of agitation reactor

The simulation and analysis conditions are performed by the Ansys CFX 15 software. For all external walls, the free slip condition is a free slip for a solid phase and a nonslip condition for the fluid phase. In the wall of the agitator shaft, the condition of rotation of the wall is equal to the stirrer speed. To mix the k-ε model and to establish a relationship between the solid phase and the fluid, the Eulerie-Eulerian model is used.

All experiments were carried out in an aqueous condition at 25 °C with particles of 2500 kg/m³ density and 70, 100, 200 and 300 μm in diameter. The agitator speed was considered to be 60, 120, 300, 600, 1000 and 1500 rpm, and the solid to fluid ratio was 5, 25, 50, 100, 130, 300 and 600 grams per liter.

3. Results and Discussion

3.1. The effect of solid-to-fluid ratio

As shown in Figure 2, the particle velocity does not change significantly with increasing the solid-to-fluid ratio, but the percentage of high-velocity particles significantly reduces. The average particle velocity with the increase in solid phase content has dropped from 0.155 to 0.072 m/s.

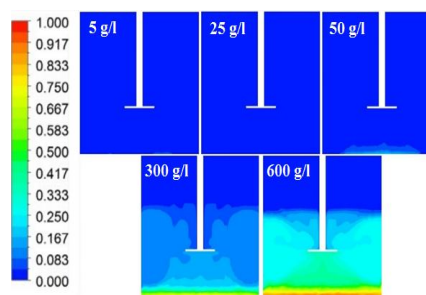


Fig. 2. The snapshot of particle distribution at a 300 rpm stirrer speed and 70 μm particle size

By mixing this slurry at a constant speed, relatively constant movement energy is applied to float the particles. When the number of particles increases, according to the energy conservation law, the movement energy is

¹ M.Sc. 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: mozammel@sut.ac.ir

³ Ph.D. Student Faculty of Materials engineering, Sahand University of Technology , Tabriz, Iran.

Al_3Mg_2 and $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ are likely to be dissolved. In this regard, the EDS analyses of white particles distributed in stir zone are shown in Figure 1.

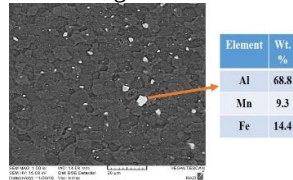


Fig. 1. EDS analysis of showed particle

Figure 2 shows the effect of rotational and traverse speeds on the average grain size of the SZ (i.e., ω/v). Two main factors which affect the grain size in the stir zone are: 1) dynamic recrystallization as a result of stirring action of the pin that decreases the grain size, and 2) annealing which leads to grain growth as a result of generated heat that increases the grain size. By increasing the traverse speed, the material experiences a severe mechanical work and is significantly influenced by dynamic recrystallization, which results in an increase in the nucleation sites and therefore, decreases the grain size. Further severity of stirring action caused by higher rotational speed leads to more grain size reduction. On the other hand, the increase in the rotational speed causes an increase in heat input and growth of the grains. As can be seen in Figure 2, for the traverse speed of 80 mm/min (i.e., the ratio of $\omega/v = 10, 12.5, 15$), the increase in the rotational speed does not have any effect on the average grain size. In this case, it can be concluded that the annealing and recrystallization effect counteract each other. Also, it can be stated that the recrystallization has not been completed. However, for the traverse speed of 40 mm/min (i.e., the ratio of $\omega/v = 20, 25, 30$), with increasing the rotational speed the grain size increases due to the dominance of annealing effect.

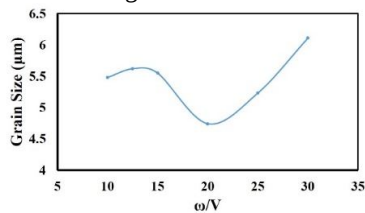


Fig. 2. SZ average grain size obtained for different rotational and traverse speeds

According to Hall-Petch equation, due to the intensive reduction of grain size happened in stir zone, the microhardness values must increase significantly; however, there is little change in the hardness of SZ compared to the base metal. This phenomenon can be due to the uniform distribution of small particles, known as Orowan mechanism (obstruct the dislocation movement). Grain size plays no role in determining the value of hardness (Figure 3). All the samples had the strengths almost equal to the base metal; however, the three samples L-40-6, M-40-6 and M-80-6 showed higher elongation and toughness compared to the base metal. The high elongation and toughness of the welded samples can be explained by releasing the residual stresses generated during the rolling of the base metal, the refinement of grain size of the stir zone. Moreover, overlapping of each side at the centre of joint area is effective. The fracture path in all the joints passed through the border or vicinity

of stir zone and TMAZ; thus, it can be stated that the fracture has probably happened from this area. Due to the characteristics of friction stir welding, some deformation happens in TMAZ. Therefore, during the tensile test, dislocation pile-up in this area is faster than that in the base metal. This causes the accumulation of applied strain in this area until the strain reaches the sufficient level required for crack nucleation (Figure 4).

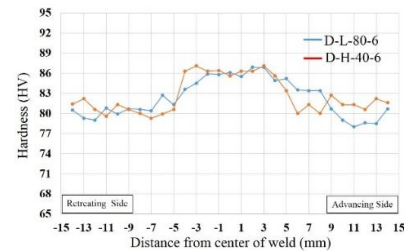


Fig. 3. Microhardness profile obtained for the samples D-L-80-6 and D-H-40-6

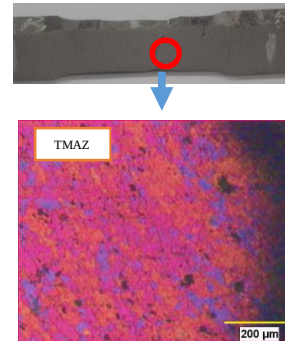


Fig. 4. Microstructure of H-40-6 in fracture location

4. Conclusion

To investigate the double-sided friction stir welding of 5083 aluminum alloy, the samples with different traverse and rotational speeds, and pin length were prepared. No defect was observed in all joints area. Dynamic recrystallization as a result of stirring action of the pin decreased the grain size. Although, annealing effect can be caused the increasing of grain size slightly. For the traverse speed of 80 mm/min, the increase in the rotational speed did not have any effect on the average grain size. In this case, it can be concluded that the annealing and recrystallization effects counteract each other. Also, in this traverse speed, it can be stated that the recrystallization has not been completed. However, for the traverse speed of 40 mm/min, with increasing the rotational speed, the grain size was increased due to the dominance of annealing effect. Despite the sharp decline in grain size of stir zone compared to the base metal, there is no meaningful variation in hardness between the two zones. It can also be stated that the uniform distribution of small particles, known as Orowan mechanism, could affect the Hall-Petch equation. In tensile test, the high amount of elongation of the welded samples obtained probably due to the grain refinement of the stir zone as well as releasing the residual stresses generated during the rolling of the base metal. In addition, due to pile-up of dislocations in TMAZ, the fracture of various welded samples were happened in this zone.

Investigation of Metallurgical Structure and Mechanical Properties of Double-Sided Friction Stir Welded joint of AA5083 Plates

Behrooz Rahmatian¹ S.Ehsan Mirsalehi² Kamran Dehghani³

1. Introduction

Among the aluminum alloys, 5083 aluminum alloy represents good mechanical properties such as formability and strength as well as high corrosion resistance in sea water. Because of these properties, 5083 alloy is used extensively in transportation industry including marine transportation and car industry.

In 5xxx aluminum series, which the main alloying element is magnesium, the evaporation of magnesium leads to defect occurrence during fusion welding. These defects cause the reduction of joint quality so that the joint strength would be between 50 to 70 percent of the base metal strength. These difficulties can be solved by friction stir welding (FSW) technique which was invented in 1991 by The Welding Institute (TWI). In this method, joining the material is obtained in a solid state without forming any melt. The required heat is supplied by friction between the shoulder of a rotating pin and the base material. Then, the workpieces to be joined are plasticized by the generated heat. Nowadays, this method of joining is used at a large extent in airplane, ship, and car industry. In most cases, FSW is done on one side of joint. In such a case, the root defects appear on the other side of joint (especially in the joining of thick parts). These defects weaken the welded area and lead to the fracture of parts from the joint area under tensile and bending tests. Also, as the tool rotates and moves forward simultaneously, the produced heat and the flowing of material are unequal for the two joint parts, which result in the difference between the microstructure and mechanical properties of two areas that are called advancing and retreating sides. In addition, for joining metals with high thicknesses, the higher length of the pin and the increased force on it cause the fracture of the tool. Furthermore, the residual stresses are reduced by using multiple-pass welding. Thus, this research investigates the relationship between traverse speed, rotational speed, and pin length on the microstructural features and mechanical properties of double-sided friction stir welding butt joints made of 10 mm thick AA5083 alloy.

2. Experimental

The commercial AA5083 aluminum alloy with the dimensions of 140 mm × 60 mm × 10 mm was used. The pins with different lengths of 6 and 4.7 mm were used for double-sided friction stir welding. In order to study the effects of the rotational and traverse speeds in double-sided friction stir welding, various joints were conducted.

Also, to investigate the pin length effect, the best parameters (i.e., rotational and traverse speeds) of joining was chosen according to the observations of microstructure and tensile testing, joints were produced by two pins with the lengths of 4.7 mm and 9.5 mm. The different welding conditions are summarized and listed in Table 1.

Table 1. Process parameters of the different FSWed joints

Sample Code	D-L-40-6	D-L-80-6	D-M-40-6	D-M-80-6	D-H-40-6	D-H-80-6	D-M-80-4.7	S-M-80-9.5
Rotational Speed (rpm)	800	800	1000	1000	1200	1200	1000	1000
Traverse Speed (mm/min)	40	80	40	80	40	80	80	80
Pin Length (mm)	6	6	6	6	6	6	4.7	9.5

In order to study the microstructural evolutions, all samples were cross-sectioned perpendicular to the welding direction. They were polished and finally etched by a Poulton's reagent-solution and barker Barker's reagent as well. Sub-sized tensile specimens were extracted from the welded samples perpendicular to the welding direction using an electrical discharge machine. Tensile tests were carried out at room temperature with a crosshead speed of 1mm/min. The fracture surface of all the tensile test specimens was also studied by using scanning electron microscopy (SEM). An energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) was also used for identification the chemical composition of the intermetallic compounds. In addition, microhardness test was done along a path perpendicular to the direction of tool traverse. The measurements were carried out in the middle of the thickness and on the cross section.

3. Results and Discussion

No defect was found in the joints area obtained by double-sided friction stir welding with different parameters. Although, during the conventional single-sided friction stir welding, the used pin which had the length of 9.5 mm was broken. Generally, the heat input is proportional to the ratio of rotational speed to traverse speed, i.e. ω/v . As Table 2 shows, when the heat input increases, the width of stir zone increases as well. Thus, it can be stated that the size of joint area in double-sided friction stir welding has a close relationship with the heat produced in joint area (i.e., ω/v).

Table 2. Properties of stir zone for the different joints

Sample Code	D-L-40-6	D-L-80-6	D-M-40-6	D-M-80-6	D-H-40-6	D-H-80-6	D-M-80-4.7
ω/V	20	10	25	12.5	30	15	12.5
width of stir zone (μm)	8348	6196	8543	6663	8360	7000	5598

For 5083 aluminum alloy, the compounds of Al_3Mg_2 and $Al_6(Mn,Fe)$ are known as intermetallics, and there is a small amount of $\beta-Mg_2Si$ precipitates. The stirring action of pin in the SZ causes the fragmentation of coarse $Al_6(Mn,Fe)$ intermetallic into the smaller particles. Considering the temperatures experienced in the SZ,

¹ Ph.D. Student Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran. Email: mirsalehi@aut.ac.ir

³ Professor Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

$$X = \frac{\text{mean of twin length}}{\text{mean of grain boundary size}}$$

where X is the average of change of twin length. Increasing the holding time of 10 to 30 minutes had very ignorable effect on grain size in constant temperature. It is, however, clearer for temperatures below 1180 °C. Grain growth observed when the holding time increased from 30 to 60 minutes in all temperatures (with the exception of 1140 °C for alloy 60%) by solution of carbides in matrix and grain boundary mobility mechanism.

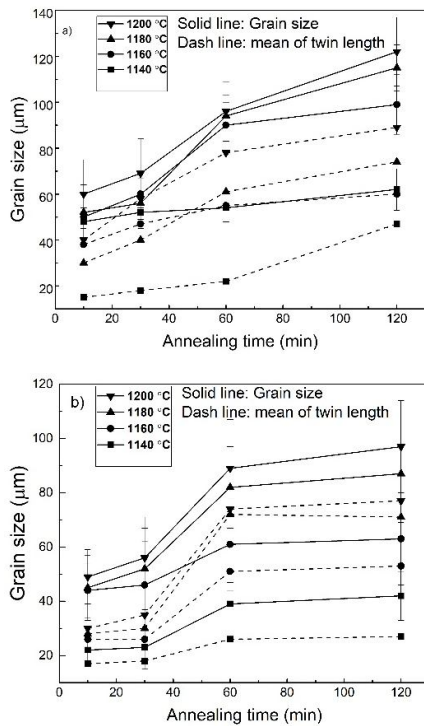


Fig. 2 Change of grain size and twin length by annealing temperature and time for the haynes 188 after hot rolling with thickness reductions of a) 60 % , and b)85%.

Hardness increases by the reduction of thickness simultaneously, because of higher grain refinement and higher fraction of carbides. It's revealed that annealing beyond 30 minutes at 1180 °C causes hardness drop by grain growth and solution of carbides mechanism. Figure 3 illustrates as well the tensile properties of alloy. As seen in Figure 3, the strength of the 85% hot rolled specimen was approximately two times higher than the one rolled 60%. Solution annealing had undesirable effects on the strength of the 85% hot rolled specimen but increased the ductility. However, by short time annealing the 60% hot rolled specimen, the ductility increased and the strength maintained constant.

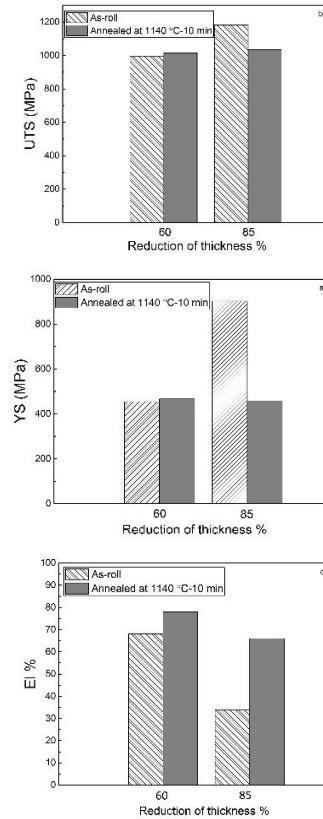


Fig. 3. The results of tensile tests of haynes 188 a) YS, b) UTS, and c) EI

5. Conclusion

Reduction of thickness during hot rolling process caused grain refinement and increased secondary carbide particles. Tungsten rich carbide might be M₆C type carbides. The 85% hot rolled specimen had higher level stored energy than the 60% rolled one. Therefore, the grain growth rate was higher for the former one. The best strength and ductility of the Haynes 188 alloy can be obtained by annealing at temperatures below 1160 °C.

The Influence of Hot-working and Solution Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Haynes 188

Mahdi Samii Zafarghandi¹ S. Mahdi Abbasi²

Maryam Morakabati³ Hasan Badri⁴

1. Introduction

Haynes 188 is one of the most important Cobalt-based superalloys manufactured through hot working processes (hot rolling). Corrosion resistance and service in high temperature are significant attributes of Haynes 188. Solid solution accompanied by precipitation of carbides are the main strength mechanisms. $M_{23}C_6$ and M_6C (M stands for one or more metallic elements) are the main carbides in microstructure, which can precipitate based on annealing conditions.

The range of hot working process of Haynes 188 is limited and it has been reported between 1100-1200 °C. Some studies showed that the reduction of thickness (equivalent strain) in hot rolling has important effects on mechanical properties of some Cobalt based alloys. So temperature and strain (reduction of thickness) are major controllable parameters in hot rolling process. Few researches have been done on hot working process of Cobalt base alloys. The study investigates the effects of annealing after hot working.

2. Experimental

The studied alloy was produced using induction melting followed by electrosag remelting (ESR) process. Also ingot was homogenized at 1200 °C for 3 hours and water quenched. Table 1 shows the chemical composition of the alloy. As seen, its composition is in the range of AMS 5772 standard.

AMS 5772, Cobalt alloy, corrosion and heat-resistant bars, forgings and rings, 40Co-22Cr-22Ni-14.5W-0.07La, solution heat treated, 2016.

Table 1. Chemical composition of the alloy compared with AMS5772 standard

Alloy/element	Co	Cr	Ni	W
AMS 5772[1]	bal	20-24	20-24	13-16
Studied alloy	bal	21.53	22.5	14.51
Alloy/element	Fe	Mn	Si	C
AMS 5772[1]	<3	<1.25	<0.5	0.05-0.15
Studied alloy	1.11	0.05	0.33	0.11

The homogenized ingot was divided into two sections and consequently hot rolled at 1150 °C with 60 and 85% reduction of thickness. Then the samples were annealed at 1140, 1160 °C, 1180 °C, and 1200 °C for different times, and cooled in water.

Mechanical tests such as Vickers hardness and tensile tests were conducted on the specimens with different hot working and annealing history. In addition, microstructural evaluations were investigated by optical microscopy (OM: Olympus BX51 model) and scanning electron microscopy (SEM: TeScan VEGA3 model). Energy dispersive spectroscopy (EDS) elemental analysis was employed to identify secondary carbide phases.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the microstructure of Haynes 188 alloy before and after hot rolling process. As it shows, after hot rolling cast structure breaks down and turns to structure included dynamic recrystallization grains (DRX) accompanied with some carbide particles.

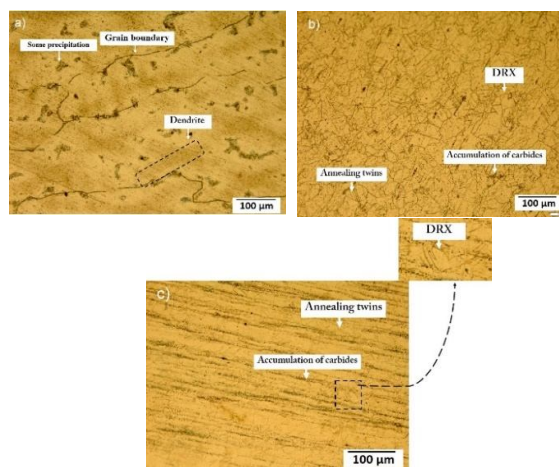


Fig. 1. Optical Microstructure of the haynes 188 alloy at different conditions of a) Homogenized, b) 60% hot rolled, and c) 85% hot rolled

As seen in Figure 1, by increasing reduction of thickness, grain size decreased and volume fraction of secondary carbide phases increased.

As mentioned before, samples were annealed in various temperatures and time. Figure 2 shows quantitative information of the effect of annealing process on microstructure of alloy. In addition, the changing of twin length with annealing process were evaluated through simple manner:

¹ M.Sc. Metallic Materials Research Center, Malek-e Ashtar University of technology, Tehran, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor, Metallic Materials Research Center, Malek-e Ashtar University of technology, Tehran, Iran.

Email: sma_abbasi@mut.ac.ir

³ Assistant Professor, Metallic Materials Research Center, Malek-e Ashtar University of technology, Tehran, Iran.

⁴ Assistant Professor, Metallic Materials Research Center, Malek-e Ashtar University of technology, Tehran, Iran.

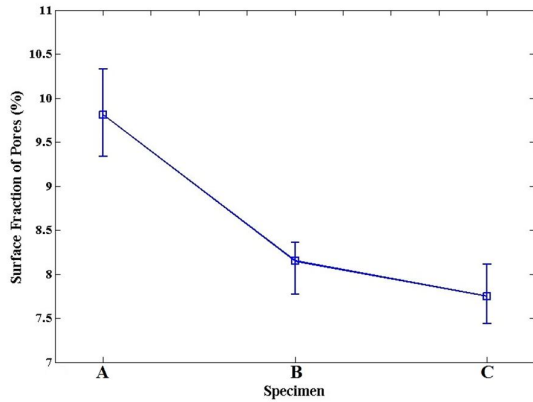


Fig. 2. Surface fraction of pores formed between the cell walls

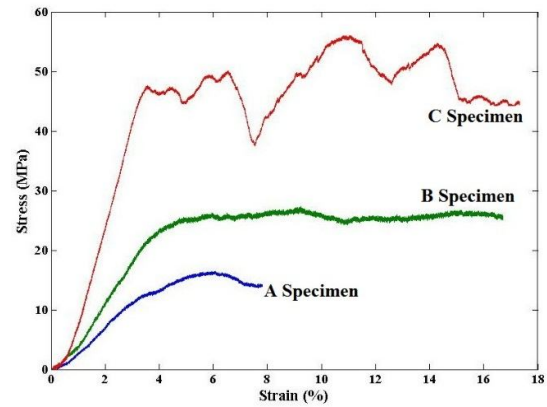


Fig. 4. Stress-strain curves of steel foam specimens

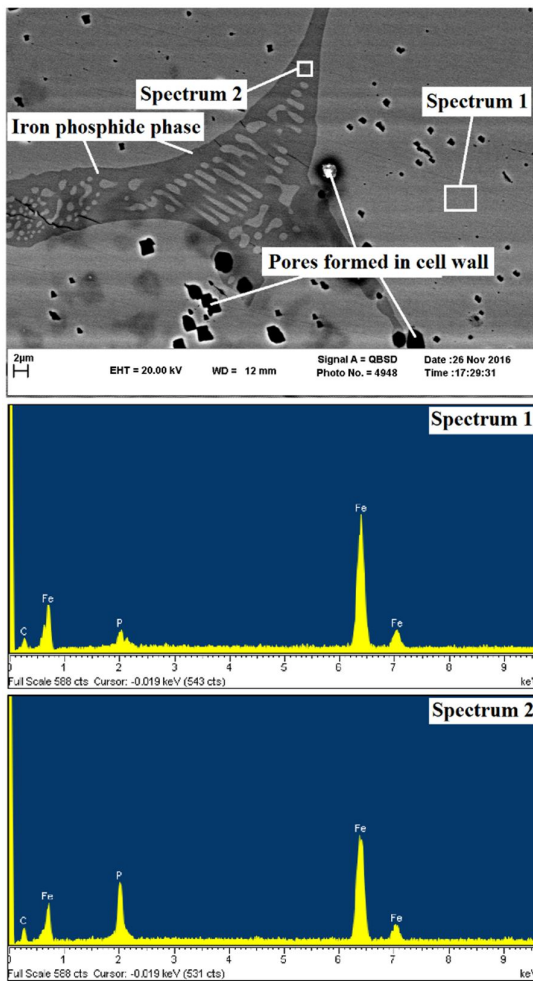


Fig. 3. SEM image and EDS results of B sample

4. Conclusion

In this study, steel foam containing carbon, copper and phosphorus was produced by leachable space holder-powder metallurgy technique and the followings are the main conclusions:

1. The amount of porosity in the foam produced depends on the amount of leached urea granules and pores formed in the cell wall.
2. Adding 2 wt. % copper and phosphorus affects the porosity of the foam produced.
3. Adding copper and phosphorus improve the bonding of iron particles.
4. Steel foams containing phosphorus exhibit the best compressive behavior while steel foams containing copper are in the second position.
5. Plateau region is very long in the steel foam containing copper and phosphorus.

Comparison on Porosity Percent, Microstructure and Compression Behavior of Steel Foams Containing 2 wt. % Cu and 2 wt. % P

Hamid Sazegaran¹ Milad Hojati²

Mohammad Reza Akbari³

1. Introduction

Metallic foams or cellular metals are a new class of engineering materials. The low density, the production of lightweight structures, unique chemical, physical, and mechanical properties, and exclusive thermal and acoustical behavior of the steel foams have made them suitable for many structural and non-structural applications.

Common fabrication methods for steel foam include powder metallurgy, hollow spheres, and lotus methods. In powder metallurgy methods, the leachable space holder technique is an interesting method. Although there have been many studies on how to fabricate the steel foams using space holder technique, there are few studies on the influences of alloying elements on the properties of steel foams. In this work, steel foams were fabricated by powder metallurgy using urea grains as a leachable space holder. And the influences of adding 2 wt. % copper and phosphorus on porosity percentage, compressive properties and microstructure were studied.

2. Materials and Experiments

To fabricate the steel foams, the leachable space holder-powder metallurgy technique consists of (a) coating of urea granules by powder mixes, (b) compacting, (c) leaching, and (d) sintering. At first, powder mixtures were coated on the surfaces of urea granules. In order to fabricate green steel foam specimens, coated urea granules were compacted using a stainless steel mold through a hydraulic press (200 MPa). Then, the leaching of the urea granules by water was carried out. Finally, the green steel foam specimens were sintered at 1120 °C for one hour. To investigate the microstructural and mechanical properties, the optical and scanning electron microscopes and compression tests were conducted on the steel foam specimens.

3. Results and Discussion

In the steel foams, the distribution of cells is virtually uniform, and the thickness of the cell walls is a constant value. Figure 1 shows the surface fraction of cell and thickness of cell walls. It is noteworthy that the thickness of the cell walls was measured only in the middle and the

thickness of the walls was not measured at the junction of several cells. Sample A had the lowest surface fraction of cells and sample C had the highest surface fraction of cells. It was observed that the thickness of cell walls is also lower in the samples containing copper and phosphorus.

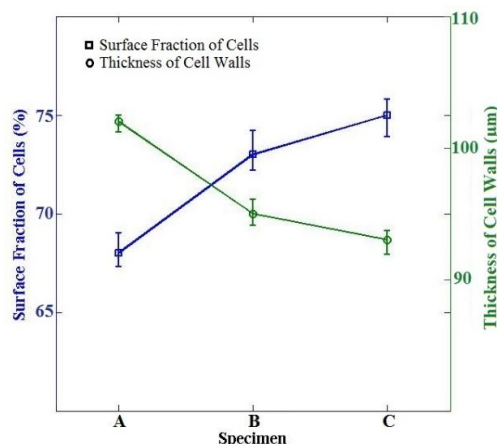


Fig. 1. Surface fraction of cells and thickness of cell walls of steel foam specimens

The surface fraction of pores formed in the cell wall is shown in Figure 6. As it can be seen, the largest amount of pores is observed in the walls of sample A. Foams containing 2 wt. % of copper and phosphorus have relatively similar pores. The reduction of pores in the walls of samples B and C is probably related to the improved bonding of the powdered particles due to liquid phase sintering.

SEM image and EDS results of C sample are shown in Figure 3. As it can be seen, a new phase is formed in the microstructure. The formed phase is probably iron phosphide that melts under sintering conditions. EDS results show that the formed phase has a higher amount of phosphorus and thus, the formation of iron phosphide at the iron particle boundary is confirmed.

The mechanical properties of metallic materials and cellular metals are influenced by the metal or alloy forming the walls, microstructures, heat treatment, cell morphology, and wall thickness. In Figure 4, the engineering stress-strain curves are presented. It is observed that the curves of steel foams shift upwards by adding the copper and phosphorus.

¹ Corresponding Author: Assistant Professor Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Advanced Technology, Quchan, Iran.

Email: h.sazegaran@qiet.ac.ir

² Production Management of Mashhad Powder Metallurgy Company.

³ B.S. Student of Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, Quchan University of Advanced Technology, Quchan, Iran.

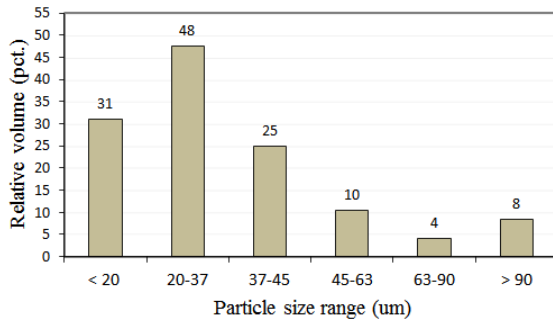


Fig. 4. Distribution of particle size obtained by sieve screening test

However, the SEM and PSA results showed that the highest of relative volume particle size is approximately $10\ \mu\text{m}$ (Figure 5). Because of existing of ultra-fine particles, micro-agglomerates are created by electrostatic and magnetic forces. The presence of these micro-agglomerates have caused some differences at results of sieve and laser methods. Furthermore, the two connection mechanisms of the solid particles including static forces between solids and interlocking bands have increased by the very fine particles in the powder, so the micro-agglomerates cannot collapse during the sieve screening test. The results of BET experiment also revealed the reduction in porosity and roughness on the particle surfaces. However, the presences of micro-agglomerates with a size approximately $100\ \mu\text{m}$ act like a big particle and cause to limit of the pelletizing process. For this purpose, using the high viscose of CMC can be used as a solution.

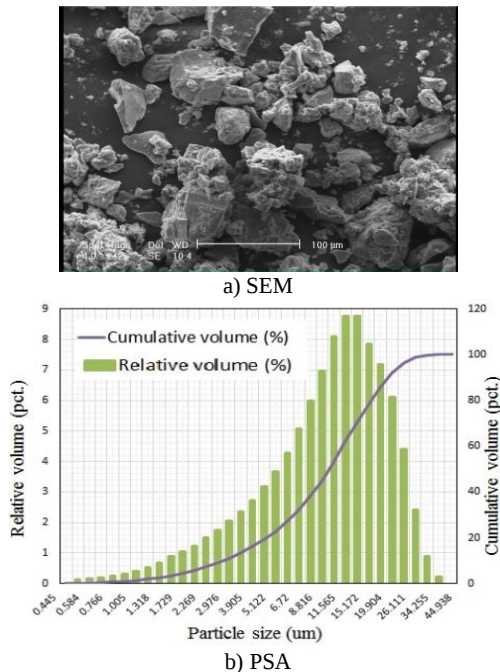


Fig. 5. SEM micrograph (a) and distribution particle size (b)

4. Conclusion

The high wettability was measured for high-grade Chadormalu iron ore when Carboxymethylcellulose organic binder solution was used. The presence of gang in Chadormalu iron ore credited that the contact angle of distilled water increased from 7 to 20 degrees. Despite that the lower amounts of gang exist in the Sangan iron ore but observed that the contact angle (61° for the water process) was higher than low-grade of Chadormalu (24° for water process). The results of sieve screening test showed that the maximum volume fraction particle size are in the range of 20 to $37\ \mu\text{m}$, while the SEM and PSA results showed that the highest of volume fraction of particle size is approximately $10\ \mu\text{m}$. The results of BET experiment also revealed that the reduction in porosity and roughness of particles surface.

Evaluation of the Wettability and Other Physical Properties of Particles of Iron Ore Concentrate that Consumed in the Pelletizing Plant of Mobarakeh Steel Company

Mehdi Aliazadeh¹

Mohsen Alizadeh²

1. Introduction

Principally, the main contributing parameters to pellet ability are particle size, particle shape, moisture content, binder and wettability. For example, with increasing the wettability of concentrate particles, due to the presence of surface tension and capillary pressures, the proper of seeding and growing of green pellet occur during the pelletizing process. One of the techniques for improvement the pellet ability of iron ore particles is adding organic binder instead of bentonite to raw materials. Furthermore, the optimal particle size distribution is another parameter that is controlling the pellet ability of iron concentrates. Usually, an optimum specific surface area (blain number) is found in the range of 1500-2000 cm²/g, which is approximately equal to 75 to 90% of the particle size below 45 microns. Any disruption of these factors leads to increase the amount of recycling materials and the fluctuation in the size of green pellets producing. In this research, in addition to the study of contact angles measuring of variant iron ore concentrate by the different fluids, also investigated other physical properties of particles such as size and size distribution in the pelletizing plant of Mobarakeh Steel Co.

2. Experimental

To do this research, samples were taken from two iron ore mine of Chadormalu and Sangan. The color camera was used for measuring the contact angle of different liquids (distilled water, process water, soda, dolapix and carboximethylcellulose (CMC)). A scanning electron microscope (SEM), sieve screening and the particle size laser analyzer (PSA) were used to study the shape, size and distribution of particle size, respectively. The BET and Fisher tests were used to determine the pore distribution and specific surface area, respectively.

3. Results and Dissuasion

The results showed that the high-grade Chadoremlou iron ore had a higher wettability than low-grade (Figure 1). As the presence of gang in Chadormalu iron ore are caused that the contact angle of distilled water increased from 7 to 20 degrees. Despite that the lower amounts of gang exist in the Sangan iron ore, its contact angle was higher than low-grade of Chadormalu (Figure 2). This is related to genesis and neutrality in Sangan iron ore. The high wettability was measured for CMC organic binder solution which is close to distilled water (Figure 3). The hydrophilic groups in the chemical structure of the CMC

organic binder increase the wettability, while the organic binder has a stronger adhesion force compared with distilled water.

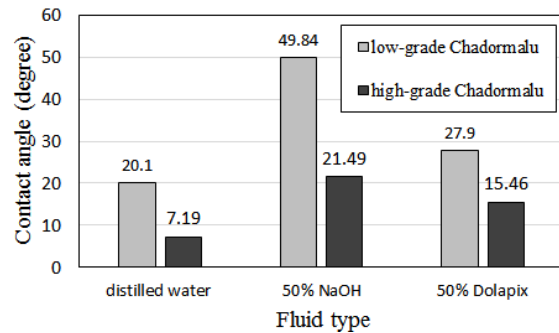


Fig. 1. Wettability of distilled water, soda and Dolapix with Chadornlrou iron ore with different grades

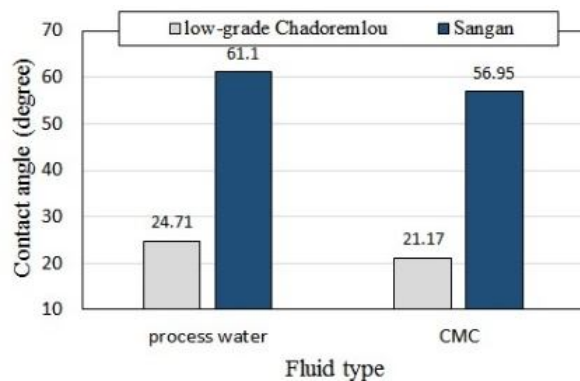


Fig. 2. The comparison of wettability of process water and CMC on Sangan and Chadormalu low grade iron ore

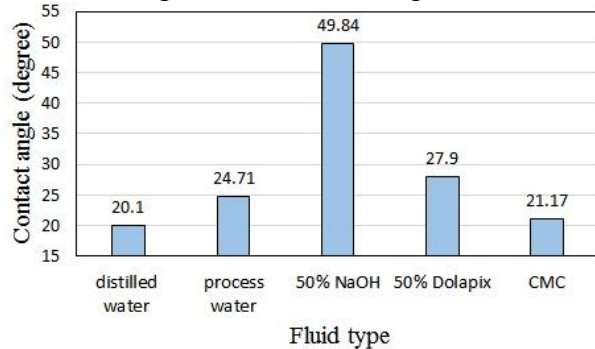


Fig. 3. The comparison of wettability angle of various fluids at contact with Chadormalu iron ore

The distribution of particle size of iron concentrate was evaluated by different methods such as sieve screening and laser analysis. The results showed that there is a significant difference between these methods. The maximum volume fraction of particle size was obtained in the range of 20 to 37 μ m via sieve screening test (Figure 4).

¹ Corresponding Author: Associate Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. Email: alizadeh@cc.iut.ac.ir

² M.Sc., Department of Materials Engineering, Malek-ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows samples before and after oxidation at 1600 °C for 1 hour. The oxidation of samples was determined visually and the data are given in Table 4. Then the data are entered to the software and the effect of each parameter on oxidation are obtained.

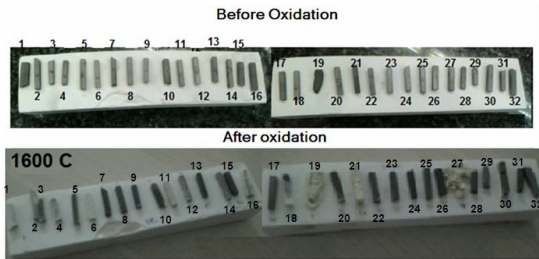


Fig. 1. Samples before and after oxidation at 1600 °C for 1 hour

Table 4. Oxidation of samples

Comp.	Oxidation	Comp.	Oxidation
1	3	17	1
2	2.25	18	3.25
3	1.25	19	4.75
4	3	20	1.25
5	1.5	21	4
6	3.5	22	0.5
7	0.25	23	0.25
8	0.25	24	0
9	0.5	25	0
10	0.75	26	0
11	3	27	5
12	2.25	28	0.25
13	0.5	29	1.75
14	1.75	30	4
15	0.5	31	0.1
16	0	32	0

4. Conclusion

- HfB₂ has positive effect on oxidation resistance of ZrB₂ ceramics.
- By increasing ZrC and C_f, oxidation increases.
- Among the SPS parameters, temperature has highest effect.
- SiC and MoSi₂ improve the oxidation resistance.
- Optimum levels for manufacturing composite with the most oxidation resistance are as below:

SiC: 20vol%, C_f: 0vol%, M.t: 5 hr, MoSi₂: 6vol%, HfB₂: 15 vol%, ZrC: 10vol%, Temperature: 1800C, Pressure: 30MPa, time: 8min

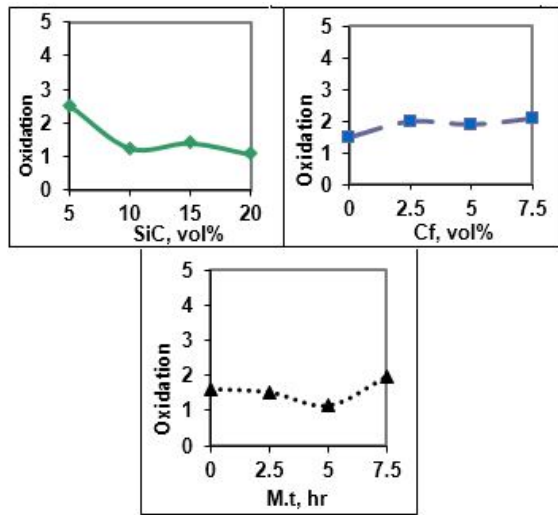


Fig. 2. The effect of SiC, C_f and M.t on oxidation

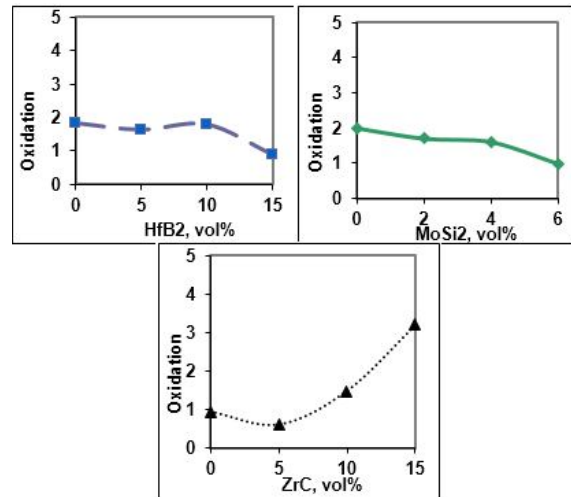


Fig. 3. The effect of MoSi₂, HfB₂ and ZrC on oxidation

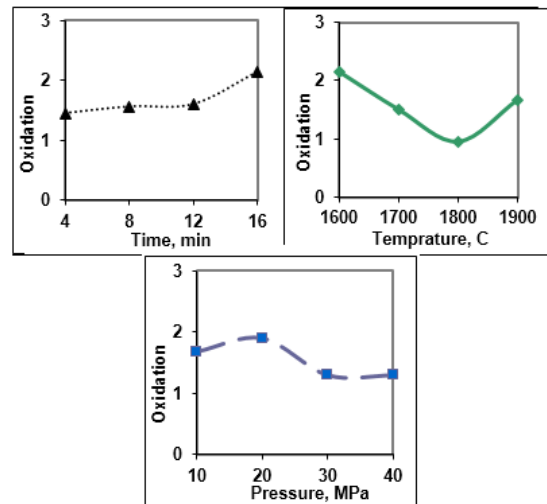


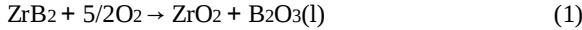
Fig. 4. The effect of temperature, time and pressure on oxidation

Optimization of Effective Parameters on ZrB₂ Ceramic Oxidation

Zohre Balak¹ Mahdi Azizieh² Hosin Kafashan³

1. Introduction

ZrB₂ is used in different industries due to individual of mechanical and physical properties such as high melting point, high thermal conductivity, flexural strength and hardness. When ZrB₂ is exposed to air at high temperatures, it reacts with O₂ to form ZrO₂ and B₂O₃:



Due to high vapor pressure, the B₂O₃ evaporates above 1100 °C:



The removal of B₂O₃ by vaporization leaves behind a porous ZrO₂ scale, which results in the rapid linear oxidation kinetics above 1400 °C. Thus, the high-temperature applications of monolithic ZrB₂ will be limited by its poor oxidation resistance.

The addition of SiC has been reported to improve the oxidation resistance of ZrB₂. Above 1100 °C, SiC reacts with O₂ according to the following reaction:



The SiO₂ and B₂O₃ form a borosilicate liquid, which covers the exposed surfaces. As temperature increases, B₂O₃ is continuously removed from the borosilicate liquid, leading to the formation of a SiO₂-rich glassy layer. Because SiO₂ is significantly less volatile and more viscous than B₂O₃, the SiO₂-rich layer provides effective oxidation protection for ZrB₂-SiC above 1100 °C.

2. Experimental

With respect to high number of effective parameters (Table 1), Taguchi design was used. Table 2 shows the conditions of samples preparation and Table 3 shows the specification of powders. The powders corresponding to 32 different compositions, according to Table 2, were mixed by wet ball-milling at 200 rpm for 3 hours in a zirconia's bottle, using zirconia's balls and ethanol as media.

The mixtures were then dried. The powder mixture was put into graphite die lines with graphite foil which has an inner diameter of 50 mm and sintered using SPS apparatus (SPS-20T-10, China). The sintering was performed at different temperatures (between 1600 °C and 1900 °C), different pressures (between 10 MPa and 40 MPa) and different holding times (between 4 minutes and 16 minutes) based on Taguchi design (Table 1) in vacuum. Oxidation test was conducted in box furnace at 1600 °C for one hour.

Table 1. Effective parameters on oxidation and their levels

TEST	FAC.1 SiC Vol%	FAC.2 C _f Vol%	FAC.3 M.t hr	FAC.4 MoSi ₂ Vol%	FAC.5 HfB ₂ Vol%	FAC.6 ZrC Vol%	FAC.7 P MPa	FAC.8 T C	FAC.9 t min
L1	5	0	0	0	0	0	10	1600	4
L2	10	2.5	2.5	2	5	5	20	1700	8
L3	15	5	5	4	10	10	30	1800	12
L4	20	7.5	7.5	6	15	15	40	1900	16

Table 2. Conditions of samples preparation

TEST	FAC.1 SiC Vol%	FAC.2 C _f Vol%	FAC.3 M. t h	FAC.4 MoSi ₂ Vol%	FAC.5 HfB ₂ Vol%	FAC.6 ZrC Vol%	FAC.7 Temp. C	FAC.8 Press. MPa	FAC.9 Time min
1	5	0	0	0	0	0	1600	10	4
2	5	2.5	2.5	2	5	5	1700	20	8
3	5	5	5	4	10	10	1800	30	12
4	5	7.5	7.5	6	15	15	1900	40	16
5	10	0	0	2	5	10	1800	40	16
6	10	2.5	2.5	0	0	15	1900	30	12
7	10	5	5	6	15	0	1600	20	8
8	10	7.5	7.5	4	10	5	1700	10	4
9	15	0	2.5	4	15	0	1700	30	16
10	15	2.5	0	6	10	5	1600	40	12
11	15	5	7.5	0	5	10	1900	10	8
12	15	7.5	5	2	0	15	1800	20	4
13	20	0	2.5	6	10	10	1900	20	4
14	20	2.5	0	4	15	15	1800	10	8
15	20	5	7.5	2	0	0	1700	40	12
16	20	7.5	5	0	5	5	1600	30	16
17	5	0	7.5	0	15	5	1800	20	12
18	5	2.5	5	2	10	0	1900	10	16
19	5	5	2.5	4	5	15	1600	40	4
20	5	7.5	0	6	0	10	1700	30	8
21	10	0	7.5	2	10	15	1600	30	8
22	10	2.5	5	0	15	10	1700	40	4
23	10	5	2.5	6	0	5	1800	10	16
24	10	7.5	0	4	5	0	1900	20	12
25	15	0	5	4	0	5	1900	40	8
26	15	2.5	7.5	6	5	0	1800	30	4
27	15	5	0	0	10	15	1700	20	16
28	15	7.5	2.5	2	15	10	1600	10	12
29	20	0	5	6	5	15	1700	10	12
30	20	2.5	7.5	4	0	10	1600	20	16
31	20	5	0	2	15	5	1900	30	4
32	20	7.5	2.5	0	10	0	1800	40	8

Table 3. Specification of powders

Powder	Grain size μm
ZrB ₂	20
SiC	25
C _f	T800, 5
MoSi ₂	25
HfB ₂	30
ZrC	20

¹ Corresponding Author: Assistant Professor, Department of materials science and engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

Email: zbalak1983@gmail.com

² Assistant Professor, Department of materials science and engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

³ Assistant Professor, Department of materials science and engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

silane coupling agent. The interlaminar shear strength of Co-GFTS increases about 18% compare to GF samples. The composite silanization treatment glass fiber composite showed the highest values interlaminar strength, with acid activation glass fiber composite, however, the enhancement was not significant. It is believed that excessive surface treatment prevents increasing bond strength.

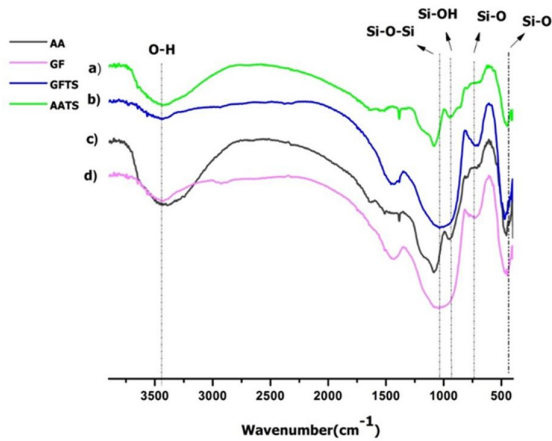


Fig. 1. The FTIR Spectrum (a) AATS (b) GFTS (c) AA (d) GF samples

Table 2. Short beam shear strength result

Composite	Thickness (mm)	Width (mm)	Force(N)	ILSS (MPa)
Co-UGF	1.8	12.34	318.58	10.75±0.32
Co-GF	1.95	12.31	350.06	10.91±0.22
Co-GFTS	2.25	12.49	475.11	12.69±0.42
Co-AATS	2.02	12.74	379.49	11.11±0.24

Comparing the SEM micrographs of AATS and GFTS samples in Figure 2, the coating layer was observed on the surface of glass fiber. The silanized glass fibers are noticeably thicker, however, the silanized fibers after HCl activation treatment display cracks along the fiber surface.

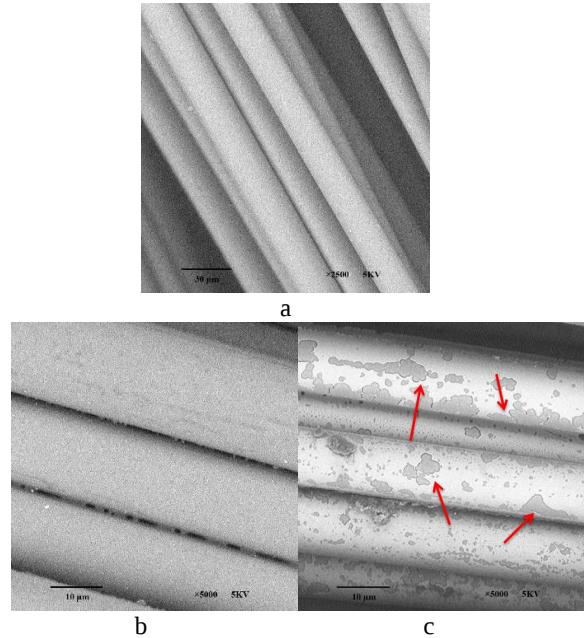


Fig. 2. Scanning electron micrographs a) GF, b) GFTS, c) AATS

4. Conclusion

The effect of surface treatment of the glass fibers on the mechanical properties of glass fiber/epoxy composites was investigated. The mechanical properties of glass fiber/epoxy composite material are strongly dependent on molecular structure of coupling region. The surface treatment of glass fibers led to increasing ILSS of the composite. The enhancement of 18% for silanized glass fiber composite compare to non-treated glass fiber composite was found in short beam shear test.

The Effect of Surface Treatment of Glass Fiber on the Mechanical Properties of Epoxy Composite

shirin Pourhosseini¹ Samaneh Sahebian²

Ahad Zabett³

1. Introduction

Nowadays, polymeric composites are widely used in many industries. Among them, glass fiber reinforced polymer has the paramount importance due to its mechanical, chemical, and physical properties. It is well known that the properties of composites not only rely on each reinforcement and matrix properties but also depend on the nature of interphase region which are significantly controlled by chemical bond and load transfer between fiber and polymer. Surface treatment of glass fibers is one of the ways of enhancing the interfacial adhesion and affinity between fiber and polymer matrix.

The inorganic glass fiber and organic polymer are incompatible, introducing a third material such as coupling agents to form a chemical bond and improve interfacial adhesion. Organofunctional silanes coupling agents have been effective for glass fiber chemical modification. However, the acid treatment cause to generate hydroxyl groups on the surface of glass fibers to react with silane coupling agents more efficiently. The acid activation of glass fibers prior to silanization, changes the surface of fibers and increases the amount of -OH groups on the surface. The hydrolyzed groups Si-OH in silane tend to react with Si-OHs in the glass fiber surface to form Si-O-Si bonds.

This research studied the influence of different fiber surface treatments in mechanical properties. Interactions between glass fibers and silane coupling agents were characterized by FTIR. Mechanical properties of the composites were investigated by short beam shear strength (ILSS). The topology of the surface of glass fibers were observed with scanning electron microscope (SEM).

2. Experimental

E-glass fibers used in this study were supplied by STA Co. Thermosetting bisphenol-A (2040 Epolem) and amine system hardener (2047 Epolem) were prepared by Axson Co. Resin and hardener were mixed in ratio of 100:32 to prepare polymer as matrix of composite. The silane coupling agent, APTES (γ -amino propyl triethoxy silane), supplied by Aldrich-Sigma. Hydrochloric acid (HCl 37%) and acetic acid (CH_3COOH 100%) were used without further purification.

Acid treatment of E-glass fibers done by HCl (10%, v/v) for 3 hours at room temperature. After acid activation, samples were washed with distilled water several times to

remove chloride completely -, as determined by AgNO_3 test. Finally they were dried at 110 °C for one hour. The silane treated fibers were obtained by treating as-received fibers and acid activated. Aqueous solutions were prepared by methanol (95 wt.%) and distilled water (5 wt.%) and the silane concentration of 0.5 (v/v). After the silane coupling agent was hydrolyzed at pH=4 for 1 hour with acetic acid, the fibers dipped in the solution for 30 minutes and dried at 110 °C for 1 hour. Table 1 shows UGF, GF, AA, GFTS, and AATS preparation.

As received and treated glass fibers as reinforcement of epoxy were used to prepare composite by vacuum infusion processing. The epoxy resin and hardener mixture in stoichiometric ratio were applied to the fibers. The curing schedule of all composite samples was 24 hours at room temperature, 2 hours at 40 °C and 16 hours at 70 °C.

Table 1. Sample code and conditions

Surface treated Sample	Acid Activation	Silanization treatment	Composite Sample
UGF	-	-	Co-UGF
GF	-	-	Co-GF
AA	HCl 10%	-	-
GFTS	-	γ -APS	Co-GFTS
AATS	HCl 10%	γ -APS	Co-AATS

3. Results and Discussion

FTIR Spectroscopic Measurement

FT-IR spectroscopy was used to observe the effect of acid activation and silane coupling agents on the glass fiber surface. Figure 1 exhibits the FTIR spectrum of glass fiber (GF), acid activated fibers (AA), silanized glass fiber (GFTS), and acid activated silanized fibers (AATS). It was shown that the peak at 1042.02 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration of Si-O-Si bonds. After acid activation, this peak shifted to 1082.42 cm^{-1} . The peak at 3400-3500 cm^{-1} is related to the OH stretching vibration. After acid activation, OH peak broadens were compared to GF spectrum. Therefore, the content of Si-OH on the surface increases as spectrum shows. After silanization of fibers and acid activated fibers the band of OH at 3400-3500 cm^{-1} reduced. therefore, an interaction takes place between silane coupling agent and glass fiber.

The degree of adhesion at the interface between a fiber and a matrix can be measured in terms of the interlaminar shear strength (ILSS). Table 2 shows the results from short beam shear tests of the composites. As seen, surface treatment leads to an increase of ILSS of the composites, which can be related to the effect of increasing the degree of adhesion at interfaces among the fiber, matrix, and

¹ M.Sc. Department of Materials Science and Engineering, University of Mashhad.

² Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, University of Mashhad.
Email: s.sahebians@um.ac.ir

³ Professor, Department of Materials Science and Engineering, University of Mashhad.

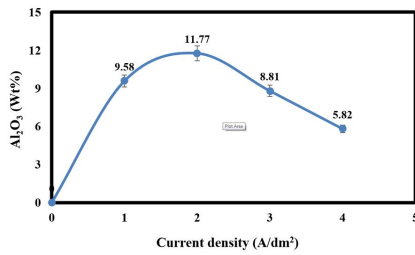


Fig. 2. The content of Al₂O₃ in coatings versus current density

Figure 3 shows the surface morphology of the deposited Ni-Cu/Al₂O₃ nano-composite coatings with the different current density. As it can be seen, by increasing the current density, the morphology of the coatings change from smooth surface to a rough with coarse grains. The presence of the reinforcement particles in the cathode increases its surface. Since the current density around the particles is more than other places, Ni ions deposit around the particles and the protruding grains are created on the surface. This results in a rough morphology. By increasing the current density, the movement of the Ni ions increases and the roughness increases.

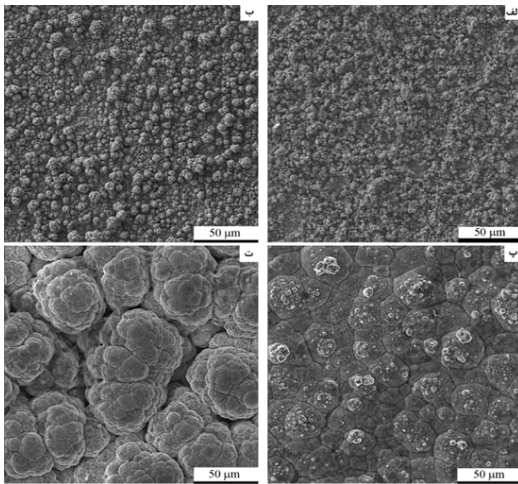


Fig. 3. SEM morphology of the cross section of the coatings in various current densities.

The microhardness of the deposited Ni-Cu/Al₂O₃ nano-composite coatings in various current densities is shown in Figure 4. It can be seen that the microhardness of the coatings increases with the increasing of current density up to 2 A/dm², while it decreases again beyond the current density. As is seen in Fig. 2, the Al₂O₃ content is maximum in current density of 2 A/dm² therefore, the microhardness of the coating in this current density is maximum. It has been reported that the Orowan mechanism, grain refinement strengthening and particles strengthening, play roles in increasing the deposited coatings microhardness.

For examining the current density effect on corrosion behavior of the produced coatings, the potentiodynamic polarization method was used. The polarization curves corresponding to all of the samples in 3.5 wt% NaCl at ambient temperature are depicted in Figure 5. It can be seen that by increasing of the current density the corrosion potential shift to negative values. The corrosion behavior

of the produced coatings is affected by coatings composition, surface morphology of the coatings, and the content of the Al₂O₃ particles. Figure 5 shows that by increasing the deposition current density, the roughness and porosities in the coatings increase. Therefore, the steel substrate can be exposed to the corrosion media via the porosities. In this case a galvanic coupling is created between the coating and the substrate that decreases the corrosion resistance.

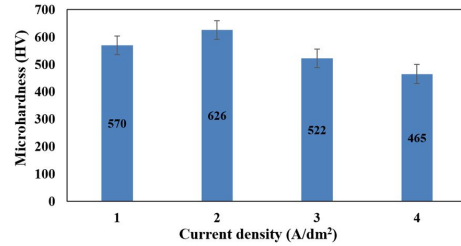


Fig. 4. The microhardness of the coatings versus current density

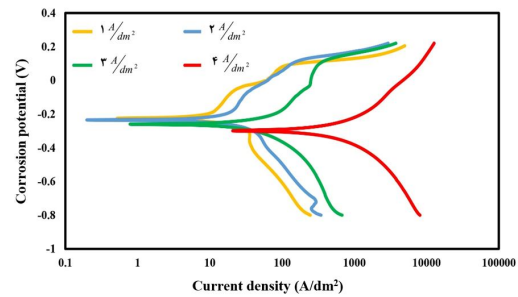


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of the coatings in various current densities

The inert Al₂O₃ nanoparticles cover some parts of the coating surface and reduce the contact area between the matrix and corrosive environment. In addition, they formed many corrosion micro cells in which the Al₂O₃ particles acts as the cathode and matrix around them acts as the anode. These micro cells reduce localized corrosion and facilitates anodic polarization. The produced coating in current density of 1 A/dm² has a rough surface with low porosities. Also, the content of its reinforcement is high thus it has maximum corrosion resistance rather than that of other coatings.

4. Conclusion

1. By increasing the depositin current density, the Ni value increases and Cu value decreases.
2. Amongst the produced coatings, the 2 A/dm² nanocomposite coating indicated the maximum reinforcement value and microhardness.
3. The corrosion resistance of the produced composite coating is reduced by increasing the depositin current density.

Effect of Current Density on Properties of Ni-Cu/Al₂O₃ Composite Coatings

Hamed Safaei¹ Morteza Alizadeh²
Erfan Salahinejad³

1. Introduction

The coatings can protect the surface of the engineering components against corrosion, fatigue and fracture phenomena. Metallic coatings have produced for these aims. Incorporation of ceramic particles such as Al₂O₃, SiC, SiO₂, TiO₂, in metallic coatings increases mechanical and corrosion properties of the coatings. Metal matrix composite coatings are produced by thermal spraying, chemical vapor deposition (CVD), and electrodeposition techniques. Among these techniques, electrodeposition is one of beneficial techniques for preparing metal matrix composite coatings. The properties of electrodeposited coatings by this process depend on bath composition, electrolyte pH, electrolyte temperature, and current density or deposition potential. Among these parameters, the current density is more effective on electrodeposition rate, coating composition, and properties of the produced coatings. The aim of this research is to examine the current density effect on microstructure, microhardness, and corrosion properties of the Ni-Cu/Al₂O₃ nano-composite coatings, produced by electrodeposition.

2. Experimental procedure

In this research, Ni-Cu/Al₂O₃ nano-composite coatings were prepared from a citrate bath by electrodeposition process. The composition of the deposition bath and electroplating parameters are shown in Table 1.

Table 1. Electrodeposition bath composition and conditions

Bath composition	Concentration (g/L)	Electrodeposition conditions	Value
Nickel Sulfate	320	Current density (A/dm ²)	1, 2, 3, 4
Copper Sulfate	40	Rotating speed (rpm)	240
Trisodium citrate	50	Temperature (°C)	35
SDS	0.2	pH	4.5
Al ₂ O ₃	20	Deposition time (min)	90

The surface morphology of the produced coatings was examined, using a scanning electron microscope (SEM, TESCAN model). The chemical composition of coatings was examined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) attached to SEM. The EDS analysis was carried out over three uniform regions each coating. The Vickers micro-hardness of the electrodeposited coatings was measured on the cross section of the samples by KoopaMA3 device. The applied load and holding time were 50 g and 10 s, respectively. The corrosion behavior of the nanocomposite coatings were investigated in a

conventional three-electrode cell with a platinum plate as the auxiliary electrode and Ag/AgCl as the reference electrode. The measurements were conducted in a 3.5 wt. % NaCl solution at 25 °C, using a potentiostat/galvanostat device (Vertex, Ivium Technologies).

3. Results and discussion

Figure 1 shows the effect of current density on chemical composition of the deposited Ni-Cu/Al₂O₃ nano-composite coatings. As it can be seen, by increasing the current density, the Cu decreases and the Ni increases. It has been reported that in citrate-containing electrolytic solutions, nickel deposition is charge-transfer-controlled whereas that of copper deposition is mass-transfer-controlled. Therefore, by increasing the current density charge transfer increase and Ni is increased. On the other hand, by increasing Ni, the concentration of electroactive Cu species at the electrolyte/working-electrode interface becomes depleted, thus Cu decreases in the coating [6, 8, 10].

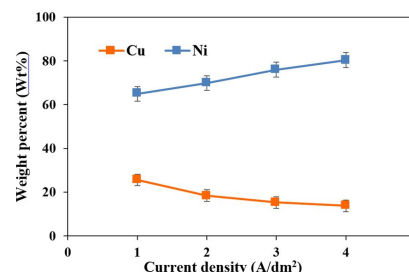


Fig. 1. Composition of matrix versus current density

Figure 2 shows the effect of current density on Al₂O₃ nanoparticles content in the deposited Ni-Cu/Al₂O₃ nano-composite coatings. It can be seen that the content of Al₂O₃ in the coatings increases with the increasing of current density up to 2 A/dm², while it decreases again beyond the current density. When electrodeposition was carried out at low current densities, nickel ions dissolved from the anode (nickel plate) moved slowly and there is not enough time for these ions to adsorb on particles. Thus, the Coulomb force between nanoparticles and the cathode become weak, which causes lower concentration of Al₂O₃ nanoparticles in the coatings. On the other hand, when the current density is higher than the optimum value, nickel ions dissolve from the anode plate, move faster than the Al₂O₃ particles transported by the mechanical agitation and causes a low concentration of codeposited Al₂O₃ nanoparticles in the coatings.

¹ M.Sc. Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

² Corresponding Author: Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran. Email: Alizadeh@sutech.ac.ir

³ Associate Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

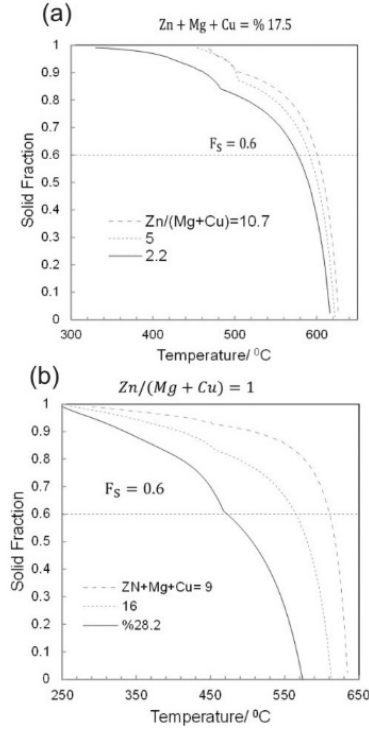


Fig. 2. Non-equilibrium solidification curves of six alloys

4. Conclusion

1. In super high strength 7000 aluminum alloys, the lower Zn/ (Mg+Cu) ratio and higher amount of Zn+ Mg +Cu could decrease the TS and caused a higher rheo-formability.
2. The diagram of $-d_{fs}/dT$ vs. temperature showed the minimum of TS was occurred at temperature just above the eutectic point.
3. The diagram of d_{fs}^2/dT^2 vs. temperature showed the promising stable process window for REX process.
4. Alloy with nominal composition of Al-14Zn-9Mg-5.2Cu was predicted to be suitable for rheo-extrusion.

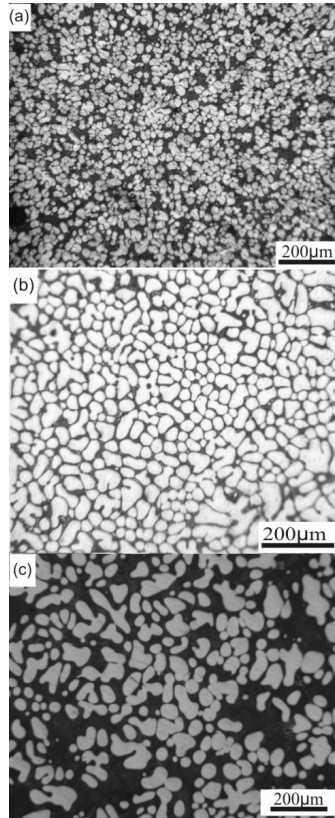


Fig. 3. Microstructures of rheo-extruded alloy 6 by twin screw at highest rotation speed for each solid fraction and constant processing time of 25 sec: a) $F_s=0.6$, 450 rpm, b) $F_s=0.55$, 450 rpm, and c) $F_s=0.5$, 550 rpm

Rheo-Extrusion of an Alloy Developed for Rheo Process base on Al-Zn-Mg-Cu System

S. Reza Damadi¹ Rasul Azari Khosroshahi²

Masoud Emami³

1. Introduction

Super high strength aluminum alloys have been extensively studied for decades. Some limitations of the extrusion processes for these alloys exist. Conventional extrusion generally is defined as a complex and expensive process. As an alternative to conventional extrusion, semisolid methods have been introduced. In the past years, extensive efforts have been made to utilize super high strength alloys in semi-solid metal (SSM) processes. A new SSM processing technology named twin-screw rheo-extrusion was developed. High shear rate and high intensity of turbulence are two important characteristics of fluid flow in the twin screw. Basically in this technique molten metal is exposed to high shear rate and high intensity of turbulence by means of two intermeshed and self-wiped screws. In a few seconds molten metal converts to slurry with certain amounts of solid shearing between screws and barrel inner surfaces. There are three main parameters in the technique that could affect product properties, which are shearing temperature, rotation speed, and shearing time. In this innovative technique, the increase of screw rotation speed causes to promote shear rate, $\dot{\gamma}$ according to following equation.

$$\dot{\gamma} = \pi N \left(\frac{D}{G} - 2 \right)$$

Where N is the rotating speed of the screw, D is the outer diameter of the screw, and G is the gap between screw flight and the barrel surface.

Regardless of the process parameters, rheo-formability and final properties of alloys extremely depend on some thermodynamic parameters. The temperature sensitivity (TS) of solid fraction is defined as the most important parameter, which could be enhanced with chemical composition of an alloy to be amenable for SSM process. TS is defined as $-\frac{df_s}{dT}$ which is derived from F_s -T diagrams obtaining from Scheil solidification curves. Low amounts of TS are suitable for SSM processing. The present study focused on a new thermodynamic parameter determining exact temperature window for rheo-extrusion. The process parameters such as rotation speed and process temperature were also examined. The microstructural evolution and solidification behavior of the semi-solid slurry during the

REX (rheo- extrusion) process were discussed, and the tensile properties of the components were studied as well.

2. Experimental procedure

Thermodynamic analysis was carried out by Thermo-Calc AB, Version 2.2.1.1, developed by the Foundation for Computational Thermodynamics.

Commercially pure aluminum, magnesium, copper, and zinc were weighed and melted in a graphite crucible in a resistance furnace under argon gas protection. The composition of the melt (Al-14Zn-9Mg-5.2Cu wt. %) was determined by thermodynamic assessment. All samples were over heated up to 50°C and held for 1 hour to obtain chemical homogeneity. The molten alloy was then poured in the melt feeder that was embedded on the twin-screw rheo extruder.

Fig. 1 1 shows the schematic illustration of twin screw rheo- extrusion. The slurries of the alloy were sheared in semi-solid state at three different solid fractions of 0.5, 0.55, and 0.6. Process time and die orifice diameter were 25 seconds and 10 mm, respectively. Extruded cylindrical samples were immediately quenched in water. T6 treatment applied for selected extruded specimens of tensile test.

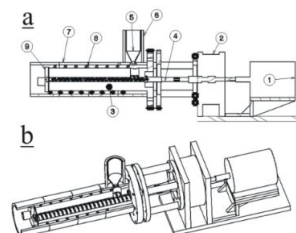


Fig. 1. Schematic illustration of the twin screw rheo-extrusion

3. Results and discussion

Figure 2 shows the solidification calculation for three alloys with different Zn/ (Mg+Cu) keeping constant the sum of Zn+Mg+Cu= 17.5 % wt. (see Figure 2a), and three alloys with different Zn+Mg+Cu keeping constant the ratio of Zn/ (Mg+Cu) =1 (See Figure 2b). In a certain solid fraction, the lowest TS. value is obtained at the lowest Zn/ (Mg+Cu) ratio and the highest sum of Zn+Mg+Cu.

The best alloy was rheo-extruded at different rotation speeds with three solid fractions. Figure 3 shows the resulting microstructures of alloy 6, rheo-extruded with solid fractions of 0.6, 0.55, and 0.5 at highest rotation speed.

¹ Phd Student, Department of Materials Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

² Corresponding Author: Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Email: rakhosroshahi@gmail.com

³ Professor, Faculty of Material Engineering, University of Tehran.

CONTENTS

Microstructure and Mechanical Properties of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy Processed in Semi-Solid State by Means of Twin Screw	S. R. Damadi - R. Azari Khosroshahi M. Emamy	1
Effect of Current Density on Properties of Ni-Cu/Al₂O₃ Composite Coatings	H. Safaei - M. Alizadeh E. Salahinejad	13
Effect of Surface Treatment of Glass Fiber on Mechanical Properties of Epoxy Composite	Sh. Pourhosseini - S. Sahebian A. Zabet	27
Optimization of Effective Parameters on Oxidation Resistance of ZrB₂ Ceramics	Z. Balak - M. Azizie - H. Kafashan	37
Evaluation of the Wettability and Other Physical Properties of Iron Ore Particles that Consumed in the Pelletizing Plant of Mobarakeh Steel Co.	M. Alizadeh - M. Alizadeh	49
Comparison on Porosity Percent, Microstructure and Compression Behavior of Steel Foams Containing 2 wt. % Cu and 2 wt. % P	H. Sazegaran - M. Hojati - R. Akbari	63
Influence of Hot-working and Solution Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Haynes 188	M. Samii Zafarghandi - S. M. Abbasi M. Morakabati - H. Badri	77
Investigation of Metallurgical Structure and Mechanical Properties of Double-Sided Friction Stir Welded joint of AA5083 Plates	B. Rahmatian - S. E. Mirsalehi K. Dehghani	89
Solid Particles Mixing in a Simulation of Pilot Leaching Reactor	B. Hazrati Azim - M. Mozammel N. Sadeghi	101
Investigation of the Important Parameters of Manganese Transfer to Sarcheshmeh Copper Electrolyte	E. Karimi - M. Eskandari Nasab	111
Investigation of Aluminosilicate Crystallization behavior in SiO₂-Al₂O₃ System	M. Nooriha - S. Mollazadeh beidokhti S. Shoorvazi - A. Kiani rashid	121
Effect of Heat Input on Microstructure and Mechanical Properties of A7020-T6 Alloy Joined by TIG Welding	M. Alipour Behzadi - Kh. Ranjbar R. Dehmolaie	135



**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:

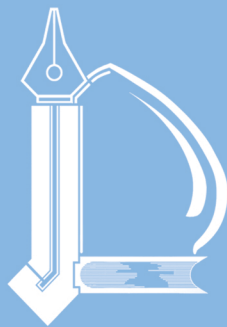
R. Azari khosroshahi	Associate Professor	Sahand University of Technology
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad University of Technology
M. Haddad Sabzevar	Professor	Ferdowsi University of 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: Yoosef Bina
Typist: A. Noie – T. Hooshmand

Administrative Director: T. Hooshmand

Journal of Metallurgical and Materials Engineering
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN
Tel: +98 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. 21

Microstructure and Mechanical Properties of an Al-Zn-Mg-Cu ...	1
S. R. Damadi - R. Azari Khosroshahi - M. Emamy	
Effect of Current Density on Properties of Ni-Cu/Al₂O₃ ...	13
H. Safaei - M. Alizadeh - E. Salahinejad	
Effect of Surface Treatment of Glass Fiber on Mechanical ...	27
Sh. Pourhosseini - S. Sahebian - A. Zabet	
Optimization of Effective Parameters on Oxidation ...	37
Z. Balak - M. Azizie - H. Kafashan	
Evaluation of the Wettability and Other Physical Properties ...	49
M. Alizadeh - M. Alizadeh	
Comparison on Porosity Percent, Microstructure and ...	63
H. Sazegaran- M. Hojati- .R. Akbari	
Influence of Hot-working and Solution Annealing on ...	77
M. Samii Zafarghandi - S. M. Abbasi - M. Morakabati - H. Badri	
Investigation of Metallurgical Structure and Mechanical ...	89
B. Rahmatian - S. E. Mirsalehi - K. Dehghani	
Simulation of Solid Particles Mixing in a Pilot Leaching Reactor	101
B. Hazrati Azim - M. Mozammel - N. Sadeghi	
Investigation of the Important Parameters of Manganese ...	111
E. Karimi - M. Eskandari Nasab	
Investigation of Aluminosilicate Crystallization ...	121
M. Nooriha - S. Mollazadeh beidokhti S. Shoorvazi - A. Kiani rashid	
Effect of Heat Input on Microstructure and Mechanical ...	135
M. Alipour Behzadi - Kh. Ranjbar - R. Dehmolaie	

Vol. 31, No. 1
Autumn & Winter 2020