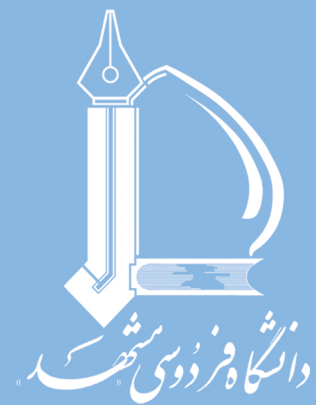




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

دوفصلنامه علمی

- ۱ پیش بینی ترمودینامیکی تشکیل در جای ترکیبات آلومینایدی ...
مجتبی زاده علی محمد کوتانی - خلیل رنجبر
- ۱۵ بازیابی روی از پسماند لیچینگ مستقیم کنسانتره سولفیدی ..
نیما صادقی - جواد مقدم
- ۲۵ بررسی خواص سایشی پوشش های کامپوزیتی MoS₂/Ni ایجاد شده ...
مهدی اکبرزاده مقدم - مرتضی زندرحیمی - احسان مرادپور تاری
- ۳۵ تأثیر افزودن نیکل بر ریز ساختار و قابلیت شیشه سازی آلیاژ آمورف ...
مهسا انصاری نیا - امیر سیف الدینی - سعید حسنی - سید صادق قاسمی بناد کوکی
- ۴۵ جوشکاری همزن اصطکاکی مونل ۴۰۰: بررسی ریز ساختار، زیر ساختار ...
اکبر حیدرزاده
- ۵۷ بررسی تأثیر زیر کونینای کلونیدی بر مقاومت به خوردگی جرمهای آلومینایی ...
مصطفی عبادی - اسمعیل صلاحی - هودسا مجیدیان - آیدا فایقی نیا
- ۶۹ بررسی جوشکاری نقطه ای در اتصالات مشابه فولادهای پیشرفته استحکام ...
مهران تدین سعیدی - بابک قربانیان
- ۸۱ بررسی تأثیر افزودن کاتالیست Ta₂O₅ بر رفتار هیدروژنی نانوکامپوزیت ...
میلاد محرابی - محمد رجبی - سید جمال حسینی پور
- ۹۵ بهینه سازی پارامترهای موثر بر انحلال میکروبی مس از کانستگ سولفیدی ...
سعید شیبانی - سامان بیگزاده نوعی - فرشته رشچی
- ۱۰۹ امکان سنجی تولید پوشش آلیاژی آنترپی بالای CoCrFeMnNi به روش ...
فاطمه یوسفان - علی اشرفی - سید محمود منبرواقفی
- ۱۲۰ رسم نمودارهای فازی نانو برای سیستم های دوتایی در محیط نرم افزاری متلب
معصومه توکلی خراسانی - فرزانه سادات تیموری - مصطفی میرجلیلی
سمانه صاحبیان
- ۱۳۱ بررسی تأثیر اضافه شدن تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS) بر ساختار ...
سید مهدی رفیعیانی
- ۱۳۹ بررسی رفتار مکانیکی غیر متعارف فولاد کم آلیاژ فتر حاوی ...
شیما پشنگه - حمیدرضا کریمی زارچی - سید صادق قاسمی بناد کوکی

فهرست مطالب

۱	مجتبی زادعلی محمدکوتیانی - خلیل رنجبر	پیش‌بینی ترمودینامیکی تشکیل درجای ترکیبات آلومینایدی Al_3Zr و Al_3Ti بر اساس مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس موثر (ΔG^e) در فرآیند اصطکاکی اغتشاشی
۱۵	نیما صادقی - جواد مقدم	بازیابی روی از پسماند لیچینگ مستقیم کنسانتره سولفیدی درمقیاس نیمه صنعتی (پایلوت)
۲۵	مهدی اکبرزاده مقدم - مرتضی زندرحیمی احسان مرادپور تاری	بررسی خواص سایشی پوشش‌های کامپوزیتی MoS_2/Ni ایجاد شده روی فولاد به روش کندوپاش مغناطیسی
۳۵	مهسا انصاری نیا - امیر سیف‌الدینی سعید حسنی - سید صادق قاسمی بنادکوکی	تأثیر افزودن نیکل بر ریزساختار و قابلیت شیشه سازی آلیاژ آمورف $Fe-Mo-P-C-B$ حجمی
۴۵	اکبر حیدرزاده	جوشکاری همزن اصطکاکی مونل ۴۰۰: بررسی ریزساختار، زیرساختار و خواص مکانیکی
۵۷	مصطفی عبادی - اسمعیل صلاحی هودسا مجیدیان - آیدا فایقی‌نیا	بررسی تأثیر زیرکونیای کلوئیدی بر مقاومت به خوردگی جرم‌های آلومینایی کم سیمان در برابر سرباره فولاد
۶۹	مهران تدین سعیدی - بابک قربانیان	بررسی جوشکاری نقطه ای در اتصالات مشابه فولادهای پیشرفته استحکام بالای مارتنزیتی (AHSS)
۸۱	میلاد محرابی - محمد رجبی سید جمال حسینی پور	بررسی تأثیر افزودن کاتالیست Ta_2O_5 بر رفتار هیدروژنی نانوکامپوزیت هیدرید منیزیم تولیدی به روش آلیاژسازی مکانیکی
۹۵	سعید شیبانی - سامان بیک‌زاده نوعی فرشته رشچی	بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر انحلال میکروبی مس از کانسنگ سولفیدی کم‌عیار مجتمع مس شهر بابک
۱۰۹	فاطمه یوسفان - علی اشرفی سید محمود منبرواقفی	امکان سنجی تولید پوشش آلیاژی آنروپی بالای $CoCrFeMnNi$ به روش رسوب الکتروشیمیایی و مشخصه‌یابی آن
۱۲۰	معصومه توکلی خراسانی - فرزانه سادات تیموری مصطفی میرجلیلی - سمانه صاحبیان	رسم نمودارهای فازي نانو برای سیستم‌های دوتایی در محیط نرم افزاری متلب
۱۳۱	سید مهدی رفیعانی	بررسی تأثیر اضافه شدن تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS) بر ساختار میکروسکوپی و خواص لومینسانس نانو ذرات مواد فسفری $Y_2O_3: Tb^{3+}$
۱۳۹	شیما پشنکه - حمیدرضا کریمی زارچی سید صادق قاسمی بنادکوکی	بررسی رفتار مکانیکی غیرمتعارف فولاد کم‌آلیاژ فتر حاوی $Si\ 1\% - C\ 0.05\%$ در شرایط سه فازی بینیتی - مارتنزیتی - آستنیت باقیمانده



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

سرمدیو: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: 148423

هیئت تحریریه:

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

ویراستار متن: دکتر یوسف بینا

مسئول دفتر نشریه: تکتّم هوشمند

ویرایش و صفحه آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتّم 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>

پیش‌بینی ترمودینامیکی تشکیل درجای ترکیبات آلومینایدی Al_3Zr و Al_3Ti بر اساس مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس موثر (ΔG^e) در فرآیند اصطکاکی اغتشاشی*

مقاله علمی - پژوهشی

مجتبی زادعلی محمدکوتیانی^(۱) خلیل رنجبر^(۲)

چکیده

در این پژوهش، کامپوزیت‌های سطحی درجای زمینه آلومینیومی تقویت‌شده با ذرات آلومینایدی Al_3Zr و Al_3Ti توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی (FSP) تولید شد. برای این کار از آلیاژ کارشده AA 3003-H14 به‌عنوان زمینه و نسبت مساوی از پودر فلزی زیرکیم و تیتانیم به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده گردید. برای توزیع بهتر ذرات تقویت‌کننده شش پاس فرآیند اعمال گردید. جهت بررسی ریزساختاری نمونه‌ها از روش میکروسکوپی الکترونی (SEM) و برای آنالیز فازی از تفرق اشعه ایکس (XRD) بهره گرفته شد. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که به‌دلیل واکنش‌های شیمیایی حالت جامد ترکیبات آلومینایدی Al_3Zr و Al_3Ti در فصل مشترک ذرات زیرکیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم تشکیل می‌شود. تشکیل ترکیبات آلومینایدی در مدت زمان کمتر از ۴۰ ثانیه در این پژوهش به شرایط ترمومکانیکال فعال‌کننده‌ای که در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی به‌وجود می‌آید نسبت داده شد. مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس موثر (ΔG^e) جهت پیش‌بینی تشکیل ترکیبات آلومینایدی در فصل مشترک ذرات فلزی تقویت‌کننده با زمینه آلومینیومی استفاده شد که نتایج پیش‌بینی تطابق خوبی با نتایج تجربی به‌دست آمده داشت.

واژه‌های کلیدی فرآیند اصطکاکی اغتشاشی، آلیاژ AA 3003-H14، Al_3Zr و Al_3Ti مدل ΔG^e .

Thermodynamically Prediction of in-Situ Al_3Zr and Al_3Ti Aluminides Formation in Friction Stir Processing Based on Effective Gibbs Free Energy Change of Formation (ΔG^e) Model

M. Zadali M. Kotiyani

K. Ranjbar

Abstract

In this study, Al-surface composite reinforced by in-situ formed Al_3Zr and Al_3Ti aluminide particles was fabricated by using friction stir processing (FSP). A rolled AA 3003-H14 aluminum alloy sheet and equal proportion of Zirconium and Titanium metal powders as reinforcement were used to fabricate Al-surface composite. Six FSP passes were applied to improve the distribution of reinforcing particles. Microstructural examinations were performed using scanning electron microscopy (SEM) and phase analysis was done by an X-ray diffraction (XRD) technique. Microstructural investigation revealed that due to the solid state chemical reactions, Al_3Zr and Al_3Ti aluminides have formed at the interface between the metal powders and the aluminum alloy matrix. Formation of these aluminides with in the span time of less than 40 s, was attributed to the activated thermomechanical condition induced by FSP. The effective Gibbs free energy change of formation (ΔG^e) model was used to thermodynamically predict the aluminide phase formation at the interface between the matrix and the reinforcing metal particles. The results of prediction, matched well with the experimental observations.

Key Words Friction stir processing, AA 3003-H14 alloy, Al_3Zr and Al_3Ti , ΔG^e model.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۷/۲۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۷/۲۱ می باشد

(۱) کارشناس ارشد جوشکاری، گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز.

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

مقدمه

کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت‌شده با ذرات به‌ویژه کامپوزیت‌های زمینه آلومینیمی به‌دلیل داشتن خواص مطلوب از جمله چگالی پایین، نسبت استحکام به وزن بالا و همچنین مقاومت به سایش و خوردگی بالا به‌طور گسترده در صنایع هوافضا و خودرو مورد استفاده قرار می‌گیرند [1,2]. فرآیندهای حالت ذوبی متعددی از جمله فرآیند ریخته‌گری اغتشاشی [3]، پاشش پلاسمایی [4] و تابش پرتوهای پر انرژی لیزری [5] به‌منظور تولید این کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. توزیع غیر یکنواخت ذرات تقویت‌کننده یا به‌عبارتی آگلومره شدن ذرات به‌واسطه‌ی اختلاف چگالی بین زمینه آلومینیم مذاب و ذرات تقویت‌کننده و همچنین تشکیل ترکیبات ناخواسته از مهم‌ترین محدودیت‌های فرآیندهای ذوبی کامپوزیت‌سازی محسوب می‌شوند [6]. این در حالی است که فرآیندهای حالت جامد هم‌چون آلیاژسازی مکانیکی [7]، نورد تجمعی [8] و اخیراً فرآیند اصطکاکی اغتشاشی [9] که دمای فرآیند آن‌ها در پایین‌تر از دمای ذوب زمینه آلومینیم قرار می‌گیرد به‌منظور غلبه بر مشکلات فرآیندهای ذوبی توسعه یافته‌اند. امروزه فرآیند اصطکاکی اغتشاشی (Friction stir (FSP) processing) به‌عنوان یک تکنیک حالت جامد جدید و برگرفته از فرآیند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (Friction stir welding (FSW)) به‌طور گسترده جهت تولید کامپوزیت‌های زمینه آلومینیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از ویژگی‌های منحصربه‌فرد این تکنیک که باعث شده است این فرآیند مورد توجه محققان قرار گیرد و عنوان پژوهش‌های متعددی را به خود اختصاص دهد، می‌توان به اصلاحات ریزساختاری از جمله ریز و همگن شدن دانه‌ها و توزیع بسیار مناسب ذرات تقویت‌کننده اشاره کرد. در این فرآیند پین در حال چرخش به یک‌طرف قطعه وارد شده و اصطکاک حاصل از چرخش پین و شانه با قطعه‌کار باعث گرم شدن و نرم شدگی موضعی قطعه می‌شود سپس با حرکت ابزار در جهت مشخص و به‌واسطه‌ی عمل اغتشاشی پین تمام ذرات تقویت‌کننده در زمینه توزیع می‌شوند [10]. در روشی از این فرآیند که در اصطلاح به آن فرآیند اصطکاکی اغتشاشی واکنشی گفته می‌شود ذرات تقویت‌کننده به‌صورت درجای

در حین فرآیند و در اثر واکنش شیمیایی بین زمینه‌ی تغییرشکل پلاستیک یافته و ذرات فلزی افزوده شده به فلز پایه تشکیل می‌شوند. تشکیل ذرات تقویت‌کننده به‌صورت درجای باعث ایجاد پیوند قوی‌تر بین ذرات و زمینه، پایداری ترمودینامیکی بیش‌تر ذرات، توزیع یکنواخت‌تر ذرات در زمینه و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها می‌شود [11].

تاکنون کامپوزیت‌های درجای زمینه آلومینیمی تقویت‌شده با ذرات آلومینایدی Al_3Ti [12]، Al_3Ni [13]، Al_3Nb [14] توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی تولید شده است. در میان ترکیبات آلومینایدی مختلف به‌عنوان ذرات تقویت‌کننده درجای در زمینه آلومینیم، ترکیب Al_3Zr و Al_3Ti به‌دلیل داشتن خواص مناسبی هم‌چون مدول الاستیک بالا، دانسیته پایین، نقطه ذوب بالا و مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی عالی توجهات زیادی را به خود جذب کرده‌اند [15]. در سال‌های اخیر مدل‌های متعددی به‌منظور پیش‌بینی تشکیل اولین ترکیب در فصل مشترک سیستم‌های دوجزیی در حالت جامد ارایه شده است. یکی از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین این مدل‌ها، مدل گرمای تشکیل مؤثر ((Effective heat of formation (EHF)) می‌باشد که توسط پرتوریوس و همکاران [16] پیشنهاد شد به‌گونه‌ای که این مدل در پیش‌بینی تشکیل اولین ترکیب برای بسیاری از سیستم‌های دوجزئی موفق بوده است. قیان و همکاران [13] ذکر کردند که به‌واسطه‌ی غیر تعادلی بودن تشکیل فاز در واکنش‌های فصل مشترک حالت جامد هم‌چون فرآیند اصطکاکی اغتشاشی منطقی‌تر این است که تغییرات انرژی آزاد گیبس به‌جای تغییرات آنتالپی در مدل گرمای تشکیل مؤثر قرار گیرد و آن‌ها مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس مؤثر ((Effective Gibbs free energy change of formation)) را پیشنهاد دادند. گزارشات آن‌ها حاکی از موفق بودن این مدل در پیش‌بینی تشکیل ترکیب آلومینایدی Al_3Ni در کامپوزیت تولید شده توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی می‌باشد. در پژوهش دیگری یانی وی و همکاران [17] نیز تشکیل ترکیب آلومینایدی Al_2Cu را توسط مدل ΔG° در هنگام جوشکاری اصطکاکی غیر مشابه آلومینیم به مس را بررسی کردند. گزارشات آن‌ها حاکی از تطابق خوب این مدل

ورق‌ها به طول ۱۷۰ و عرض ۱۰۰ mm بریده شدند و یک شیار طولی با عرض ۱/۴ و عمق ۴ mm در مرکز سطوح آن‌ها به منظور اعمال پودر ماشین‌کاری شد. پودرهای زیرکینیم و تیتانیوم به صورت جداگانه و همچنین به صورت مخلوط (هیبریدی) با نسبت حجمی ۵۰٪ به درون شیار افزوده شده و با دست به خوبی فشرده شدند. برای جلوگیری از بیرون ریختن پودرها از داخل شیار در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی سطح شیار توسط یک ابزار بدون پین با قطر شانه ۱۲ mm پوشانیده شد. در این مرحله جهت دستیابی به حداقل لرزش دستگاه سرعت چرخشی و پیشروی بهینه ۷۴۰ rpm و ۴۰ mm/min انتخاب شد. ابزار استوانه‌ای شکل جهت انجام فرآیند اصطکاکی اغتشاشی از جنس فولاد گرم کار H13 عملیات حرارتی شده با سختی ۵۵ HRC با قطر شانه ۱۸mm، قطر پین ۶ mm، طول پین ۵ mm و زاویه ۳ درجه روبه‌جلو انتخاب شد. فرآیند اصطکاکی اغتشاشی با یک سرعت چرخشی و پیشروی بهینه شده به ترتیب ۱۰۰۰ rpm و ۵۶mm/min انجام شد. برای توزیع بهتر ذرات فلزی در سطح و سهولت انجام واکنش درجای، شش پاس فرآیند اعمال شد. جهت ثبت سیکل حرارتی ناحیه‌ی کامپوزیتی در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی از یک کابل ترموکوپل نوع K با قطر ۱/۶ mm و دستگاه دیتالاگر استفاده شد. کابل ترموکوپل در ضخامت ورق به گونه‌ای قرار داده شد تا راس کابل با ناحیه‌ی تحت اغتشاش در تماس باشد. شماتیک مراحل فرآیند اصطکاکی اغتشاشی و نیز موقعیت ترموکوپل در شکل (۲) نشان داده شده است.

در پیش‌بینی تشکیل فاز Al_2Cu با نتایج تجربی به دست آمده می‌باشد.

هدف پژوهش حاضر تشکیل درجای ترکیبات Al_3Zr و Al_3Ti به عنوان ذره‌ی تقویت‌کننده توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی با استفاده از ذرات پودر فلزی زیرکینیم و تیتانیوم می‌باشد. سپس مکانیزم تشکیل درجای این ترکیبات آلومینایدی و همچنین احتمال تشکیل آن‌ها از دیدگاه ترمودینامیک و سینتیک بررسی شده و در نهایت مقایسه‌ای بین آن‌ها انجام خواهد گرفت. لازم به ذکر است که تاکنون پیش‌بینی ترمودینامیکی تشکیل ترکیبات آلومینایدی Al_3Zr و Al_3Ti توسط مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس موثر (ΔG°) در فرآیند اصطکاکی اغتشاشی بررسی نشده و در این پژوهش برای اولین بار انجام گرفت.

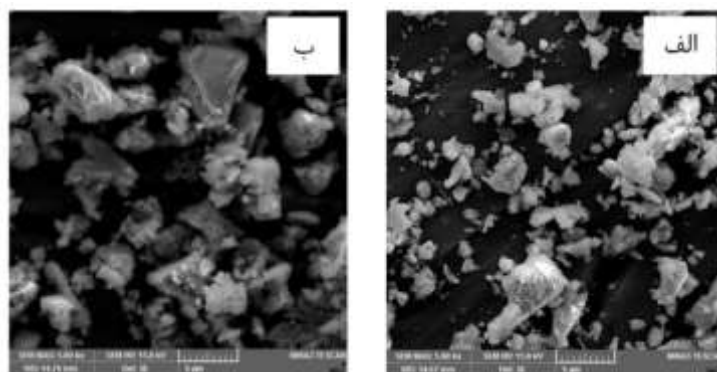
مواد و روش انجام تحقیق

در این پژوهش از ورق نورد شده‌ی آلیاژ آلومینیم AA 3003-H14 با ضخامت ۹ mm و با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱) به عنوان فلز پایه استفاده شد. همچنین پودر فلز زیرکینیم و تیتانیوم (شکل ۱) با خلوص ۹۹/۹۹٪ با متوسط اندازه‌ی ذرات حدود ۲۰ میکرومتر به عنوان تقویت‌کننده انتخاب شد.

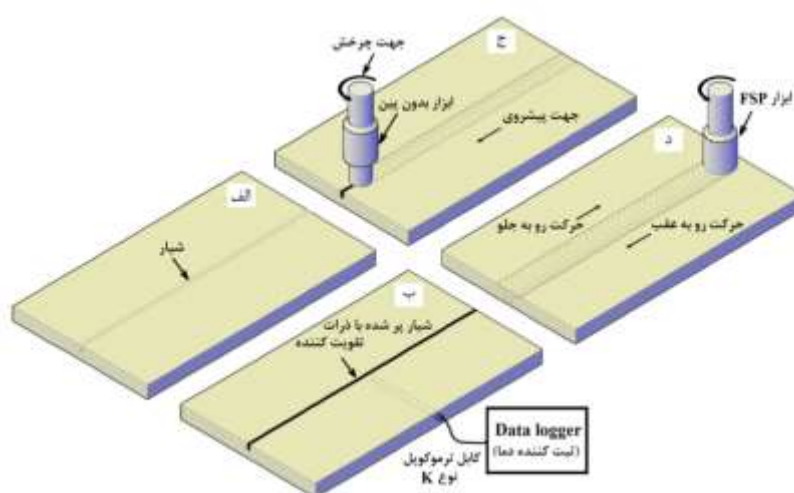
جدول ۱ ترکیب شیمیایی ورق آلیاژ آلومینیم - منگنز AA 3003-H14

(بر حسب درصد وزنی)

Al	Mn	Fe	Si	Cu
۹۷/۹	۱/۰۹	۰/۴۸۵	۰/۱۶۴	۰/۱۵۷



شکل ۱ تصاویر SEM از مورفولوژی ذرات: الف) زیرکینیم و ب) تیتانیوم



شکل ۲ شماتیک مراحل انجام فرآیند اصطکاکی اغتشاشی شامل: (الف) ایجاد شیار در سطح ورق، (ب) پرکردن شیار از ذرات تقویت‌کننده و همچنین موقعیت قرارگیری ترموکوپل نوع K در ورق جهت اندازه‌گیری دما، (ج) پوشاندن سطح شیار به وسیله ابزار بدون پین و (د) اعمال فرآیند اصطکاکی اغتشاشی با ابزار حاوی پین

نتایج و بحث

مطالعه ریزساختار

تصویر SEM از فصل مشترک فلز پایه و کامپوزیت هیبریدی تولید شده در شکل (۳) آورده شده است. همان‌طور که از تصویر (۳-الف) دیده می‌شود در منطقه‌ی کامپوزیت شده هیچ‌گونه عیوب ماکروسکوپی از جمله تونل و حفره دیده نمی‌شود. علاوه بر این مشاهده می‌شود که ذرات تقویت‌کننده در سرتاسر ناحیه‌ی کامپوزیتی به‌طور یکنواختی توزیع شده‌اند. چنین رفتاری می‌تواند به بهینه بودن پارامترهای فرآیند و در نتیجه اغتشاش و سیلان کافی ماده در هنگام فرآیند اصطکاکی اغتشاشی نسبت داده شود [6].

در ناحیه‌ی کامپوزیت شده سه نوع ذره از لحاظ کنتراست رنگی قابل مشاهده است. اولین نوع از این ذرات، ترکیبات اینترمتالیک غنی از آهن و منگنز از نوع $Al_6(Mn,Fe)$ می‌باشند (آنالیز A در شکل (۳-ب) که به‌صورت ذرات خاکستری تیره در سرتاسر زمینه به‌خوبی توزیع شده‌اند. دومین نوع، ذرات زیرکینیم و تیتانیم به رنگ سفید می‌باشند و سومین نوع نیز ترکیبات آلومینایدی Al_3Ti و Al_3Zr تشکیل شده به‌صورت درجای به رنگ خاکستری روشن می‌باشند که در ابتدا در فصل مشترک ذرات زیرکینیم و تیتانیم با زمینه

جهت بررسی ریزساختاری، نمونه‌هایی با سطح مقطع عمود بر جهت فرآیند تهیه شد و ریزساختار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین از آنالیز پراش پرتو ایکس و آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) جهت بررسی فازهای احتمالی تشکیل شده در ریزساختار استفاده شد.

جهت پیش‌بینی ترمودینامیکی تشکیل ترکیبات آلومینایدی در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی از مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس مؤثر (ΔG^e) [13] استفاده شد. در این مدل، تغییرات انرژی آزاد گیبس مؤثر برای ترکیب i (ΔG_i^e) به‌صورت رابطه‌ی زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta G_i^e = \Delta G_i \times \frac{C_e}{C_i} \quad (1)$$

که در رابطه فوق:

ΔG_i : تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل ترکیب i

C_e : غلظت عنصر محدود در فصل مشترک

C_i : غلظت عنصر محدود در ترکیب آلومینایدی i می‌باشد.

طبق رابطه‌ی بالا ملاحظه می‌شود که ΔG_i^e در سیستم دوجزئی می‌تواند برای هر ترکیب به‌عنوان تابعی از غلظت (C_e) محاسبه شود.

در پژوهش‌های متعددی نیز گزارش شده است [12,18,19]. ریزساختار کامپوزیت هیبریدی نیز در شکل (۶) آورده شده است. مطابق با شکل (۶-الف) مشاهده می‌شود که ذرات ریزتر زیرکینیم و تیتانیوم بر خلاف ذرات درشت‌تر به‌طور کامل تا بخش‌های مرکزی تبدیل به ترکیبات آلومینایدی شده‌اند (مناطق مشخص شده با A و B) که این رفتار می‌تواند به دلیل کوتاه بودن مسیر نفوذ اتم‌ها از فصل مشترک تا بخش‌های داخلی ذرات در نظر گرفته شود [14].



Region	% Al	% Zr	% Ti	% Mn	% Fe	Phase
A	87.78	-	-	6.25	5.97	$Al_6(Mn,Fe)$
B	3.92	96.08	-	-	-	Zr
C	3.38	-	96.62	-	-	Ti

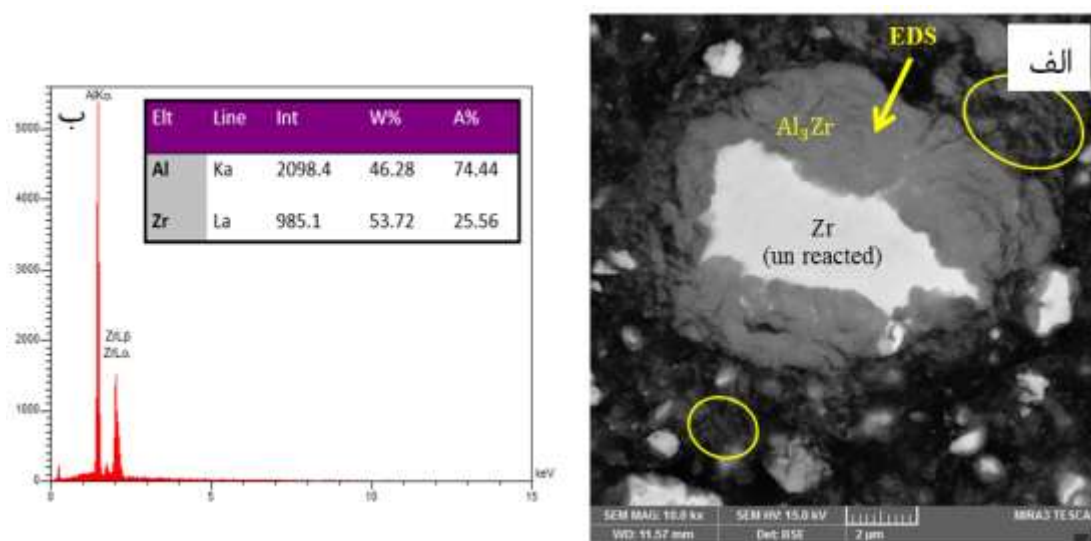
(ب)

شکل ۳ الف) تصویر SEM از فصل مشترک کامپوزیت هیبریدی با فلز پایه و ب) آنالیزهای EDS از ذرات مشخص شده با حروف A, B, و C در تصویر (الف)

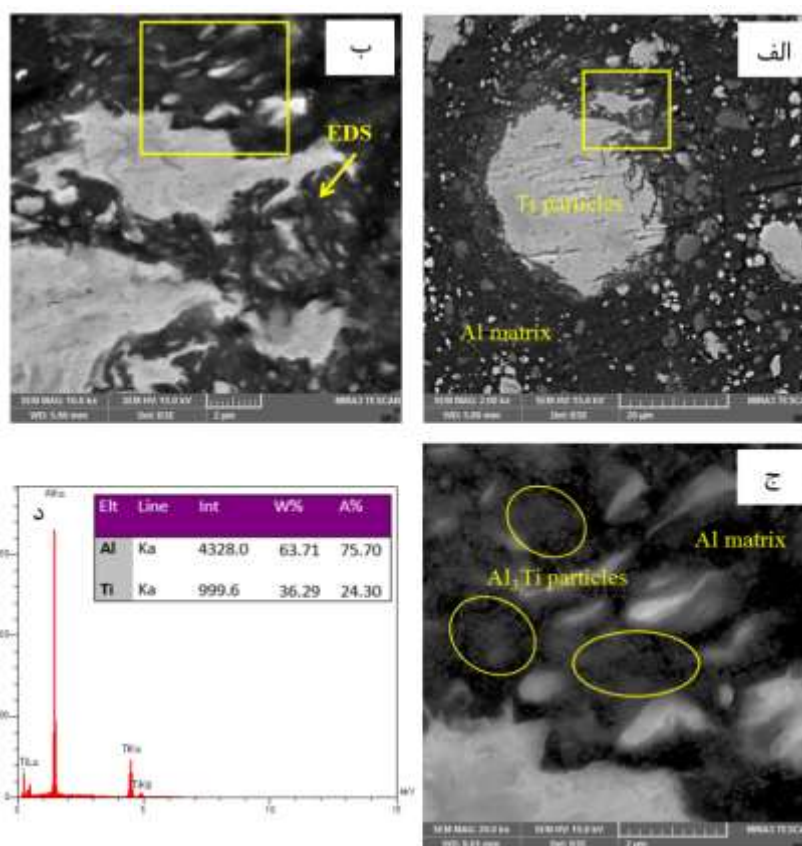
آلومینیم تشکیل شده و سپس شکسته شده و در سرتاسر زمینه توزیع شده‌اند.

به منظور بررسی تحولات و واکنش‌های احتمالی در فصل مشترک ذرات زیرکینیم و تیتانیوم با زمینه آلومینیم تصاویر SEM با بزرگنمایی بالا به همراه آنالیز EDS مطابق با تصاویر (۴) و (۵) به ترتیب از ریزساختار کامپوزیت حاوی ذرات زیرکینیم و حاوی ذرات تیتانیوم تهیه شد. مطابق با تصاویر (۴-الف) و (۵-الف و ب) ملاحظه می‌شود که زمینه آلومینیم به رنگ سیاه بوده که ذرات سفید رنگ زیرکینیم و تیتانیوم موجود در آن توسط یک نوار خاکستری رنگ و به شکل ساختار پوسته کروی به‌طور پیوسته احاطه شده‌اند. آنالیز EDS از این نواحی (نقاط مشخص شده با پیکان) نشان می‌دهد که این مناطق خاکستری رنگ ترکیبات آلومینایدی Al_3Zr (شکل ۴-ب) و Al_3Ti (شکل ۵-د) می‌باشند.

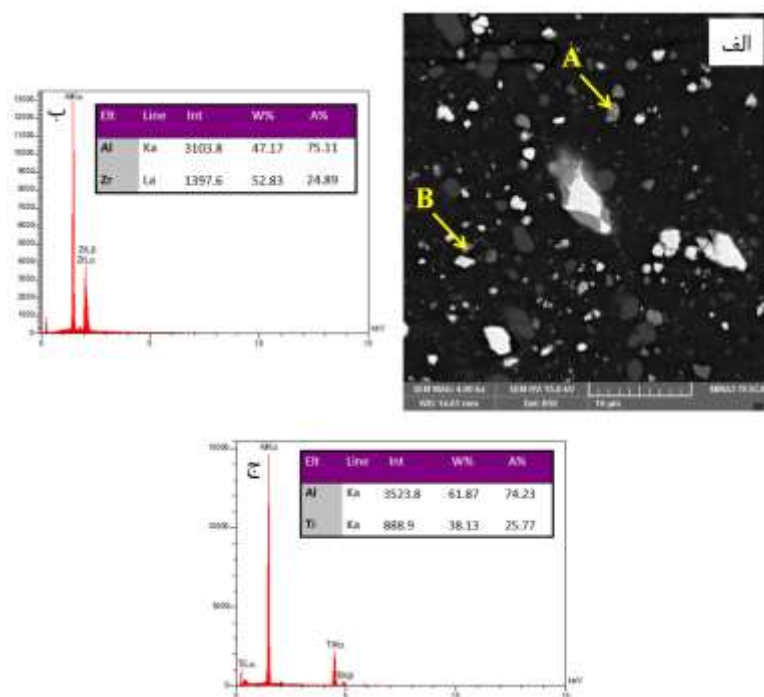
از آنجایی که در دماهای پایین، آلومینیم ضریب نفوذ بالاتری نسبت به زیرکینیم و تیتانیوم دارد لذا در کوپل نفوذی سریع‌تر نفوذ می‌کند و همان‌طور که دیده می‌شود این ترکیبات در فصل مشترک با نفوذ آلومینیم به داخل ذرات تشکیل می‌شوند. همچنین با توجه به تصاویر می‌توان دید که بخش‌های مرکزی ذرات زیرکینیم و تیتانیوم با زمینه آلومینیم وارد واکنش نشده‌اند که این رفتار می‌تواند به‌خاطر: ۱) کافی نبودن شرایط ترمومکانیکال یا به عبارتی دیگر کافی نبودن حرارت ورودی جهت واکنش کامل ذرات با زمینه، و ۲) تشکیل لایه‌ی آلومینایدی در فصل مشترک باشد که به‌عنوان یک مانع و مرز عمل کرده و از تماس مستقیم بین ذرات زیرکینیم و تیتانیوم با زمینه آلومینیم جلوگیری و سرعت واکنش را کاهش می‌دهد، در نظر گرفته شود. در ادامه‌ی فرآیند، این ترکیبات ترد توسط چرخش ابزار شکسته شده و به‌صورت ذراتی بسیار ریز در سرتاسر زمینه توزیع می‌شوند (مناطق مشخص شده با بیضی در شکل ۴-الف و ۵-ج). تشکیل لایه‌ی آلومینایدی در اطراف ذرات و سپس شکسته شدن به‌صورت ذراتی بسیار ریز حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی



شکل ۴ الف) تصویر SEM از ریزساختار کامپوزیت تقویت‌شده با ذرات زیرکونیم و ب) آنالیز EDS از منطقه مشخص شده با پیکان در تصویر الف)

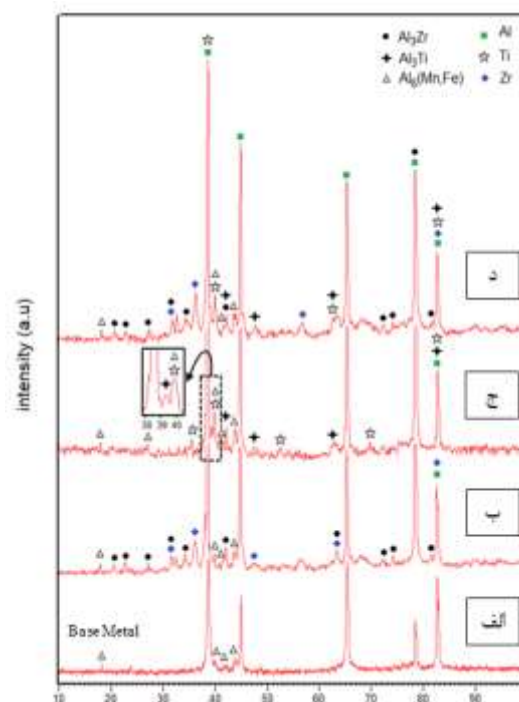


شکل ۵ الف) تصویر SEM از ریزساختار کامپوزیت تقویت‌شده با ذرات تیتانیم، ب) تصویر با بزرگنمایی بالاتر (مربع مشخص شده در تصویر الف) از فصل مشترک ذرات تیتانیم با زمینه، ج) تصویر با بزرگنمایی بالاتر (مربع مشخص شده در تصویر ب) از لایه‌ی خاکستری رنگ و د) آنالیز EDS از نقطه مشخص شده با پیکان در تصویر ب)



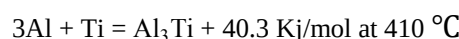
شکل ۶ الف) تصویر SEM از ریزساختار کامپوزیت هیبریدی، ب و ج) به ترتیب آنالیزهای EDS از ذرات A و B مشخص شده با پیکان در تصویر الف)

کامپوزیتی در شکل (۷) آورده شده است. همان‌طور که در الگوی فلز پایه مشاهده می‌شود علاوه بر پیک‌های پراش مربوط به زمینه آلومینیم، پیک‌های مربوط به ترکیبات اینترمتالیک $Al_6(Mn,Fe)$ هم دیده می‌شوند. از آنجایی که دمای انحلال این ترکیبات حدود $635^\circ C$ [20] بوده و بیش‌ترین دمای ثبت شده در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی در این پژوهش حدود $410^\circ C$ (سیکل حرارتی ثبت شده در (شکل ۸) می‌باشد، لذا این ترکیبات در زمینه حل نشده و در ریزساختار باقی می‌مانند. در نمونه‌های کامپوزیتی (شکل ۷-ب، ج و د) حضور پیک‌های پراش متعدد مربوط به ترکیبات آلومینایدی Al_3Ti و Al_3Zr می‌تواند تأییدی بر واکنش درجای بین ذرات زیرکینیم و تیتانیم افزوده شده با زمینه آلومینیم باشد. علاوه بر حضور ترکیبات آلومینایدی، ملاحظه می‌شود که پیک‌های پراش مربوط به ذرات زیرکینیم و تیتانیم نیز در الگوها وجود دارند. طبق نتایج شکل‌های (۴) و (۵) و توضیحات داده شده، ظاهر شدن چنین پیک‌هایی در الگوهای تفرق، می‌تواند به حضور ذرات زیرکینیم و تیتانیم موجود در ریزساختار نسبت داده شوند که در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی موفق به واکنش با آلومینیم نشده و

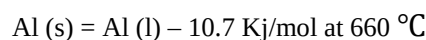


شکل ۷ الگوهای XRD تهیه شده از الف) فلز پایه، ب) کامپوزیت تقویت‌شده با ذرات زیرکینیم، ج) کامپوزیت تقویت‌شده با ذرات تیتانیم و د) کامپوزیت هیبریدی

الگوهای XRD تهیه شده از فلز پایه و نمونه‌های



(۳)



(۴)

گرمای آزاد شده‌ی ناشی از واکنش مطابق با رابطه (۲) و (۳) به مراتب بیش‌تر از گرمای لازم برای ذوب زمینه آلومینیم مطابق با رابطه (۴) می‌باشد. این می‌تواند منجر به ذوب موضعی زمینه آلومینیم در فصل مشترک ذرات زیرکینیم و تیتانیم و شتاب‌دهی سرعت واکنش تشکیل ترکیبات آلومینایدی Al_3Zr و Al_3Ti به شکل یک پوسته‌ی کروی شکل در اطراف ذرات زیرکینیم و تیتانیم گردد. ذوب موضعی زمینه آلومینیم در فصل مشترک آن با ذرات توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی در پژوهش‌های پیشین نیز گزارش شده است [18,19]. سپس تغییر شکل پلاستیکی شدید ناشی از فرآیند در پاس‌های بعدی منجر به شکسته شدن این لایه‌های آلومینایدی ترد شده و به صورت ذرات بسیار ریز در زمینه آلومینیم توزیع می‌گردد. این امر می‌تواند تماس مجدد زمینه با ذرات زیرکینیم و تیتانیم را دوباره ایجاد کند. مراحل فوق جهت تشکیل ترکیبات آلومینایدی می‌تواند تا مصرف کامل این ذرات ادامه پیدا کند.

در فرآیند اصطکاکی اغتشاشی مدت زمانی که ماده تحت شرایط ترمومکانیکال قرار می‌گیرد خیلی اندک است و معمولاً در حد چند ثانیه می‌باشد. زمان فرآیند وابسته به قطر پین و سرعت پیشروی ابزار می‌باشد [19] که با توجه به پارامترهای انتخاب شده در این پژوهش می‌توان زمان فرآیند را حدود ۴۰ ثانیه برآورد کرد. با این وجود می‌توان گفت که واکنش بین اجزاء و تشکیل ترکیبات آلومینایدی در فصل مشترک خیلی سریع اتفاق می‌افتد. این رفتار می‌تواند توسط شرایط ترمومکانیکال فعال کننده‌ای که در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی به وجود می‌آید توجیه شود. ازجمله‌ی این شرایط ترمومکانیکال می‌توان به تغییر شکل پلاستیکی شدید، بالارفتن دما به خاطر گرمای اصطکاکی، اغتشاش شدید حاصل از چرخش ابزار، افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها، ریزدانه‌گی و افزایش مساحت و انرژی مرزدانه‌ها، شکسته شدن ذرات درشت و توزیع آن‌ها در زمینه را نام برد که مجموعه‌ی این عوامل می‌توانند شرایط را برای نفوذ آلومینیم به داخل

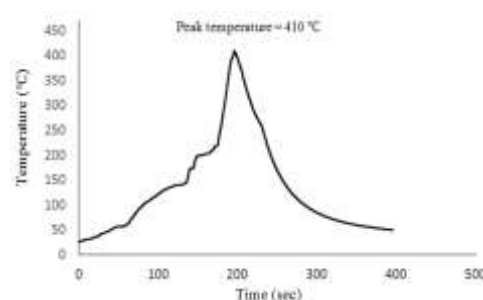
به صورت ذرات واکنش داده نشده (un reacted) در ریزساختار باقی می‌مانند.

مکانیزم تشکیل درجای ترکیبات آلومینایدی Al_3Zr و

Al_3Ti به عنوان ذرات تقویت کننده در حین فرآیند

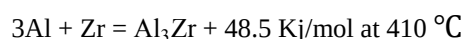
اصطکاکی اغتشاشی

شماتیک پیشنهادی مراحل تشکیل ذرات آلومینایدی Al_3Zr و Al_3Ti به عنوان ذرات تقویت کننده و تشکیل شده به صورت درجای در ناحیه‌ی اغتشاشی کامپوزیت‌ها، در شکل (۹) آورده شده است. اصطکاک بین ابزار و قطعه کار و هم چنین تغییر شکل پلاستیکی شدید در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی منجر به بالا رفتن دما تا حدود 410°C در این پژوهش شده است (شکل ۸).



شکل ۸ سیکل حرارتی اندازه‌گیری شده در ناحیه‌ی اغتشاشی کامپوزیت‌ها

نرم‌شدگی موضعی زمینه و هم چنین تغییر شکل پلاستیکی شدید باعث می‌شود که ذرات زیرکینیم و تیتانیم موجود در شیار بتوانند به آسانی در سرتاسر ناحیه‌ی اغتشاشی توزیع شده و توسط زمینه پیوسته‌ی آلومینیم احاطه شوند. تنش‌های برشی ایجاد شده در حین فرآیند می‌تواند باعث شکسته شدن فیلم‌های اکسیدی احتمالی موجود در اطراف ذرات شود و تماس مناسب‌تری بین ذرات با زمینه برقرار نماید. گرمای ایجاد شده توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی می‌تواند آغازگر واکنش گرمای بین ذرات زیرکینیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم مطابق روابط زیر گردد [18, 21-22]:

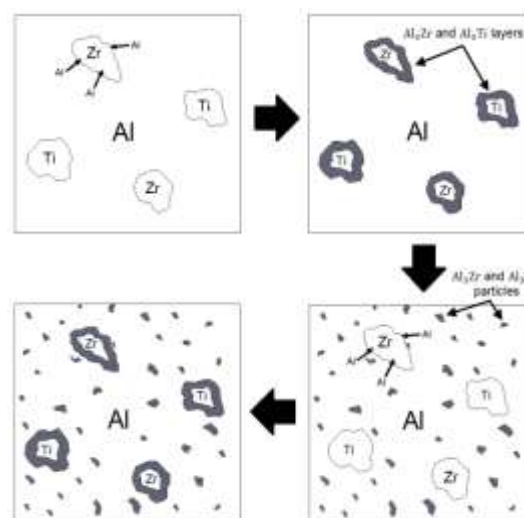


(۲)

دارد. بررسی‌های ریزساختاری (شکل ۴) نشان داد که فقط ترکیب آلومینایدی Al_3Zr در فصل مشترک ذرات زیرکنیم با زمینه آلومینیم تشکیل می‌شود و نتایج SEM-EDX و XRD این گفته را تأیید می‌کند. اولویت تشکیل ترکیب Al_3Zr نسبت به دیگر ترکیبات آلومینایدی احتمالی گفته شده در فوق می‌تواند بر اساس ترمودینامیک و سینتیک نفوذی تشکیل آن توجیه گردد. دیاگرام رسم شده ΔG_1^0 برای سیستم دوجزئی آلومینیم- زیرکنیم در شکل (۱۰-ب) آورده شده است.

همان‌طور که از دیاگرام ملاحظه می‌شود در بازه‌ی غلظت‌های بین ۰ تا ۲۸/۵۴٪، ۳۶/۱۲ تا ۳۶/۱۲٪ و ۴۴/۴۰٪ تا ۵۵/۳۷٪ اتمی زیرکنیم به ترتیب انتظار می‌رود که ترکیبات آلومینایدی Al_3Zr ، Al_2Zr ، $AlZr_2$ ، $AlZr$ به دلیل داشتن بیش‌ترین میزان منفی ΔG^0 تشکیل شوند. لازم به ذکر است که جهت استفاده از رابطه‌ی (۱) و پیش‌بینی تشکیل اولین ترکیب، نیاز به دانستن غلظت موثر در فصل مشترک ذرات با زمینه می‌باشد. معمولاً این غلظت معادل غلظت مذابی می‌باشد که پایین‌ترین دما را در دیاگرام تعادلی می‌تواند داشته باشد که در این‌جا برای سیستم آلومینیم - زیرکنیم می‌توان این غلظت موثر در فصل مشترک ذرات زیرکنیم با زمینه آلومینیم را معادل ۲٪ اتمی زیرکنیم و ۹۸٪ اتمی آلومینیم (نقطه‌ی یوتکتیکی در سیستم که کم‌ترین دما را داشته باشد (lowest eutectic)) در نظر گرفت [16]. لذا ΔG_1^0 در غلظت موثر فوق‌الذکر و در دمای $410^\circ C$ برای ۸ ترکیب آلومینایدی موجود در سیستم که احتمال تشکیل آن‌ها وجود دارد، محاسبه شده و در جدول (۲) آورده شده‌اند.

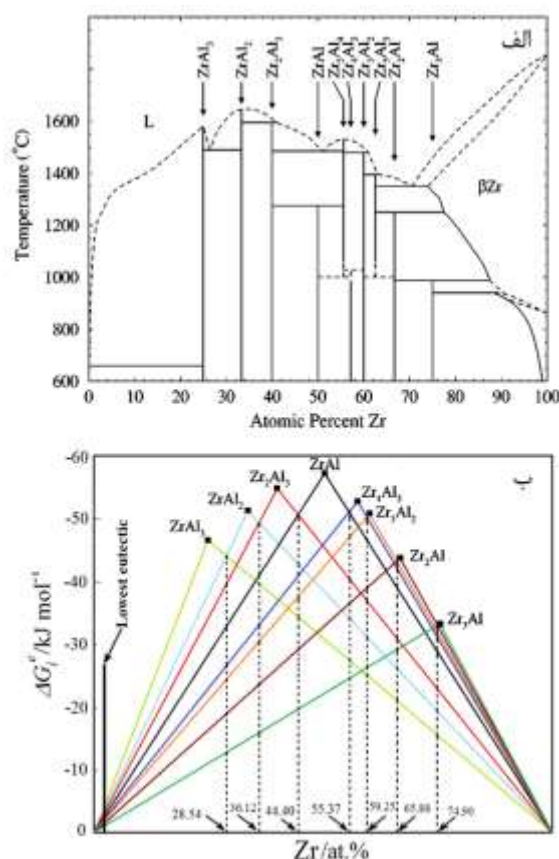
ذرات زیرکنیم و تیتانیوم و تشکیل ترکیبات آلومینایدی تسهیل نمایند. گزارش شده است [23] که افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها در ریزساختار به واسطه‌ی تغییر شکل پلاستیکی شدید می‌تواند نقش برجسته‌ای را در نفوذ و تشکیل ترکیبات آلومینایدی در فصل مشترک زمینه با ذرات ایفا نماید چراکه افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها می‌تواند بهبود نفوذ در امتداد نابه‌جایی‌ها (نرخ نفوذ در امتداد نابه‌جایی‌ها حدود ۱۰۰۰ برابر بیشتر از نفوذ حجمی می‌باشد) را به دنبال داشته باشد.



شکل ۹ شماتیک مراحل تشکیل درجای ذرات آلومینایدی توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی

ارزیابی ترمودینامیکی و سینتیکی تشکیل ترکیب آلومینایدی Al_3Zr

مطابق با دیاگرام دوجزئی آلومینیم - زیرکنیم ارائه شده در شکل (۱۰-الف) ملاحظه می‌شود که ۱۰ ترکیب آلومینایدی مختلف بین آلومینیم و زیرکنیم وجود دارد. از آنجایی که بیش‌ترین دمای تجربه‌شده توسط نمونه‌ها در ناحیه‌ی اغتشاشی حدود $410^\circ C$ می‌باشد و پایین‌ترین دمای تشکیل دو ترکیب Al_4Zr_5 و Al_3Zr_5 حدود $1000^\circ C$ می‌باشد لذا این ترکیبات در بررسی‌های ترمودینامیکی در نظر گرفته نمی‌شوند، با این وجود می‌توان گفت که در این پژوهش فقط احتمال تشکیل ۸ ترکیب آلومینایدی یعنی $AlZr_2$ ، $AlZr_3$ ، $AlZr$ ، Al_2Zr_3 ، Al_3Zr_4 ، Al_3Zr_2 ، Al_2Zr و Al_3Zr وجود



شکل ۱۰ دیاگرام: الف) سیستم دوجزئی Al-Zr [24] و ب) تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل مؤثر (ΔG_f°) سیستم دوجزئی Al-Zr

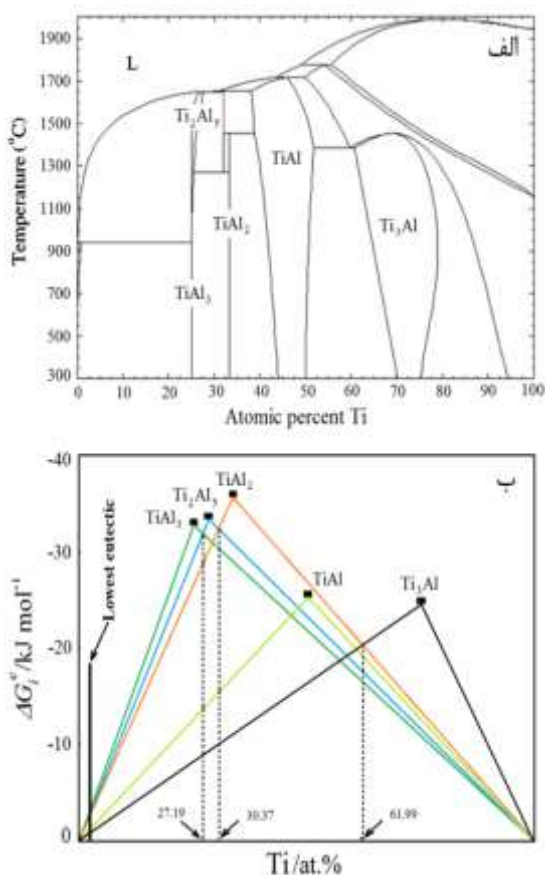
جدول ۲ تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل مؤثر (ΔG_f°) ترکیبات Al-Zr محاسبه شده در دمای ۴۱۰ °C

Effective concentration	Zr _{0.020} Al _{0.980}			
	Phase	$\Delta G_f(T) (J\ mol^{-1})$ [21]	$\Delta G_f(683) (kJ\ mol^{-1})$	Limiting element
	Zr ₃ Al (Zr _{0.750} Al _{0.250})	$\Delta G = -36163 + 4.421T$	-33.143	Zr
	Zr ₂ Al (Zr _{0.667} Al _{0.333})	$\Delta G = -48358 + 6.492T$	-43.923	Zr
	Zr ₃ Al ₂ (Zr _{0.600} Al _{0.400})	$\Delta G = -55180 + 6.734T$	-50.850	Zr
	Zr ₄ Al ₃ (Zr _{0.571} Al _{0.429})	$\Delta G = -58480 + 8.236T$	-52.854	Zr
	ZrAl (Zr _{0.500} Al _{0.500})	$\Delta G = -64950 + 11.014T$	-57.427	Zr
	Zr ₂ Al ₃ (Zr _{0.400} Al _{0.600})	$\Delta G = -55323 - 27.830T + 4.329T \ln T$	-55.033	Zr
	ZrAl ₂ (Zr _{0.333} Al _{0.667})	$\Delta G = -51266 - 29.726T + 4.417T \ln T$	-51.879	Zr
	ZrAl ₃ (Zr _{0.250} Al _{0.750})	$\Delta G = -47381 - 24.373T + 3.894T \ln T$	-46.669	Zr
				$\Delta G_f^\circ (kJ\ mol^{-1})$
				-0.883
				-1.317
				-1.695
				-1.851
				-2.297
				-2.751
				-3.115
				-3.733

شده ترکیب Al_3Zr دارای بیش‌ترین مقدار منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل مؤثر ($\Delta G_f^\circ = -3.733\ kJ/mol$) می‌باشد. لذا در این پژوهش از نظر ترمودینامیکی

با توجه به دیاگرام می‌توان مشاهده نمود که غلظت مؤثر فرض شده در محدوده‌ی ۰ تا ۲۸/۵۴٪ زیرکنیم قرار می‌گیرد و طبق جدول (۲) ملاحظه می‌شود که در این غلظت تعیین

با مقایسه ΔG_f° های محاسبه شده در غلظت مؤثر فوق و در دمای 410°C دیده می‌شود که ترکیب Al_3Ti دارای بیش‌ترین مقدار منفی ΔG_f° بوده و همانند ترکیب Al_3Zr تشکیل آن از نظر ترمودینامیکی وجود دارد که مطابق با نتایج عملی به‌دست آمده در این پژوهش می‌باشد. همان‌طور که در بخش قبل گفته شد در تشکیل ترکیبات آلومینایدی سیستیک هم به‌اندازه ترمودینامیک مهم می‌باشد و می‌بایستی در کنار ترمودینامیک بررسی شود. بررسی‌های سیستیکی برای سیستم Al-Ti نشان می‌دهد که در دمای 410°C بیش‌ترین حد حلالیت $\text{Ti}(\text{Al})$ حدود 25% و $\text{Al}(\text{Ti})$ حدود 14% می‌باشد لذا با توجه به توضیحات قبل محلول جامد تیتانیم در آلومینیم سریع‌تر اشباع شده و ترکیب Al_3Ti در آن تشکیل خواهد شد.



شکل ۱۱ دیاگرام: الف) سیستم دوجزئی Al-Ti [22] و ب) تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل مؤثر (ΔG_f°) سیستم دوجزئی Al-Ti

تشکیل ترکیب Al_3Zr به‌عنوان اولین ترکیب در فصل مشترک ذرات زیرکینیم با زمینه آلومینیم وجود دارد. در جوانه‌زنی و رشد اولین فاز در یک زوج نفوذی علاوه بر ترمودینامیک، سیستیک هم به‌همان اندازه مهم است. تشکیل محلول جامد فوق اشباع اولیه، اولین مرحله جوانه‌زنی و رشد فاز آلومینایدی می‌باشد. در سیستم آلومینیم - زیرکینیم به‌دلیل نفوذ متقابل اتم‌های زیرکینیم و آلومینیم در فصل مشترک محلول جامد‌های اشباع شده‌ی زیرکینیم در آلومینیم $\text{Al}(\text{Zr})$ و آلومینیم در زیرکینیم $\text{Zr}(\text{Al})$ در هر دو سمت تشکیل می‌شوند. از آنجایی که در دمای 410°C (بیش‌ترین دمای ثبت شده در این پژوهش) حد حلالیت $\text{Al}(\text{Zr})$ (حدود 0.6%) به‌مراتب کم‌تر از حد حلالیت $\text{Zr}(\text{Al})$ (حدود 1%) است، لذا این محلول جامد سریع‌تر اشباع می‌شود. از طرفی دیگر به‌دلیل شباهتی که بین ساختمان کریستالی محلول جامد $\text{Al}(\text{Zr})$ و ترکیب Al_3Zr وجود دارد می‌توان گفت که ترکیب Al_3Zr از نظر سیستیکی نسبت به دیگر ترکیبات آلومینایدی با سهولت بیش‌تری می‌تواند در فصل مشترک جوانه‌زنی کند [25].

ارزیابی ترمودینامیکی و سیستیکی تشکیل ترکیب

آلومینایدی Al_3Ti

ترمودینامیک سیستم دوجزئی آلومینیم - تیتانیم نیز همانند سیستم آلومینیم - زیرکینیم می‌تواند بررسی شود. با توجه به دیاگرام دوجزئی آلومینیم - تیتانیم [22] (شکل ۱۱- الف) دیده می‌شود که ۵ ترکیب آلومینایدی Al_5Ti_2 , TiAl , Ti_3Al , Al_2Ti , Al_3Ti در این سیستم وجود دارد و تمامی آن‌ها احتمال تشکیل شدن را در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی داشته و می‌بایستی از لحاظ ترمودینامیکی و سیستیکی بررسی شوند. دیاگرام ΔG_f° این پنج ترکیب آلومینایدی و مقادیر محاسبه شده مربوط به آن‌ها، به‌ترتیب در شکل (۱۱- ب) و جدول (۳) آورده شده است.

همان‌طور که دیده می‌شود در این سیستم نیز همانند سیستم آلومینیم - زیرکینیم غلظت مؤثر معادل 2% اتمی تیتانیم و 98% اتمی آلومینیم در نظر گرفته می‌شود [16].

جدول ۳ تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل موثر (ΔG_i^0) ترکیبات Al-Ti محاسبه شده در دمای ۴۱۰

Effective concentration	Ti _{0.020} Al _{0.980}			
	phase	ΔG_i (T) (J mol ⁻¹) [22]	ΔG_i (683) (KJ mol ⁻¹)	Limiting element
	Ti ₃ Al (Ti _{0.750} Al _{0.250})	$\Delta G = -29633.6 + 6.70801T$	-25.052	Ti
	TiAl (Ti _{0.500} Al _{0.500})	$\Delta G = -37445.1 + 16.79376T$	-25.974	Ti
	TiAl ₂ (Ti _{0.333} Al _{0.667})	$\Delta G = -43858.4 + 11.02077T$	-36.331	Ti
	Ti ₂ Al ₅ (Ti _{0.286} Al _{0.714})	$\Delta G = -40495.4 + 9.52964T$	-33.986	Ti
	TiAl ₃ (Ti _{0.25} Al _{0.75})	$\Delta G = -40349.6 + 10.36525T$	-33.270	Ti

اشباع شدن محلول جامد Al (Zr)، جوانه‌زنی و رشد ترکیب آلومینایدی Al_3Zr با سرعت بیش‌تری انجام خواهد گرفت.

ج) گرمای آزاد شده حاصل از واکنش گرمای تشکیل ترکیب Al_3Zr (48.5 KJ/mol) به مراتب بیش‌تر از گرمای حاصل از تشکیل ترکیب Al_3Ti (40.3 KJ/mol) می‌باشد که خود می‌تواند با بالاتر بردن موضعی دما در فصل مشترک سرعت تشکیل ترکیب Al_3Zr را افزایش دهد.

د) زیرکنیم واکنش‌پذیری بیش‌تری نسبت به تیتانیم دارا می‌باشد چرا که این عنصر در جدول تناوبی پایین‌تر از تیتانیم قرار می‌گیرد، لذا این رفتار می‌تواند بیان‌گر تمایل بالاتر ذرات زیرکنیم به واکنش با زمینه آلومینیم و تشکیل ترکیب Al_3Zr نسبت به تیتانیم باشد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، با استفاده از پودر فلزی زیرکنیم و تیتانیم و فرآیند اصطکاکی اغتشاشی کامپوزیت سطحی تقویت‌شده با ذرات آلومینایدی Al_3Zr و Al_3Ti بر روی زیرلایه آلایز آلومینیم AA 3003-H14 تولید شد. مکانیزم تشکیل ترکیبات آلومینایدی و پیش‌بینی ترمودینامیکی این ترکیبات بررسی و مورد مطالعه قرار گرفت. اهم نتایج حاصله به‌قرار زیر است:

۱. اعمال شش پاس فرآیند اصطکاکی اغتشاشی به‌دلیل سیلان و تغییر شکل پلاستیکی کافی ماده باعث توزیع یکنواخت ذرات تقویت‌کننده در سرتاسر زمینه کامپوزیت شد.

۲. تشکیل ترکیبات آلومینایدی تقویت‌کننده Al_3Zr و Al_3Ti در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم

مقایسه ترمودینامیک و سینتیک تشکیل ترکیبات

آلومینایدی Al_3Ti و Al_3Zr

همان‌طور که در بخش قبل گفته شد ترکیبات آلومینایدی Al_3Zr و Al_3Ti به‌دلیل داشتن بیش‌ترین میزان منفی تغییرات انرژی آزاد نسبت به دیگر ترکیبات آلومینایدی احتمالی موجود در سیستم، به‌عنوان اولین ترکیب در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم ظاهر می‌شوند. با این وجود این سوال مطرح می‌شود که تحت شرایط یکسان فرآیند اصطکاکی اغتشاشی کدام ترکیب آلومینایدی زودتر تشکیل شده و نرخ آلومیناید شدن بیش‌تری را دارا می‌باشد. بررسی‌های الگوی XRD نشان می‌دهد که ترکیب آلومینایدی Al_3Zr دارای پیک‌های بیش‌تر و قوی‌تری نسبت به ترکیب Al_3Ti می‌باشد. لذا از آنجایی که تعداد و شدت پیک‌های پراش یک ترکیب در الگو وابسته به مقدار ترکیب مورد نظر می‌باشد می‌توان گفت که ذرات زیرکنیم نسبت به تیتانیم نرخ آلومیناید شدن بالاتری را دارا می‌باشد. نرخ آلومیناید شدن بالاتر ترکیب Al_3Zr نسبت به Al_3Ti می‌تواند توسط دلایل ارایه شده در زیر توجیه شود:

الف) مطابق با جداول (۲) و (۳) مشاهده می‌شود که ترکیب Al_3Zr ($\Delta G_{Al_3Zr}^0 = - ۳/۷۳۳$ KJ/mol) دارای تغییرات انرژی آزاد منفی‌تری نسبت به ترکیب Al_3Ti ($\Delta G_{Al_3Ti}^0 = - ۲/۶۶۱$ KJ/mol) می‌باشد. لذا ترکیب Al_3Zr نیروی محرکه ترمودینامیکی بیش‌تری جهت تشکیل شدن نسبت به Al_3Ti دارا می‌باشد.

ب) حد حلالیت زیرکنیم در آلومینیم (۰/۰۶٪) حدود دو مرتبه کم‌تر از تیتانیم در آلومینیم (۰/۱۴٪) می‌باشد لذا سرعت

ذرات با زمینه می‌گردد و فرآیند تشکیل ترکیبات آلومینایدی با ادامه فرآیند اصطکاکی اغتشاشی ادامه پیدا می‌کند.

۵. مدل تغییرات انرژی آزاد گیس موثر، تشکیل ترکیبات آلومینایدی Al_3Ti و Al_3Zr را به عنوان اولین ترکیب در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم پیش‌بینی کرد که تطابق خوبی با نتایج تجربی به دست آمده داشت.

شروع شده و سپس به درون ذرات پیشروی می‌کنند به طوری که بخشی از ذرات زیرکنیم و تیتانیم به صورت واکنش نداده باقی می‌مانند.

۳. تشکیل ترکیبات آلومینایدی Al_3Ti و Al_3Zr در یک مدت زمان کوتاه ($\sim 40 \text{ sec}$) به شرایط ترمومکانیکال حاصل از فرآیند اصطکاکی اغتشاشی نسبت داده می‌شود.

۴. تغییر شکل پلاستیکی حاصل از فرآیند اصطکاکی اغتشاشی باعث شکسته شدن و توزیع یکنواخت این ترکیبات آلومینایدی شده و منجر به برقراری تماس مجدد بین

مراجع

1. Sarkari Khorrami, M., Samadi, S., Janghorban, Z., Movahedi M., "In-situ aluminum matrix composite produced by friction stir processing using Fe particles", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 641, pp. 380–390, (2015).
2. Singh, J., Chauhan, A., "Characterization of hybrid aluminum matrix composites for advanced applications – A review", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 5, pp. 159-169, (2016).
3. Sajjadi, S.A., Ezatpour, H.R., Beygi, H., "Microstructure and mechanical properties of Al–Al₂O₃ micro and nano composites fabricated by stir casting", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, pp. 8765– 8771, (2011).
4. Culha, O., Tekmen, C., Toparli, M., Tsunekawa, Y., "Mechanical properties of in situ Al₂O₃ formed Al–Si composite coating via atmospheric plasma spraying", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 533–544, (2010).
5. X Jiang., Liu W., "Wear characteristic of in situ synthetic TiB₂ particulate-reinforced Al matrix composite formed by laser cladding", *Wear*, Vol. 260, pp. 486–492, (2006).
6. Narimani, M., Lotfi, B., Sadeghian, Z., "Evaluation of the microstructure and wear behaviour of AA6063-B4C/TiB₂ mono and hybrid composite layers produced by friction stir processing", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 285, pp. 1-10, (2016).
7. Lu L., Lai M.O., Ng C.W., "Enhanced mechanical properties of an Al based metal matrix composite prepared using mechanical alloying", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 252, pp. 203–211, (1998).
8. Reihanian, M., Fayezipour, S., Lari Baghal, S.M., "Nanostructured Al/SiC-Graphite Composites Produced by Accumulative Roll Bonding: Role of Graphite on Microstructure, Wear and Tensile Behavior", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 26, pp. 1908-1919, (2017).
9. Mishra, R.S., Ma, Z.Y., Charit I., "Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface Composite", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 341, pp. 307-310, (2003).
10. Mishra, R.S., Ma, Z.Y., "Friction stir welding and processing", *Materials Science and Engineering R*, Vol. 50, pp. 1-78, (2005).
11. Tjong, S.C., Ma Z.Y., "Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites",

- Materials Science and Engineering*, Vol. 29, pp. 49-113, (2000).
12. Khodabakhshi, F., Simchi, A., Kokabi, A.H., Gerlich, A.P., "Friction stir processing of aluminum matrix nanocomposites by pre-placing elemental titanium powder: In-situ formation of Al_3Ti nanoparticles and metallurgical characteristics", *Materials Characterization*, Vol. 108, pp. 102-114, (2015).
 13. Qian, J., Li J., Xiong, J., Zhang, F., Lin, X., "In situ synthesizing Al_3Ni for fabrication of intermetallic-reinforced aluminum alloy composites by friction stir processing", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 550, pp. 279– 285, (2012).
 14. Hosseini Zeidabadi, S. R., Daneshmanesh, H., "Fabrication and characterization of in-situ Al/Nb metal/intermetallic surface composite by friction stir processing", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 15, pp. 189-195, (2017).
 15. Varin R.A., "Intermetallic-Reinforced Light-Metal Matrix In-Situ Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33, pp. 193–201, (2002).
 16. Pretorius, R., Vredenberg, A. M., Saris, F. W., de Reus R., "Prediction of phase formation sequence and phase stability in binary metal-aluminum thin-film systems using the effective heat of formation rule", *Journal of Applied Physics*, Vol. 70, pp. 3636-3646, (1991).
 17. Wei, Y., Li J., Xiong, J., Zhang, F., "Investigation of interdiffusion and intermetallic compounds in Al–Cu joint produced by continuous drive friction welding", *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Vol. 19, pp. 90-95, (2016).
 18. Lee, I.S., Kao, P.W., Ho, N.J., "Microstructure and mechanical properties of Al–Fe in situ nanocomposite produced by friction stir processing", *Intermetallics*, Vol. 16, 1104–1108, (2008).
 19. Hsu, C.J., Chang, C.Y., Kao, P.W., Ho, N.J., Chang, C.P., "Al– Al_3Ti nanocomposites produced in situ by friction stir processing", *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 5241–5249, (2006).
 20. Sato, Y. S., Park, S. H. C., 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).
 21. Wang, T., Jin Z., Zhao, J.C., "Thermodynamic assessment of the Al-Zr binary system", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 22, pp. 544-551, (2001).
 22. Kattner, U.R., Lin, J.-C., Chang, Y.A., "Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23, pp. 2081–2090, (1992).
 23. Anvari, S.R., Karimzadeh, F., Enayati, M.H., "A novel route for development of Al–Cr–O surface nanocomposite by friction stir processing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 562, pp. 48–55, (2013).
 24. Alatalo, M., Weinert, M., Watson, R. E., "Stability of Zr-Al alloys", *Physical Review B*, Vol. 57, pp. 2009-2012, (1998).
 25. Laik, A., Bhanumurthy, K., Kale, G.B., "Intermetallics in the Zr–Al diffusion zone", *Intermetallics*, Vol. 12, pp. 69–74, (2004).

بازیابی روی از پسماند لیچینگ مستقیم کنسانتره سولفیدی در مقیاس نیمه صنعتی (پایلوت)*

مقاله علمی - پژوهشی

نیما صادقی^(۱)جواد مقدم^(۲)

چکیده لیچینگ مستقیم اسفالریت، یک روش جدید تولیدی است که در صنایع روی مورد توجه قرار گرفته است. البته مشکل عمده در لیچینگ مستقیم کنسانتره اسفالریت، بازیابی کمتر از ۷۰٪ روی در طی فرآیند لیچینگ است. همچنین محتوای روی در پسماند لیچینگ بیشتر از ۲۵٪ بوده و عناصر با ارزش دیگری نظیر نقره، نیکل، مس و کادمیوم در آن وجود دارد. در پژوهش حاضر از یک راکتور ستونی و نیمه صنعتی با قطر ۳۰ سانتی متر و ارتفاع بیش از ۹ متر استفاده شده است که در هر مرحله از فرآیند ۴۴۰ لیتر دوغاب به داخل آن شارژ می‌شد. شرایط لیچینگ روی از پسماند سولفیدی و تاثیر عواملی همچون غلظت اسید سولفوریک، سولفات آهن و زمان ماند پسماند بر روی درصد بازیابی روی بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد افزایش غلظت سولفات آهن موجب افزایش انحلال روی می‌شود و اسید سولفوریک تاثیر قابل توجهی بر انحلال ندارد. همچنین با افزایش دما، انحلال روی در مرحله دوم افزایش می‌یابد. بررسی‌های سینتیکی نشان می‌دهد که ذرات معدنی توسط گوگرد عنصری احاطه شده‌اند و سرعت واکنش بر طبق مدل هسته کوچک شونده توسط نفوذ عامل انحلال به داخل لایه خاکستر کنترل می‌شود.

واژه های کلیدی لیچینگ مستقیم، پسماند، روی، مقیاس نیمه صنعتی.

Zinc Recovery from Direct Leaching Sulfide Concentrate Residue in Pilot Scale

N. Sadeghi

J. Moghddam

Abstract Direct leaching of sphalerite is a new production method that is considered in the Zinc industries. However, the main problem is relatively low recovery percent of Zn (less than 70%). The surveys show that zinc content in leaching residue is more than 25% and other precious metals (such as silver, nickel, copper, and cadmium) presence in there. In this study, a tubular reactor with 30 cm diameter, more than 9 m height and 440 liters' volume were used to Zinc extraction from leach residue. The residual sulfide leaching conditions and the impact of factors such as the concentration of sulfuric acid, iron sulfate and sludge retention time on the recovery percentage were determined. The results show that increasing the ferrous sulfate concentration increases the zinc recovery percent but sulfuric acid hasn't a significant effect on dissolution rate. Furthermore, with increasing temperature, the zinc recovery percent increases. The leaching reaction rate is controlled by the diffusion of the dissolution agent into the ash layer, according to the shrinking core model.

Key Words Direct Leaching, Residue, Zinc, Pilot Scale.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۸/۲۱ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۶/۱۱ می‌باشد.

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

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشیار، دانشگاه زنجان.

مقدمه

استخراج روی از منابع سولفیدی همواره یکی از چالش‌های عرصه تولید فلزات کشور بوده است. به علت نقطه تبخیر پایین‌تر روی خالص استفاده از روش‌های پیرومتالورژیکی برای این فلز به صورت قابل توجهی محدود شده است. همچنین حضور گوگرد موجب ایجاد یک پیوند قوی در کمپلکس اسفالریت می‌شود که برای شکستن این پیوند، به صرف انرژی قابل توجهی نیاز است. در دهه‌های قبل روش تشویه-لیچینگ-الکترووینینگ برای تولید روی از کنسانتره سولفیدی استفاده شد [1]. اما طولانی شدن، هزینه بالا، تشکیل فازهای ناخواسته در حین تشویه و آلودگی محیط زیستی از جمله مشکلات این روش بود. لیچینگ تحت فشار روش دیگری بود که در نیمه دهه ۸۰ میلادی توسط شرکت شری-گوردون استفاده شد [2,3]. این روش نیز به علت هزینه تولید بالاتر و استفاده از تجهیزات تحت فشار و پیچیده با محدودیت‌هایی در عرصه صنعتی روبرو شد.

با تحقیقات وسیع تری که توسط شرکت اتوکمپو (اتوتک امروزی) انجام شد، یک روش کارا برای لیچینگ روی از کنسانتره سولفیدی در شرایط اتمسفری پیشنهاد شد [4]. در این روش بوسیله فشار هیدرواستاتیک و دمش اکسیژن در داخل راکتور، اسفالریت اکسید شده و روی وارد محلول می‌شود. در این فرآیند همزمان با انحلال روی گوگرد نیز بصورت عنصری آزاد می‌شود. فرآیندهای مختلفی برای حذف گوگرد از پسماند لیچینگ پیشنهاد شده است [5,6]. این روش‌ها در سه شاخه کلی به جداسازی فیزیکی یا مکانیکی توسط فلوتاسیون [7,8] اصلاح شیمیایی آبگریزی گوگرد با افزودن ترکیبات سولفیدی (مثل سولفات آمونیوم و سدیم) [9] و استخراج از طریق H_2O یا CO_2 کربوهیدرات [10] تقسیم شده‌اند. اما از اصلترین مشکلات روشها فوق می‌توان به هزینه بالا، عدم امکان بازیابی کامل گوگرد، فرسایش و خوردگی تجهیزات جداسازی و آلودگی‌های محیط زیستی در حین فرآیند اشاره کرد. البته پسماند لیچینگ مستقیم اتمسفری اسفالریت حاوی مقدار

بالاتری روی (۳۰٪ روی) نسبت به روش‌های دیگر می‌باشد و لایه نسبتاً نازکی از گوگرد ذرات جامد را احاطه کرده‌اند. به نظر می‌رسد با تغییر شرایط بتوان بخش قابل توجهی از روی را، از پسماند بازیابی نمود [6].

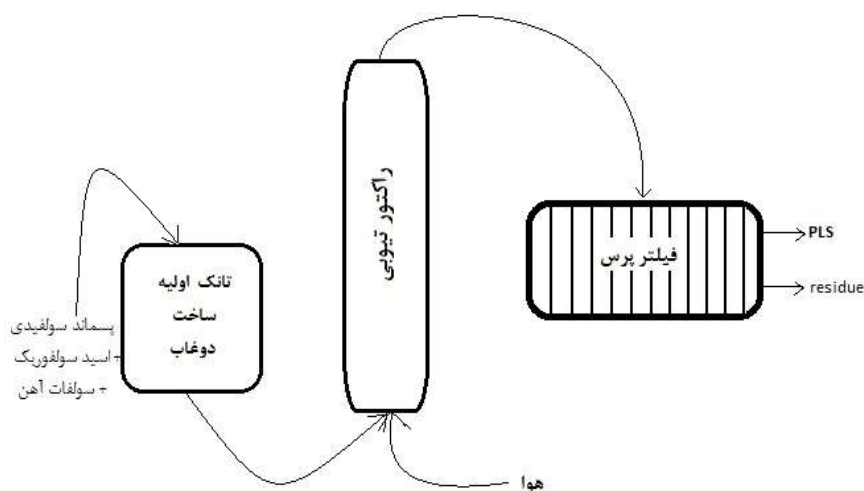
در این روش پسماند سولفیدی مستقیماً وارد فرآیند لیچینگ مرحله دوم می‌شود. در این مرحله معمولاً pH محلول در حدود صفر در نظر گرفته می‌شود. در این فرآیند پارامترهای مهمی می‌توانند بر روی انحلال روی از پسماند سولفیدی تاثیر گذارند. مهمترین این پارامترها شامل دما، غلظت اسید، غلظت آهن و اندازه ذرات پسماند می‌باشد. در پژوهش حاضر لیچینگ پسماند اسفالریت انجام شده است. در این فرآیند ابتدا پسماند موجود آنالیز شده و بعد از تعیین مقدار روی و گوگرد در پسماند، مواد در داخل راکتور ستونی نیمه صنعتی ریخته شده و در دمای معین تاثیر عوامل مختلف بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

پسماند استفاده شده در این پژوهش از لیچینگ مستقیم کنسانتره سولفیدی معدن انگوران در راکتور ستونی به مدت ۲۴ ساعت بدست آمده است. محتوای روی، گوگرد و آهن در کنسانتره اولیه به ترتیب ۵۲٪، ۱۸٪ و ۲٪ تعیین شده بود. در این پژوهش از اسید سولفوریک صنعتی (۹۸/۵٪) محصول شرکت اسیدسازان زنجان و سولفات آهن ۵ آبه محصول شرکت کیمیا زنگان استفاده شده است.

راکتور ستونی (تیوبی) استفاده در آزمایش‌ها بصورت طرحواره در شکل (۱) نشان داده شده است که افزایش دمای محلول با چرخش بخار آب در داخل راکتور انجام شد.

محلول اولیه با دمای مورد نظر (۹۵ درجه سانتیگراد) در مخزن ساخته شده و پسماند لیچینگ با نسبت ۲۰ گرم بر لیتر به محلول اضافه شد و دوغاب ساخته شده به داخل راکتور ستونی پمپ گردید. با پمپ پالپ به راکتور تیوبی، دمش هوا از کف آغاز شد. ارتفاع راکتور بیش از ۱۰ متر و ارتفاع دوغاب در راکتور ۹ متر در نظر گرفته شد.



شکل ۱ طرحواره سیستم لیچینگ مستقیم پسماند سولفید روی

معدنی، شناسایی فازها و عناصر شرکت کننده در آنها در دستور کار قرار گیرد. برای بررسی فازهای موجود در پسماند از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد که الگوی آن در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود، اسفالریت و گوگرد به طور عمده در ساختار لجن حضور دارند. که با توجه به انحلال ناقص روی وجود اسفالریت (واکنشگر) و گوگرد (محصول) طبیعی به نظر می رسد. همچنین فازهای دیگری نظیر کوارتز، ژاروسیت، انگلریت و کادموزیت در ساختار دیده می شود. کوارتز به عنوان یک فاز خنثی که تمایلی برای واکنش در شرایط لیچینگ ندارد در پسماند باقی مانده است. اما به نظر می رسد حضور انگلریت و ژاروسیت به علت واکنش های جانبی همراه با واکنش انحلال می باشد. انگلریت به علت واکنش سرب با کمپلکس یونی سولفات و جاروسیت بر اثر اکسایش آهن و تشکیل یک رسوب پایدار از کاتیون ها تشکیل شده اند.

شکل (۳) میکروساختار و نقشه توزیع عناصر گوگرد و روی در لجن سولفیدی روی قبل از عملیات لیچینگ نشان داده شده است. همانطور که در جدول (۱) ذکر شده است، گوگرد و روی دو عنصر اصلی در پسماند اولیه می باشند، بنابراین برای نحوه توزیع این دو عنصر رسم شد. با

قطر کف راکتور برابر ۳۰ سانتیمتر در نظر گرفته شد. برای تامین اکسیدکننده اسفالریت از اکسیژن موجود در هوا استفاده شد و هوا با دبی ۱۸۰ l/min از کف راکتور به داخل آن دمیده شد. با ارسال دوغاب به درون راکتور اولین نمونه برداشته شده و در فواصل مشخص زمانی نمونه گیری های بعدی انجام شد. غلظت روی و آهن محلول توسط دستگاه جذب اتمی (Varian, AA240) در نمونه های برداشته شده اندازه گیری شد. همچنین برای تعیین محتوای روی در پسماند اولیه، پسماند مورد نظر در تیزاب سلطانی حل شده و غلظت روی و آهن در محلول حاصل شده توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شد. غلظت اسید سولفوریک محلول بصورت متناوب آنالیز شده و در صورت کاهش اسیدیته محلول به دوغاب اسید سولفوریک اضافه شد. برای تعیین غلظت اسید سولفوریک از تیتراژول هیدروکسید سدیم (۰/۱ مولار) و شناساگر متیل زرد استفاده شد. برای تعیین فازهای موجود در پسماند سولفیدی از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. همچنین ساختار پسماند توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید.

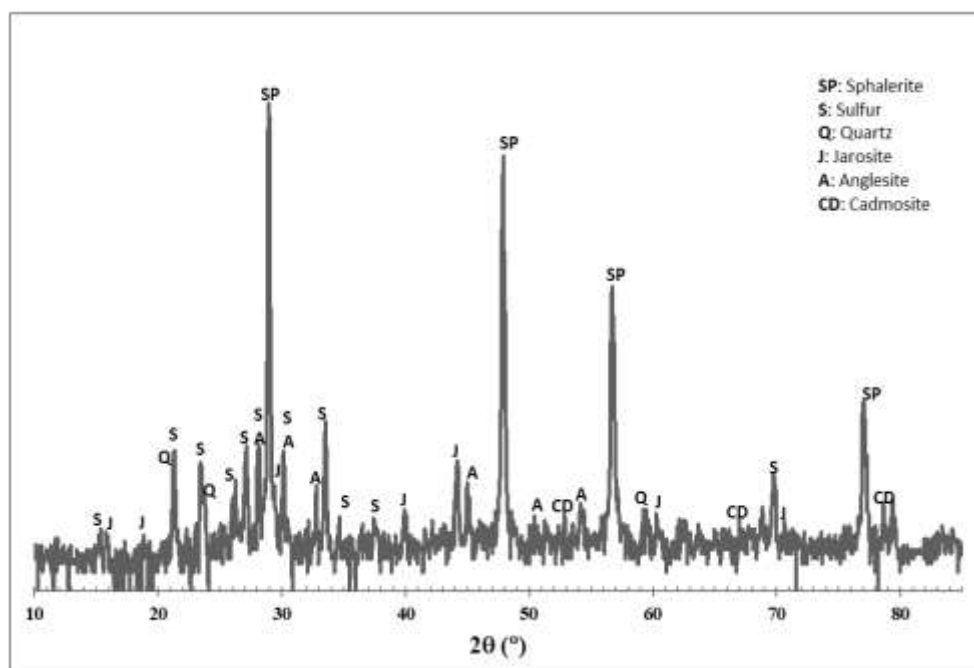
نتایج

شناسایی ساختار پسماند اولیه

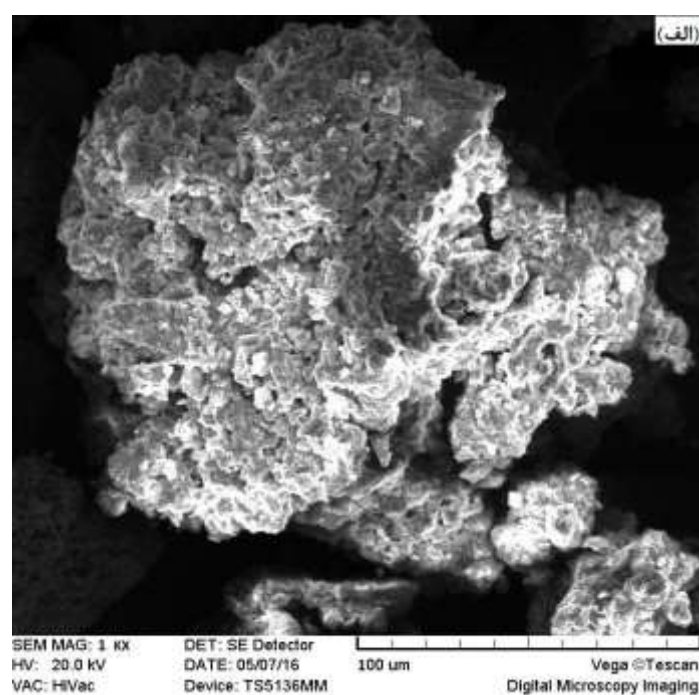
طبیعی است برای انجام آزمایش های لیچینگ بر روی مواد

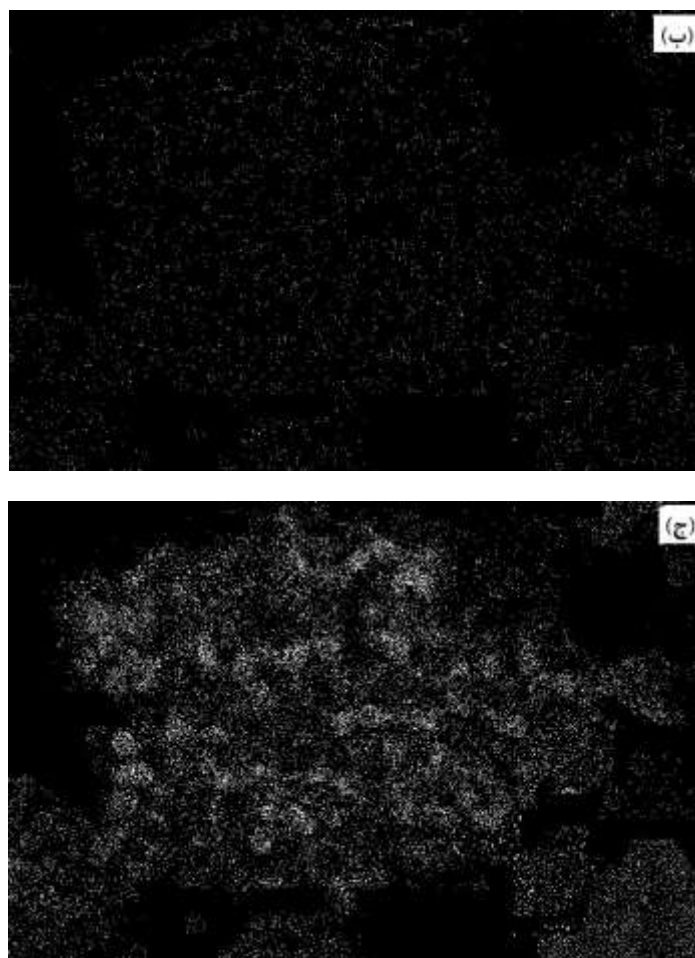
عنصری لجن توسط XRF در جدول (۱) گزارش شده - است که محتوای گوگرد در پسماند نسبت به محتوای گوگرد در کنسانتره اولیه (۱۸٪) افزایش یافته است.

مقایسه شکل (۳-ب) و شکل (۳-ج) به نظر می‌رسد محتوای گوگرد نسبت به روی در سطح بسیار بالاتر است. بنابراین گوگرد به صورت عنصر در سطح حضور داشته و ذرات توسط لایه گوگرد احاطه شده اند. از طرفی آنالیز



شکل ۲ آگو پراش اشعه X برای پسماند اولیه اسفالریت





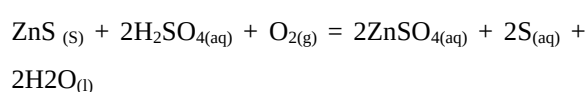
شکل ۳ الف) میکروگراف SEM از پسماند اولیه سولفید روی ب) نقشه توزیع روی در سطح ذرات ج) تصویر توزیع گوگرد در سطح ذرات

جدول ۱ آنالیز عنصری پسماند اولیه سولفید روی

عنصر	روی (%)	گوگرد (%)	سرب (%)	آهن (%)	سلیسیم (%)	کادمیوم (%)	مس (ppm)
محتوا	۳۲/۲	۳۴	۶/۲	۴/۵	۷/۵	۱/۴	۱۲۰

تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر لیچینگ روی

از دیدگاه ترمودینامیکی، اسفالریت در حضور اسید سولفوریک و اکسیژن حل می‌شود. واکنش انحلال برای لیچینگ این کانی و انرژی آزاد گیبس مربوط به آن بصورت رابطه (۱) تعریف می‌شود:

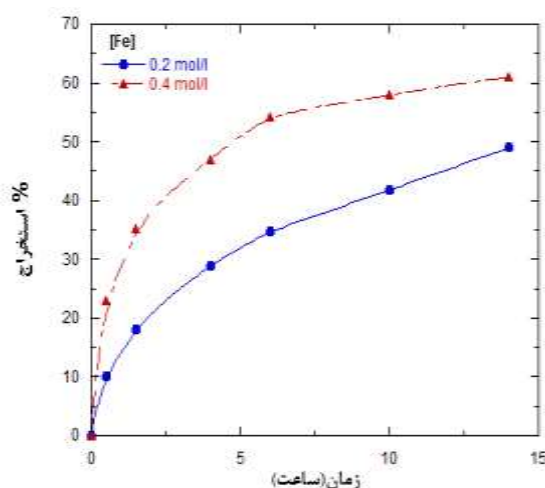


$$\Delta G^0_{298} = 397.97 \text{ KJ/mol}$$

غلظت اسید می‌تواند به عنوان یک متغیر موثر برای انحلال روی مطرح شود. اسید بصورت مستقیم به سطح اسفالریت حمله کرده [11] و یا از طریق افزایش سرعت اکسایش یون فروسولفات (FeSO_4) موجب تغییر سینتیک لیچینگ اسفالریت می‌شود [12]. در این بخش لیچینگ اسفالریت در دو غلظت ۰/۵ و ۱/۵ مول بر لیتر اسید سولفوریک انجام شد. همانطور که از شکل (۴) مشخص است، در ساعت‌های اولیه اسید سولفوریک تأثیری مطلوبی

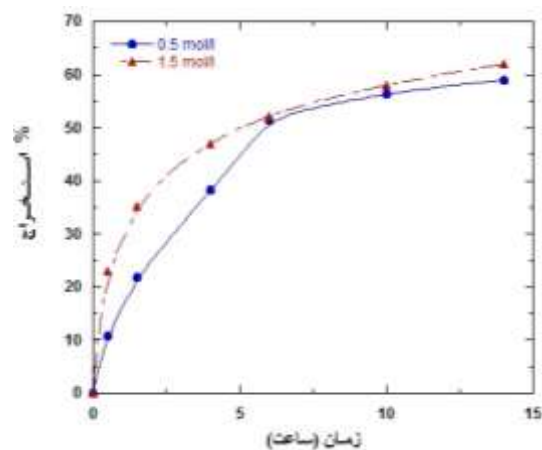
برای اکسایش اسفالریت دارد. معمولاً آهن بصورت دوظرفیتی در محلول‌های سولفات پایدار است اما به علت اکسایش مداوم یون‌های فرو (Fe^{2+}) توسط گاز اکسیژن و تولید یون فریک، غلظت این یون بطور مستقیم با غلظت آهن کل در ارتباط است [۱۳]. بنابراین با افزایش غلظت آهن کل، غلظت یون فریک هم افزایش می‌یابد. بر طبق مدل انحلال نرنست [14]، پروفیل غلظت عامل انحلال (Fe^{3+}) می‌تواند بصورت گسترده بر سرعت انحلال ماده با ارزش تاثیر گذارد. با افزایش عامل انحلال (Fe^{3+}) در محلول و سطح ذره جامد، شیب پروفیل غلظتی از سطح تا مرکز افزایش یافته و در نتیجه شار نفوذی آن بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

در شکل (۵) تاثیر غلظت آهن بر انحلال روی آورده شده است. همانطوری که مشاهده می‌شود، تغییر غلظت آهن می‌تواند سرعت انحلال روی را در محلول تحت تاثیر قرار دهد. البته به نظر می‌رسد پس از ۱۰ ساعت در غلظت ۰/۴ مول بر لیتر آهن، درصد بازیابی روی کاهش یافته است که نشان دهنده افزایش ضخامت لایه گوگردی (خاکستر) بر روی ذرات جامد می‌باشد. اما در غلظت ۰/۲ مول بر لیتر سرعت لیچینگ روی کمتر بوده و با یک سرعت تقریباً یکنواخت روی در محلول سولفات حل شده است.



شکل ۵ درصد استخراج روی با گذشت زمان در ۰/۵ مولار سولفات آهن، بدون حضور سولفات روی و دمای ۸۷ درجه سانتیگراد و غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۴ مولار سولفات آهن

بر انحلال روی دارد. اما پس از مدتی رژیم انحلال در هر دو غلظت به یک حالت همسان می‌رسد.



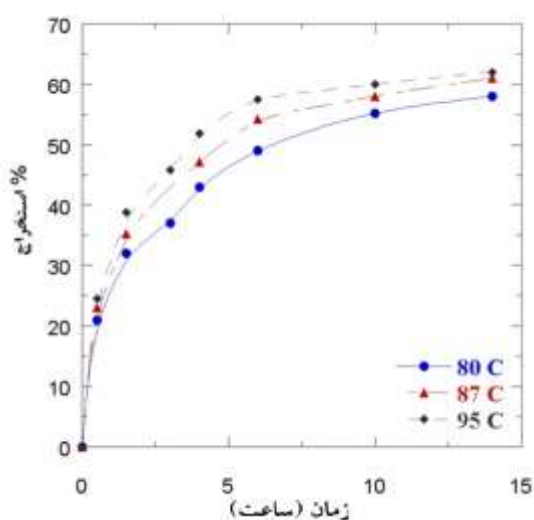
شکل ۴ درصد استخراج روی با گذشت زمان در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک، ۰/۴ مولار سولفات آهن، بدون حضور سولفات روی و دمای ۸۷ درجه سانتیگراد

به نظر می‌رسد در ساعات اولیه، با افزایش غلظت اسید غلظت یون فریک افزایش یافته و از طریق مسیرهای نفوذی موجود بر روی لایه گوگرد به داخل فصل مشترک ذره و لایه مانع نفوذ می‌کند. با انحلال روی، گوگرد آزاد شده و بخشی از آن مسیرهای نفوذی را مسدود می‌نماید و سرعت لیچینگ بطور محسوسی کاهش می‌یابد. البته به علت تلاطم شدید در راکتور حاصل از دمش هوا از کف و چرخش دوغاب در جهت متقابل، نیروی برشی بر ذرات وارد می‌شود. با گذشت زمان و جدا شدن گوگرد از سطح ذرات مسیرهای نفوذی جدیدی ایجاد می‌شود. اما در غلظت پایتتر، حمله عامل انحلال بر روی اسفالریت با سرعت کمتری اتفاق می‌افتد و سرعت انحلال در ساعتهای اولیه پایتتر است. البته خلل و فرج موجود در اسفالریت به علت سرعت پایتتر تولید لایه سولفیدی تا حدی قابلیت نفوذ را دارند و سرعت انحلال روی با گذشت زمان افت کمتری کرده است.

تاثیر غلظت آهن بر لیچینگ

در کنار عوامل مختلفی که برای انحلال روی در لیچینگ مستقیم مطرح شده است، یون فریک بیشترین توانایی را

بازده لیچینگ روی تا ۱۰٪ شده است. تاثیر دما بر لیچینگ سولفید روی از دو دیدگاه قابل بررسی است. از نظر ترمودینامیکی، با افزایش دما انتروپی سیستم افزایش و انرژی آزاد گیبس یافته کاهش و پیشرفت واکنش در جهت رفت مطلوبتر خواهد بود [16]. از سویی دیگر از نقطه نظر سینتیکی با افزایش دما نیروی محرکه واکنش برای غلبه بر انرژی فعال سازی واکنش افزایش یافته و شاخص-های انتقال جرم (مانند ضریب نفوذ) در سیستم افزایش می یابند. شدت افزایش سرعت انحلال با افزایش دما یکی از معیار های مهم برای شناسایی سازوکار سینتیک لیچینگ می باشد.



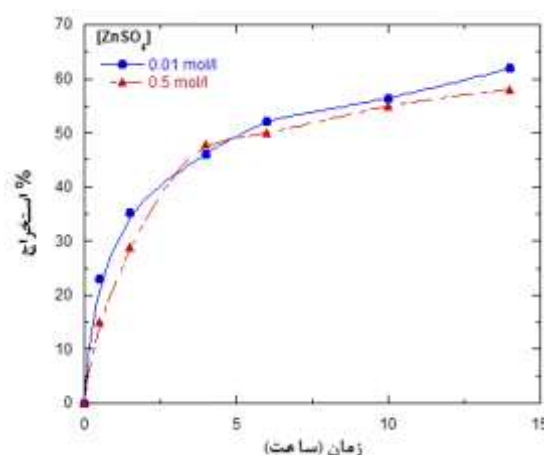
شکل ۷ تاثیر دما بر بازده لیچینگ پسماند سولفید روی در ۰/۵ مولار اسید سولفوریک، ۰/۴ مولار سولفات آهن و بدون حضور سولفات روی

سینتیک لیچینگ پسماند

همانطور که در شکل (۳-الف) نشان داده شده است، ذرات جامد توسط لایه مانع (گوگرد) احاطه شده اند. بنابراین سینتیک لیچینگ روی از پسماند مرحله قبل بر مبنای مدل هسته کوچک شونده و رژیم کنترلی در دو حالت مختلف (کنترل شیمیایی و نفوذ از لایه خاکستر) بررسی شد. نتایج حاصل در شکل (۸) نشان داده شده است. با توجه به ضرایب تشخیص (R^2) حاصله، مدل هسته کوچک شونده با نفوذ از داخل لایه خاکستر به عنوان مدل انحلال تایید شد.

تاثیر غلظت سولفات روی بر انحلال روی

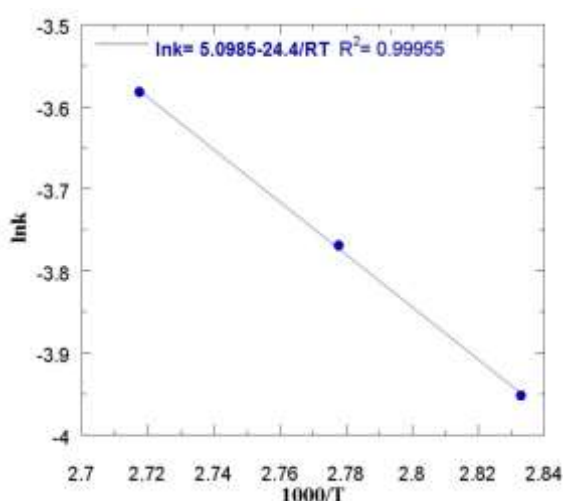
حضور یون سولفات می تواند بصورت واضح بر ترمودینامیک و سینتیک لیچینگ تاثیر گذارد. افزایش غلظت SO_4^{2-} تا حدی توان تشکیل یون فریک را افزایش داده و انحلال روی را تسهیل می کند [15]. البته بر طبق اصل لوشاتلیه، افزایش غلظت یون روی در محلول موجب کاهش سرعت انجام واکنش انحلال اسفالریت در جهت رفت می شود [10]. در این قسمت لیچینگ روی در ۰/۰۱ و ۰/۵ مول بر لیتر سولفات روی بررسی کرده و نتایج آن در شکل (۶) گزارش شده است. همانطور که دیده می شود، افزایش غلظت سولفات روی تاثیر محسوسی بر سرعت انحلال ندارد. البته باید توجه داشت کنترل غلظت یون سولفات در این فرآیند اهمیت ویژه ای دارد و با افزایش قابل توجه غلظت این یون (۱/۵ مولار) در محلول درصد بازیابی روی کاهش می یابد [6].



شکل ۶ تاثیر غلظت سولفات روی اولیه در محلول بر انحلال روی در ۱ مولار اسید سولفوریک، ۰/۴ مولار سولفات آهن و دمای ۸۷ درجه سانتیگراد

تاثیر دما بر لیچینگ پسماند

دما از دیگر متغیرهای مهم است که می تواند لیچینگ پسماند سولفیدی را تحت تاثیر قرار دهد. در این قسمت لیچینگ پسماند در سه دمای ۸۰، ۸۷ و ۹۵ درجه سانتیگراد انجام شد. نتایج در شکل (۷) ارائه شده است. افزایش دما از ۸۰ درجه سانتیگراد تا ۹۵ درجه سانتیگراد، موجب افزایش



شکل ۱۰ نمودار آرنیوس برای لیچینگ پسماند سولفیدی

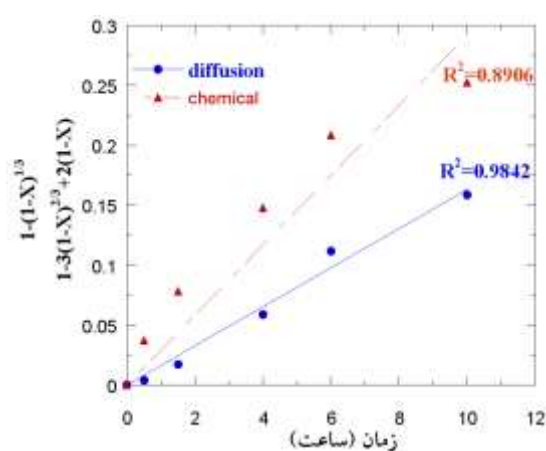
نتیجه گیری

در پژوهش حاضر تاثیر عوامل مختلف بر لیچینگ روی از پسماند سولفیدی در مقیاس نیمه صنعتی بررسی شده است. بر اساس نتایج حاصل شده، می توان مقدار قابل توجهی روی را از پسماند سولفیدی استخراج نمود. غلظت اسید سولفوریک و آهن تاثیر مثبتی بر انحلال روی دارد. چنان که با افزایش غلظت آهن سینتیک انحلال و درصد استخراج روی افزایش قابل توجهی داشتند. اما با افزایش غلظت یون سولفات درصد استخراج روی تغییر خاصی نداشت که به نظر می رسد به دلیل تاثیر ترمودینامیکی آن بر طبق اصل لوشاتلیه در طی واکنش باشد. همچنین دما تاثیر مطلوبی بر افزایش سرعت لیچینگ دارد. سینتیک واکنش توسط نفوذ از داخل لایه خاکستر کنترل می شود و با افزایش دما ضریب نفوذ عامل انحلال و یون روی در لایه خاکستر افزایش یافته است. انرژی فعال سازی ظاهری برای لیچینگ پسماند سولفیدی ۲۴/۴۲ کیلوژول بر مول محاسبه شد.

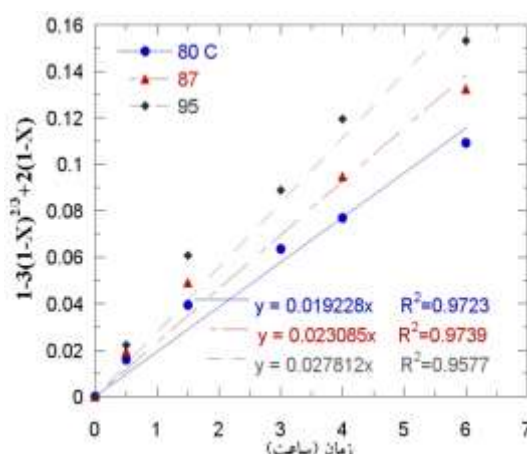
تشکر و قدردانی

نویسندگان از شرکت خالص سازان روی زنجان به علت حمایت های مالی و تکنیکی پژوهش حاضر تشکر و قدردانی می نمایند.

تاثیر دما بر سرعت لیچینگ، بر طبق مدل هسته کوچک شونده با کنترل لایه محصول در دمای ۸۰، ۸۷ و ۹۵ تحت بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل شده در شکل (۹) ارائه شده است. با افزایش دما سرعت فرآیند افزایش یافت و ثابت سرعت در سه دمای فوق به ترتیب ۰/۲۳۰، ۰/۱۹۲ و ۰/۲۷۸ محاسبه شد. همچنین برای محاسبه انرژی فعال سازی لیچینگ پسماند سولفید معادله آرنیوس رسم شده و نتایج آن در شکل (۱۰) ارائه شد. انرژی فعال سازی ظاهری این فرآیند ۲۴/۴۲ کیلوژول بر مول محاسبه شد.



شکل ۸ بررسی سینتیک لیچینگ پسماند در ۰/۵ مولار اسید سولفوریک، ۰/۴ مولار سولفات آهن، بدون حضور سولفات روی و دمای ۹۵ درجه سانتیگراد در دو رژیم کنترل شیمیایی و نفوذ از لایه محصول



شکل ۹ سینتیک لیچینگ پسماند در دماهای ۸۰، ۸۷ و ۸۰ سانتیگراد در ۰/۵ مولار اسید سولفوریک، ۰/۴ مولار سولفات آهن، بدون حضور سولفات روی

مراجع

1. Gupta, C.K., and Mukherjee, T. K., "Hydrometallurgy in Extraction Processes", Vol. 1, CRC Press, New Delhi, (1990).
2. Dreisinger, D. B., and Peters E., "The oxidation of ferrous sulphate by molecular oxygen under zinc pressure-leach conditions", *Hydrometallurgy*, Vol. 22, No.1-2, pp. 101-119, (1989).
3. Xie, K. Q., Yang, X. W., Wang, J. K., Yan, J. F. and Shen Q. F., "Kinetic study on pressure leaching of high iron sphalerite concentrate", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, No.1, pp. 187-194, (2007).
4. Kaskiala, T., "Determination of mass transfer between gas and liquid in atmospheric leaching of sulphidic zinc concentrates", *Minerals engineering*, Vol. 18, No.12, pp. 1200-1207, (2005).
5. Halfyard, J. E. and Hawboldt, V., "Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: A review", *Hydrometallurgy*, Vol 109, No.1, pp. 80-89, (2011).
6. Haakana, T. B., Saxén, L., Lehtinen, V, Takala, V., Lahtinen, K., Svens, K., Ruonala, M. and Gongming, X., "Outotec direct leaching application in China", *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 108, No.1, pp. 245-251, (2008).
7. D'Odorico, C.A., "Experiences with zinc pressure leaching of 100% red dog zinc concentrate at Teck Cominco's trail operations", *Pressure Hydrometallurgy Conference.*, Alberta, Canada, pp. 142-156, (2004).
8. Chalkley, M.E., Collins, M.J. and Ozberk, E., "The behaviour of sulphur in the Sheritt Zinc Pressure Leach Process", *International Symposium World Zinc*, Hobart, (1993).
9. Olper, M., Maccagni, M. and Silvano, C. "Process for the Recovery of Elemental Sulphur from Residues Produced in Hydrometallurgical Processes", *European Patent Appl.* EP 1 860 065 A1, (2007).
10. Li, H., "Separation of elemental sulfur from zinc concentrate direct leaching residue by vacuum distillation," *Separation and Purification Technology*, Vol. 138, No.1, pp. 41-46, (2014).
11. Crundwell, F. K., "The dissolution and leaching of minerals: mechanisms, myths and misunderstandings", *Hydrometallurgy*, Vol. 139, No.1, pp. 132-148, (2013).
12. Sadeghi, N., Moghaddam, J., ILKHCHI, M. O., "Kinetics of zinc sulfide concentrate direct leaching in pilot plant scale and development of semi-empirical model". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.27, No.10, 2272-2281, (2017).
۱۳. صادقی، ن.، مقدم، ج. و اجاقی ایلخچی، م.، "نحوه تشکیل یون آهن فریک (FeIII) در راکتورستونی برای لیچینگ کنسانتره سولفیدی روی"، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گران ایران، تهران، (۱۳۹۴).
14. Jackson, E., "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", Ellis Horwood, New York, (1986).
15. Sadeghi, N., Moghaddam, J., & Ilkhchi, M. O., "Determination of effective parameters in pilot plant scale direct leaching of a zinc sulfide concentrate". *Physicochem. Probl. Miner. Process*, Vol. 53, No.1, pp. 601-616, (2017).

16. Begar, A., & Djeghlal, M., "Study of the reaction of dissolution of sphalerite in the absence of oxygen". *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, Vol.56, No.5, pp. 493-499, (2015).

بررسی خواص سایشی پوشش‌های کامپوزیتی MoS₂/Ni ایجاد شده روی فولاد به روش کندوپاش مغناطیسی*

مقاله علمی - پژوهشی

مهدی اکبرزاده مقدم^(۱) مرتضی زندرحیمی^(۲) احسان مرادپور تاری^(۳)

چکیده

در این پژوهش پوشش‌های MoS₂/Ni به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم، روی فولاد اعمال شد. نسبت MoS₂/Ni در پوشش‌ها با استفاده از پراکنش ماده هدف‌هایی با نسبت‌های متفاوتی از نیکل کنترل گردید. پوشش‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و آزمون‌های نانو فرورونده و نانو خراشنده مشخصه‌یابی شدند. رفتار سایشی پوشش با استفاده از آزمون پین روی دیسک در دمای محیط ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که ضخامت و سختی پوشش‌ها به ترتیب ۴-۶ μm و ۸۵۰-۱۳۰۰ HV بود. میزان کریستالی ساختار با افزایش میزان نیکل کاهش می‌یابد. حضور نیکل در پوشش MoS_x باعث بهبود چسبندگی و افزایش سختی پوشش می‌گردد. مقدار مناسب افزودن نیکل به MoS_x برای ایجاد بهترین خواص سایشی پوشش (کمترین مقادیر ضریب اصطکاک و نرخ سایش) ۱۴ درصد اتمی تعیین گردید. سایش ورقه‌ای و تریبوشیمی به عنوان مهم‌ترین مکانیزم‌های حاکم در سایش پوشش تعیین شد.

واژه‌های کلیدی سولفید مولیبدن، روانکار جامد، رسوب فیزیکی بخار، رفتار سایشی، ضریب اصطکاک.

Investigation of the Tribological Properties of MoS₂/Ni Composite Coatings Produced by Magnetron Sputtering

M. Akbarzadeh

M. Zandrahimi

E. Moradpour

Abstract

In this study Ni-MoS₂ composite coatings were deposited onto steel substrates by direct-current magnetron sputtering. The MoS₂/Ni ratio in the coatings was controlled by sputtering the composite targets. The coatings were characterized X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), and nano-indentation and nano-scratch testes. The tribological behavior of the coatings were investigated using the pin-on-disc test at room temperature. The results showed that the thickness, and the hardness of the coatings were 4-6 μm and 850-1300 HV, respectively. The degree of crystallization of the composite coatings increased with increasing Nickel contents. The incorporation of Nickel to MoS₂ coatings resulted in a considerable improvement of coating adhesion and hardness. The optimum doping level for Ni-MoS_x coatings to show the best tribological properties, (the lowest friction coefficient and wear rate) was 14 atomic percent. The main wear mechanism of coating were delamination and tribochemical.

Key Words Molybdenum disulfide, Solid lubricant, Physical vapor deposition. Wear behavior, Friction coefficient.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۳/۹۷ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۵/۹۷ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول: فارغ التحصیل دکتری، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

(۲) استاد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

(۳) دفتر طراحی شهید طالب مهر، تهران، ایران

مقدمه

دی سولفید مولیبدن (MoS_2) یکی از رایج‌ترین روانکارهای جامد می‌باشد. ویژگی‌های روانکاری ذاتی این پوشش، مربوط به فضای گسترده و نیروی ضعیف واندروالسی پیوندی بین لایه‌های S-Mo-S و بار مثبت خالصی است که روی سطح آن قرار دارد که سبب گسترش دافعه الکترواستاتیکی می‌شود [1]. با پیشرفت روش‌های پوشش‌دهی و توانایی اعمال این ماده بر روی سطوح، این ماده جایگزین بسیار مناسبی با روانکارهای مایع، مخصوصاً در شرایط خاص از جمله روانکاری محیط‌های خلأ شده است. امروزه به‌منظور رسوب‌دهی پوشش MoS_2 از روش کندوپاش، به‌دلیل سرعت بالای رسوب‌گذاری و یکنواختی آن، استفاده بیشتری می‌شود. با توجه به عدم توانایی این روش در ایجاد پوشش MoS_2 در نسبت‌های استوکیومتری دقیق و نیز وجود عوامل زیاد در کنترل فرایند، ایجاد پوشش MoS_2 نیازمند دقت، تجربه و مهارت بالایی است [2].

باوجود کاهش شدید ضریب اصطکاک، مقاومت سایشی پوشش MoS_2 به علت سختی کم و میل شدید به جذب رطوبت و ترکیب با اکسیژن، اندک است. همچنین به علت وجود نیروهای پیوندی ضعیف واندروالسی بین لایه‌های گوگرد، این لایه‌ها در حین سایش، روی یکدیگر لغزیده و استحکام پیوندی آن‌ها مدام ضعیف‌تر شده که این موضوع موجب جدا شدن و حذف تدریجی این لایه‌ها در مسافت‌های بالاتر لغزش، می‌شود. همچنین این لایه‌ها در حین لغزش و یا اعمال نیروهای متناوب تکراری در سطح، به‌طور مداوم شکسته می‌شوند. علاوه بر کاهش تدریجی ضخامت لایه، به علت شکسته شدن و تخریب لایه‌ها، فاز اکسیدی غیر چسبنده MoO_3 تولید شده و ذرات سایشی زیادی در بین سطوح ایجاد می‌شوند. وجود ذرات سایشی سخت باعث درگیری و قفل شدن سطوح در یکدیگر و افزایش میزان سایش می‌گردد؛ بنابراین ضریب اصطکاک در مسافت‌های بالاتر سایش، افزایش شدیدی می‌یابد. این موضوع باعث شده کاربرد پوشش MoS_2 در شرایط حاد سایشی و در هوای مرطوب محدود گردد [3,4].

با توجه به شرایط کاری محدود، MoS_2 به‌تنهایی نمی‌تواند نیازهای صنعتی امروز را برآورده سازد. به‌منظور افزایش مقاومت سایشی در محیط مرطوب و نیز بهبود خواص مکانیکی پوشش MoS_2 ، تاکنون تحقیقات زیادی صورت گرفته است. امروزه از روش‌های اصلاح ریزساختار و هم‌رسوبی MoS_2 با عناصر و یا سایر ترکیبات به‌منظور بهبود و ارتقاء خواص پوشش MoS_2 مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش اصلاح ریزساختار با کنترل متغیرهای پوشش-دهی و افزودن عناصر با ایجاد ترکیب انحلالی، کامپوزیتی و یا ایجاد پوشش‌های چندلایه صورت می‌گیرد. اخیراً محققین توسط روش‌های مختلف، پوشش‌های کامپوزیتی حاوی MoS_2 و سایر عناصر و یا ترکیبات با کیفیتی بالا و دارای خواصی منحصر به فرد ایجاد نموده‌اند؛ به‌طوری‌که استفاده از این پوشش‌ها روزبه‌روز در حال افزایش است [3]. گزارش شده است که افزودن عناصر انتقالی [2] Ti، [5] Cr، [6] V، [7] Mn، [8] Cu و... به MoS_2 باعث بهبود خواص مکانیکی و افزایش مقاومت سایشی پوشش در محیط مرطوب می‌گردد. رفتار سایشی در محیط مرطوب، به علت افزایش تراکم و مقاومت بالاتر شبکه در برابر نفوذ اکسیژن بهبود می‌یابد [9]. با توجه به اهمیت و ضرورت ایجاد پوشش روان‌کار کامپوزیتی MoS_2 و نیاز فراوان و کاربرد روزافزون آن، بررسی و توسعه این پوشش‌ها و روش‌های ایجاد آن و شناخت محدودیت‌های هر کدام و نیز روش‌های بهبود کیفیت و ارتقاء خواص MoS_2 ، بیش‌ازپیش احساس می‌شود. در این پژوهش، پوشش‌های کامپوزیتی $\text{MoS}_2\text{-Ni}$ توسط فرآیند پراکنش مگنترونی جریان مستقیم روی زیرلایه فولادی اعمال شد و خواص پوشش و رفتار تریبولوژی آن مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

مواد و روش پژوهش

از فولاد AISI 1045 قطعاتی به ابعاد $10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ و $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ تهیه شد. پوشش MoS_2 به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم توسط دستگاهی با سه کاتد زاویه‌دار به مدل DST3-S در آزمایشگاه لایه‌های نازک

سه بعدی حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM). مدل Nano Scope II, Digital Instrument استفاده شد.

به منظور ارزیابی مقاومت سایشی و تعیین میزان ضریب اصطکاک پوشش، از روش آزمون سایش لغزشی پین روی دیسک (مطابق استاندارد ASTM G99-95) استفاده شد. این دستگاه قابلیت تعیین و ثبت ضریب اصطکاک به صورت لحظه‌ای و ارائه نتایج به صورت نمودارهای «ضریب اصطکاک برحسب مسافت لغزش» و «نیرو اصطکاک برحسب زمان» را دارد. بدین منظور از پین‌هایی به جنس فولاد بلبرینگ ۵۲۱۰۰ با سختی حدود ۶۴ راکول سی (۸۰۰ ویکرز)، ارتفاع ۵۰ میلی‌متر و شعاع عرقچین ۵ میلی‌متر و زبری سطح $0.1 \mu m$ استفاده شد. آزمون سایش لغزشی پین روی دیسک تحت بارهای اعمالی ۵N در سرعت ۰/۰۵ متر بر ثانیه و در شرایط خشک در رطوبت هوای $25 \pm 5^\circ C$ درصد و دمای $26 \pm 2^\circ C$ انجام گرفت. به منظور بررسی و مطالعه مطالعه سطح سایش یافته از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل WEGA/TESCAN استفاده شد. سطوح در ولتاژ ۲۰ kV به کمک تصاویر الکترون‌های ثانویه (SE) و الکترون‌های برگشتی (BSE) مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

در شکل (۱)، تصویر SEM از مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی MoS_x آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بین زیرلایه و پوشش هیچ‌گونه جدایشی دیده نمی‌شود و پوشش منسجم، یکنواخت، پیوسته و عاری از تخلخل و حفره می‌باشد. ضخامت پوشش حدود $1 \mu m$ است.

در جدول (۲) نتایج حاصل از آنالیز EDX از سطوح پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/Ni ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد وزنی عناصر افزودنی در ماده هدف و پوشش متفاوت است. نسبت اتمی گوگرد به مولیبدن در پوشش MoS_x خالص، ۱/۱۲۵ می‌باشد که کمتر از نسبت استوکیومتری (۲) پوشش است. یون‌های آرگونی که به

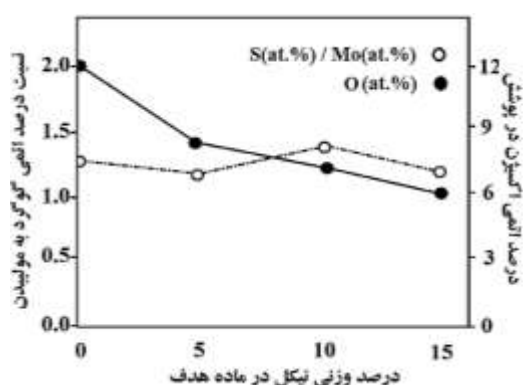
پژوهشکده لیزر و پلاسما (دانشگاه شهید بهشتی) صورت گرفت. در این دستگاه ماده هدف به شکل یک دیسک صاف با قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۴۰ میلی‌متر استفاده می‌شود. جهت ساخت هدف، ابتدا پودرهای MoS_2 به صورت خالص و نیز ترکیب آن با نیکل در مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی تهیه شد سپس به صورت دیسک با ابعاد ذکر شده در فشار تک‌محوری ۲ MPa پرس گردید. سپس در کوره‌ی با اتمسفر کنترل‌شده آرگون (خلوص ۹۹/۹ درصد)، در دمای $850^\circ C$ به مدت ۱ ساعت تف‌جوش شد و برای جلوگیری از اکسید شدن مجدد، ماده هدف در کوره خنک گردید. به منظور افزایش کیفیت پوشش و چسبندگی بالاتر آن به سطح زیرلایه قبل از اعمال پوشش دهی باید آلودگی‌ها از سطح زیرلایه و نیز سطح پوشش زدوده شود. بدین منظور، سطوح زیرلایه و ماده هدف، قبل از فرایند پوشش‌دهی درون دستگاه کندوپاش تحت بمباران یون‌های پرانرژی آرگون به مدت یک ساعت قرار می‌گیرند. در جدول (۱) شرایط لایه نشانی پوشش ارائه شده است.

جدول ۱ شرایط لایه نشانی پوشش

پارامتر	لایه نشانی
فشار (mbar)	۰/۰۲
جریان (mA)	۱۵۰
ولتاژ (V)	۵۵۷
ولتاژ بایاس (V)	-۵۰

جهت تشخیص فازهای موجود در پوشش با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس مدل نوع Philips با تابش Cu $K\alpha$ ($\lambda=1/54 \text{ \AA}$) تحت ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA و به مدت زمان ۶۰ دقیقه صورت گرفت. از نرم افزار X'pert HighScore Plus software برای تحلیل و آنالیز نتایج XRD استفاده شد. جهت انجام آزمون نانو خراش از دستگاه نانو فرورونده مدل Coppact platform NHT ساخت شرکت CSM و از نرم‌افزار Hysitron TriboScope ویرایش (۳,۵,۴,۴) برای تحلیل داده‌ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی دقیق‌تر منطقه خراش، از تصاویر

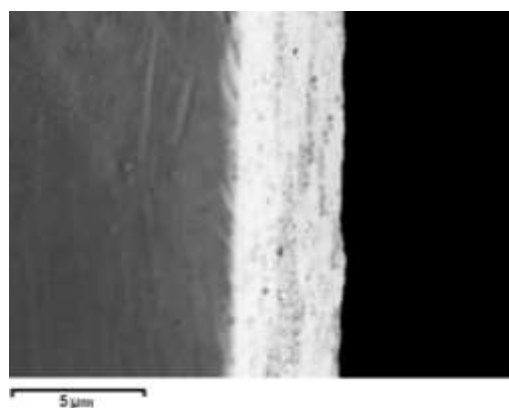
پوشش‌های MoS_x حاصل از روش کندوپاش که نسبت استوکیومتری آن از حالت ایدئال کمتر است، تأثیر بسیار مخربی بر روان کاری پوشش دارد [11]. علاوه بر این با افزایش مقدار نیکل در پوشش به علت افزایش تراکم پوشش و امکان ایجاد پیوند گوگرد با عناصر افزودنی، گوگرد در برابر برخورد یون‌های بمباران کننده آرگون، مقاومت بیشتری نموده و بنابراین نسبت گوگرد به مولیبدن در پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/Ni افزایش می‌یابد [12].



شکل ۲ اثر نیکل بر تغییرات نسبت استوکیومتری گوگرد به مولیبدن و مقدار اکسیژن در پوشش

طیف XRD هر یک از پوشش‌ها در شکل (۳) آورده شده است. به علت ضخامت کم این پوشش‌ها ($< 6\mu\text{m}$)، پیک‌های شدیدی از زیرلایه در تمامی الگوهای XRD پوشش‌ها ظاهر شده است. با توجه به الگوی XRD پوشش MoS_x رشد پوشش در هر دو جهت $[100]$ و $[002]$ به صورت رندوم صورت گرفته است. کمترین مقدار ضریب اصطکاک پوشش MoS_2 زمانی حاصل خواهد شد که صفحه (002) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد؛ با اعمال تنش برشی اندک این صفحات به راحتی روی یکدیگر لغزیده و ضریب اصطکاک پوشش کاهش شدیدی می‌یابد (≈ 0.02)؛ اما در صورتی که پوشش، دارای رشد ترجیحی در جهت $[002]$ باشد (صفحه (002) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد)، صفحات لغزش آسان این ترکیب، عمود بر سطح قرار گرفته و ضریب اصطکاک در این پوشش‌ها به بالاترین مقدار خود

سمت سطح زیرلایه (کاتد) در حین رسوب‌دهی شتاب می‌گیرند، پس از برخورد به سطح باعث حذف تعدادی از اتم‌های رسوبی از سطح می‌شوند که در این میان گوگرد به علت داشتن انرژی پیوندی کمتر و جرم اتمی پایین‌تر نسبت به مولیبدن، از سطح پوشش بیشتر حذف می‌شود [10].



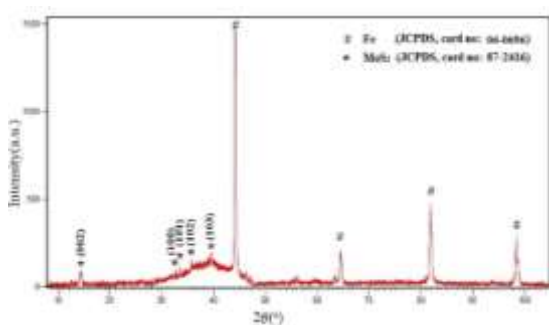
شکل ۱ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش MoS_x حاوی ۹ درصد اتمی نیکل

جدول ۲ نتایج حاصل از آنالیز EDX از سطوح پوشش‌های کامپوزیتی

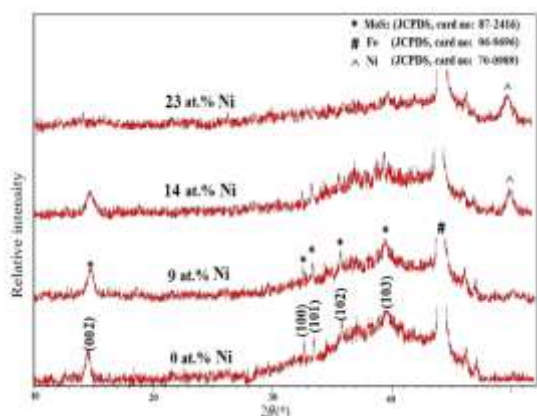
MoS_x/Ni

ترکیب ماده هدف (درصد وزنی)		ترکیب پوشش (درصد اتمی)				
		Ni	Mo	S	Fe	O
MoS_2		۰	۲۳	۲۸	۳۷	۱۲
$\text{MoS}_2 + \text{Ni}$	Ni: ٪۵	۹	۲۰	۲۵	۳۸	۸
	Ni: ٪۱۰	۱۴	۱۸	۲۸	۳۴	۷
	Ni: ٪۱۵	۲۳	۱۸	۲۳	۳۰	۶

مقادیر نسبت استوکیومتری و مقدار اکسیژن در پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/Ni در شکل (۲) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نیکل مقدار اکسیژن در پوشش کاهش می‌یابد. اکسیژن موجود در فضای پلازما حین رسوب‌دهی پوشش به راحتی درون ساختار هگزاگونال MoS_2 نفوذ نموده و جایگزین مکان‌های گوگرد ناقص می‌شود. نیکل در پوشش MoS_x به صورت یک سد در برابر نفوذ اکسیژن عمل می‌نماید؛ بنابراین با افزایش نیکل مقدار اکسیژن در پوشش کاهش می‌یابد. حضور اکسیژن در



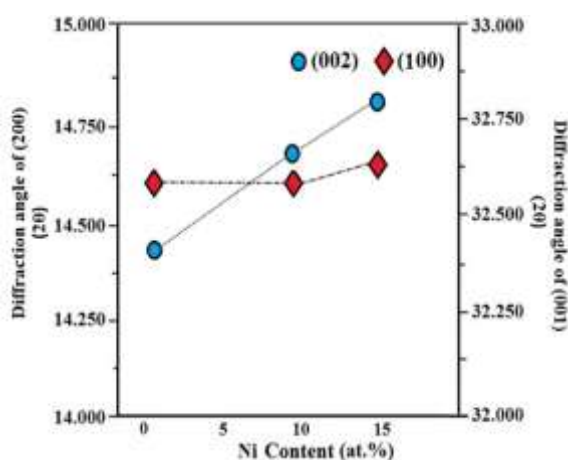
شکل ۳ الگوی XRD پوشش MoS₂.



شکل ۴ الگوی XRD پوشش‌های کامپوزیتی MoS₂/Ni

جدول ۲ نسبت مقادیر ضریب بافت نسبی صفحات T_(۰۰۲)/T_(۱۰۰) پوشش‌های MoS₂/Ni

نمونه	MoS ₂	۹٪Ni MoS ₂ -	۱۴٪Ni MoS ₂ -	۲۳٪Ni MoS ₂ -
T _(۰۰۲) /T _(۱۰۰)	۰/۵۰	۰/۷۵	۰/۷۸	-



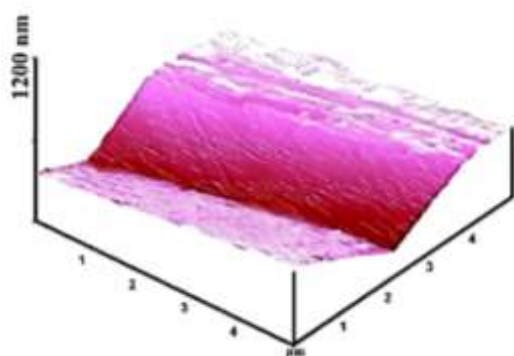
شکل ۵ زاویه تفرق صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) پوشش‌های MoS₂/Ni

می‌رسد (۰/۴) [13].

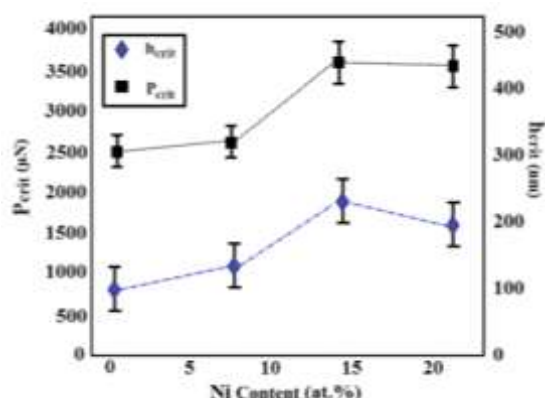
با توجه به ظهور پراش صفحات پوشش MoS₂ در زوایای ۲θ کمتر از ۵۰ درجه، به منظور بررسی بهتر و دقیق‌تر، الگوهای XRD پوشش‌های کامپوزیتی MoS₂/Ni تنها در زوایای مابین ۱۰ الی ۵۰ درجه نشان داده شده است (شکل ۴). همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش نیکل، میزان تفرق صفحات کاهش یافته به‌طوری‌که حضور نیکل به مقدار ۲۳ درصد اتمی در ساختار باعث حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS₂ در الگوی XRD شده است. این موضوع بیانگر ایجاد اعوجاج شدید در شبکه در اثر افزودن نیکل و تبدیل ساختار کریستالی به آمورف است. مقادیر نسبت ضریب بافت صفحه (۰۰۲) به ضریب بافت (۱۰۰) در جدول (۲) آورده شده است. محاسبه نسبت ذکرشده در پوشش کامپوزیتی حاوی ۲۳ درصد اتمی به علت حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS₂ مقدور نیست. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار نسبت ذکر شده با افزایش نیکل در ساختار، افزایش می‌یابد.

در شکل (۵) تغییرات زاویه تفرق صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) در پوشش‌های MoS₂/Ni آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نیکل، زاویه تفرق مربوط به صفحه (۰۰۲) به سمت مقادیر بیشتر جابه‌جا شده درحالی‌که زاویه تفرق مربوط به صفحات (۱۰۰) تقریباً ثابت است. به علت فضای زیاد میان صفحات گوگرد (۳/۰۸Å) و وجود پیوند ضعیف واندروالسی بین این صفحات، امکان قرارگیری اتم‌های افزودنی در بین صفحات گوگرد بیش از مکان‌های دیگر است. با توجه به اینکه قطر اتم‌های افزودنی کمتر از فضای خالی مابین صفحات گوگرد است؛ بنابراین افزودن این اتم‌ها در مقادیر کم اعوجاج قابل توجهی را در ساختار شبکه ایجاد نمی‌کنند؛ اما با افزایش مقدار این عناصر در ساختار و انحلال بیشتر آن‌ها، اعوجاج ایجاد شده در ساختار MoS₂ باعث فشرده شدن صفحات (۰۰۲) روی یکدیگر و کاهش فاصله آن‌ها می‌گردد، بنابراین زاویه تفرق صفحه (۰۰۲) به سمت مقادیر بیشتر جابه‌جا می‌شود [14].

که بیشینه عمق منطقه خراش کمتر از ضخامت پوشش است مقادیر نیروی بحرانی (P_{crit}) و عمق بحرانی (h_{crit}) حاصل از این آزمون بیانگر استحکام پیوستگی پوشش می‌باشند. نتایج حاصل از آزمون نانو خراش در مقادیر مختلف عناصر افزوده شده به پوشش‌های MoS_x/Ni در شکل (۸) ارائه شده است. پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x (در محدوده میزان عناصر افزوده شده) نسبت به پوشش خالص MoS_x دارای مقدار نیروی بحرانی و عمق بحرانی بالاتری می‌باشند. با توجه به اینکه بار بحرانی، حداکثر نیروی اعمال شده از فرورونده به سطح پوشش قبل از گسیختگی و یا کنده شدن آن است؛ مقدار بار بحرانی وابستگی زیادی به میزان سختی، استحکام و نیز تراکم و فشردگی پوشش ایجاد شده دارد [15,17,18]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (شکل ۶) و نتایج حاصل از آزمون نانو خراش (شکل ۸) وجود دارد.

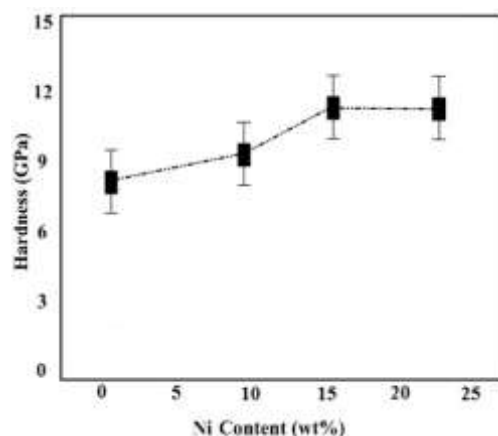


شکل ۷ تصاویر سه‌بعدی AFM از منطقه خراش پوشش MoS_x/Ni.



شکل ۸ مقادیر بار بحرانی و جابه‌جایی بحرانی پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/Ni حاصل از آزمون نانو خراش افزایشی

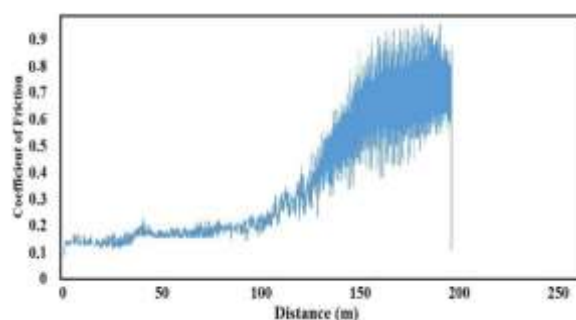
در شکل (۶) نتایج حاصل از منحنی‌های آزمون نانو فرونده در هر یک از پوشش‌ها ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزودن نیکل تا مقدار ۱۴ درصد اتمی منجر به افزایش سختی پوشش می‌شود. مقدار سختی پوشش به میزان سختی شروع حرکت نابه‌جایی‌ها در ساختار کریستالی وابسته است. نابه‌جایی‌ها، باعث به وجود آمدن محیط‌های تنش درون ماده می‌شوند. هنگامی که اتم‌های محلول و حلال ساختار تشکیل می‌دهند، محیط‌های تنش موضعی به‌گونه‌ای که با این نابه‌جایی‌ها برخورد داشته و حرکت آن‌ها را مختل کنند، ایجاد می‌شوند. به این ترتیب مقاومت ماده در برابر تغییر فرم پلاستیک افزایش می‌یابد (سختی یکی از معیارهای مقاومت مواد جامد در برابر تغییر شکل پلاستیک است). هنگامی که اتم‌های محلول و حلال از نظر اندازه متفاوت باشند؛ محیط‌های تنش موضعی تشکیل شده که می‌توانند نابه‌جایی‌ها را در اطراف خود جذب یا دفع تا زمانی که عناصر افزودنی در ساختار با مکانیزم محلول جامد در ساختار حضور داشته باشند افزایش این عناصر باعث افزایش سختی می‌گردد؛ به‌طوری‌که در حالت اشباع بالاترین مقدار سختی حاصل می‌شود؛ اما بعد از حالت اشباع فازهای مستقل دیگری حاوی آن عنصر در پوشش ایجاد شده که بسته به میزان سختی آن فاز، سختی پوشش می‌تواند افزایش یا کاهش یابد [15,16].



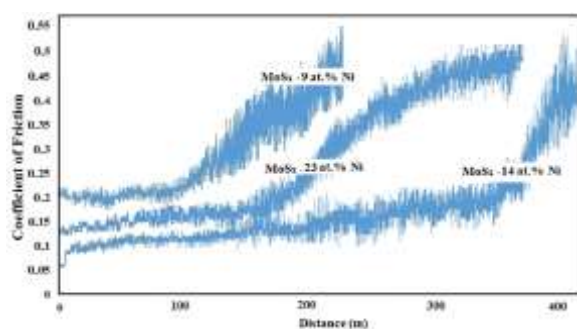
شکل ۶ مقادیر سختی پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/Ni

تصویر سه‌بعدی AFM از منطقه خراش پوشش کامپوزیتی (MoS_x) در شکل (۷) ارائه شده است. از آنجایی

پوشش، تماس پین ساینده با سطح زیرلایه و ایجاد شرایط پایدار است [17,19]. بر اساس نمودار ضریب اصطکاک برحسب مسافت لغزشی (شکل ۸) مقادیر حد پایداری و ضریب اصطکاک پوشش‌های MoS_x/Ni محاسبه و در شکل (۱۱) ارائه شده است. روند تغییرات ضریب اصطکاک و حد پایداری پوشش‌ها با تغییر میزان نیکل متفاوت است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کمترین مقدار ضریب اصطکاک (≈ 0.15) و بالاترین عمر سایشی (≈ 4000 سیکل) در پوشش‌های کامپوزیتی حاوی نیکل در مقدار ۱۴ درصد اتمی حاصل شده است. مقدار حد پایداری پوشش وابسته به میزان اصطکاک، سختی، استحکام چسبندگی و ضریب اصطکاک پوشش است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (شکل ۶) و نتایج حاصل از آزمون نانو خراش (شکل ۸) وجود دارد.



(الف)

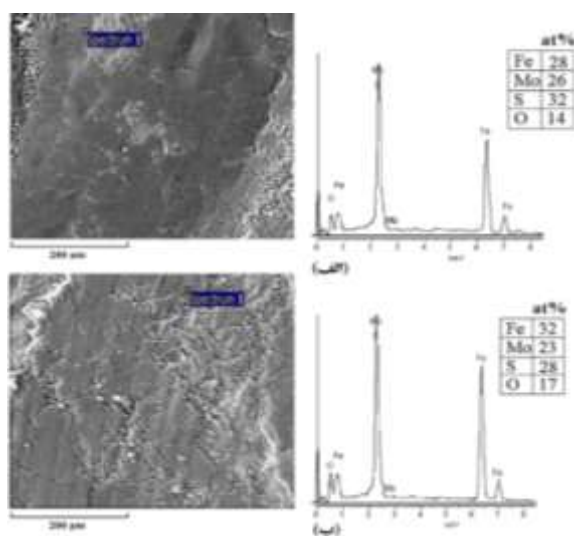


(ب)

شکل ۹ منحنی تغییرات ضریب اصطکاک در مسافت‌های سایشی مربوط به (الف) پوشش MoS_x ، (ب) پوشش‌های MoS_x/Ni .

در شکل (۹) منحنی تغییرات ضریب اصطکاک در مسافت‌های سایشی هر یک از پوشش‌ها آورده شده است. با توجه به منحنی تغییرات ضریب اصطکاک برحسب مسافت سایشی (شکل ۹-الف) رفتار اصطکاکی پوشش MoS_x را می‌توان به سه مرحله تقسیم نمود. در مرحله اول ضریب اصطکاک سطح ثابت (≈ 0.2) و دامنه نوسانات آن کم است. در این مرحله سطح داری کمترین مقدار ضریب اصطکاک در طول آزمون سایش است. با آغاز مرحله دوم، ضریب اصطکاک و نیز دامنه نوسانات آن به تدریج افزایش می‌یابد. افزایش ضریب اصطکاک سطح نشان‌دهنده شروع سایش، اکسیداسیون و تخریب پوشش است [9]. در این مرحله مکانیزم‌های مختلف اصطکاک به‌طور همزمان فعال شده و تخریب سطح پوشش آغاز می‌گردد. تغییر ناهمواری‌ها و خیش خوردن سطح توسط ذرات سایشی اتفاق می‌افتد. ضریب اصطکاک به علت به دام افتادن ذرات سایشی بین سطوح در تماس به شدت افزایش می‌یابد. اکسیداسیون پوشش MoS_x بعد از طی مسافت سایشی و با افزایش دمای سطوح ساینده، شروع می‌شود. با توجه به اینکه این لایه اکسیدی، غیر چسبنده و ترد بوده، در اثر لغزش متناوب پین روی سطح، این لایه مقاومت خود را ازدست داده و از سطح کنده می‌شود، سپس با ایجاد ذرات سایشی و قرارگیری آن در بین سطوح ساینده، شدت و میزان تخریب پوشش بیشتر می‌شود؛ بنابراین در مرحله دوم ضریب اصطکاک به تدریج افزایش می‌یابد. نوسانات شدید ضریب اصطکاک در این مرحله به علت چسبیدن مداوم ذرات سایشی روی سطح و ایجاد پستی و بلندی در مسیر سایش است. با گیرکردن پین در بین این پستی و بلندی‌ها نیروی افقی وارد بر آن افزایش و با رها شدن آن کاهش می‌یابد. با شروع مرحله سوم، ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود (در طول آزمون سایش) ثابت می‌شود؛ به‌طوری‌که به مقدار ضریب اصطکاک پایدار زیرلایه (≈ 0.8) می‌رسد. بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر (شکل ۱۰)، پوشش MoS_x به‌طور کامل از روی سطح حذف شده و زیرلایه نمایان می‌گردد. ثابت شدن ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود در طول آزمون سایش نشان‌دهنده حذف

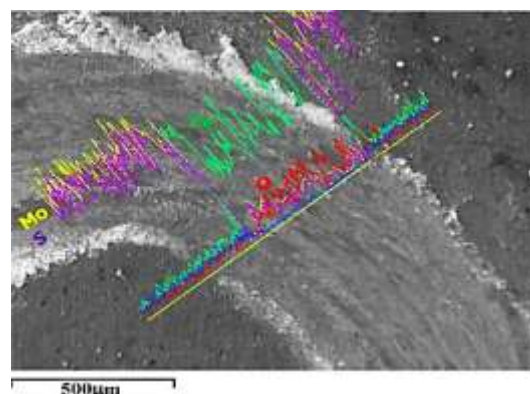
رخداد سایش ورقه‌ای (Delamination wear) در این پوشش تا مسافت لغزشی ۱۰۰ متر تأیید می‌شود. با شروع لغزش بین روی سطح و آغاز سایش، به‌طور تدریجی (به علت افزایش یافتن میزان درگیری سطوح) اصطکاک افزایش یافته بنابراین دما در نقاط تماس به‌صورت جهنده‌ای افزایش می‌یابد. تجمع و انباشت حرارت (به علت وجود اصطکاک و حرکت مداوم ساینده بر روی سطح) سبب نرم شدن پوشش شده و بنابراین مقاومت آن را در برابر تغییر فرم پلاستیک کاهش می‌دهد. همچنان‌که با حرکت ساینده تغییر شکل پلاستیک و کشیدگی در سطح ادامه می‌یابد؛ ترک‌ها و حفره‌هایی در سطح و زیر آن ایجاد می‌شود. با ادامه لغزش بین این ترک‌ها و ناپیوستگی‌ها رشد نموده و به یکدیگر نزدیک می‌شوند. درنهایت، حرکت بین روی سطح، موجب به هم پیوستن ترک‌ها و جدا شدن پوشش از سطح زیرلایه می‌گردد. در تحقیقات مشابه نیز وجود سایش ورقه‌ای در پوشش‌های MoS_2 حاصل از روش کندوپاش تأیید شده است [20-22].



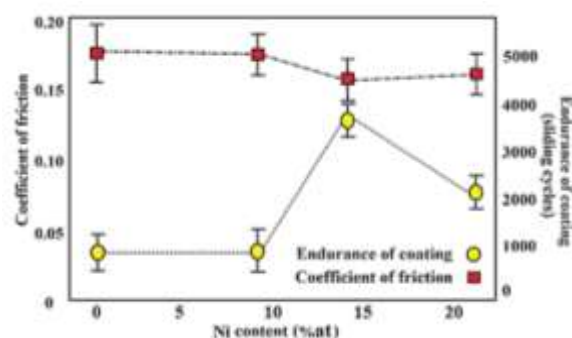
شکل ۱۲ تصاویر SEM از سطح ساینده شده پوشش MoS_x همراه آنالیز EDX بعد از طی (الف) ۵۰ متر و (ب) ۱۰۰ متر (بار عمودی ۵ N و سرعت لغزشی ۰/۱ m/s).

نتیجه‌گیری

۱. افزودن نیکل به مقدار ۲۳ در صد اتمی باعث حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS_2 در الگوی XRD



شکل ۱۰ تصویر SEM از سطح ساینده شده پوشش MoS_x همراه آنالیز خطی EDX بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر (بار عمودی ۵ N و سرعت لغزشی ۰/۱ m/s)



شکل ۱۱ تغییرات ضریب اصطکاک و ماندگاری پوشش (تعداد سیکل) با میزان پوشش‌های MoS_x/Ni .

تصاویر SEM از منطقه سایش پوشش MoS_x به همراه آنالیز EDX بعد از طی مسافت‌های لغزشی مختلف در شکل (۱۲) آورده شده است. آثار تغییر فرم پلاستیک شدید به همراه ترک‌های اشاعه یافته و به هم پیوسته و نیز آثاری از حذف و کنده شدن پوشش پس از طی مسافت لغزشی ۱۰۰ متر در سطح منطقه سایش دیده می‌شود. درحالی‌که پس از طی مسافت لغزشی ۱۵۰ متر شیارهای عمیق و هم‌راستا و نیز آثار کندگی و خراشیدگی در سطح به همراه مقادیر زیادی از ذرات سایشی، در مسیر سایش دیده می‌شود که نشان‌دهنده تغییر مکانیزم حاکم بر سایش پوشش با افزایش مسافت لغزشی است. با توجه به جدا شدن پوسته‌ای و ورقه‌ای و وجود ترک‌های اشاعه یافته و تغییر فرم پلاستیکی شدید، ایجاد

- و تبدیل ساختار کریستالی به آمورف می شود.
۲. بیشترین مقدار سختی ($\approx 12 \text{ GPa}$)، نیروی چسبندگی ($P_{crit} \approx 35 \times 10^{-4} \text{ N}$) و حد پایداری در پوشش های MoS_2 حاوی نیکل در مقدار ۱۴ درصد اتمی حاصل شده است.
۳. کمترین مقدار ضریب اصطکاک (≈ 0.15) و بالاترین عمر سایشی (4000 سیکل $\approx$) در پوشش های کامپوزیتی حاوی نیکل در مقدار ۱۴ درصد اتمی حاصل شده است.
۴. سایش ورقه ای و تریبوشیمی به عنوان مهم ترین مکانیزم سایش غالب پوشش، تعیین گردید.

مراجع

1. Stewart, J.A. and Spearot, D., "Atomistic simulations of nanoindentation on the basal plane of crystalline molybdenum disulfide (MoS_2)", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 21, pp. 45003-45009, (2013).
2. Renevier, N. and Teer, D., "Properties of rubbed and Unworn bulk MoS_2 Material, MoS_2 and MoS_2 /Titanium Composite Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating", (2015).
3. Wang, Z.M., " MoS_2 ", Springer, (2013).
4. Efeoglu, I., "Sputtering MoS_2 -based Coatings", in *Encyclopedia of Tribology*, ed: Springer, (2013).
5. Huang, C., Jin, Y., Wang, W., Tang, L., Song, C., and Xiu, F., "Manganese and chromium doping in atomically thin MoS_2 ", *Journal of Semiconductors*, vol. 38, pp. 3300-33004, (2017).
6. Robertson A.W., Lin, Y.C., Wang, S., Sawada, H., "Atomic structure and spectroscopy of single metal (Cr, V) substitutional dopants in monolayer MoS_2 ", *ACS nano*, vol. 10, pp. 10227-10236 (2016).
7. Zhang, K., Feng, S., Wang J., Azcatl, A., Lu, N., Addou, R., et al., "Manganese doping of monolayer MoS_2 : the substrate is critical", *Nano letters*, vol. 15, pp. 6586-6591, (2015).
8. Zhang, Y., Shockley, J.M., Vo, P. and Chromik, R.R., "Tribological Behavior of a Cold-Sprayed Cu/ MoS_2 Composite Coating During Dry Sliding Wear", *Tribology Letters*, vol. 62, pp. 1-12, (2016).
9. Wang, H., Xu, B. and Liu J., "Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication: Springer Berlin Heidelberg", (2013).
10. Bulbul F., Efeoglu I., and Arslan E., "The effect of bias voltage and working pressure on S/Mo ratio at MoS_2 /Ti composite films", *Applied surface science*, vol. 253, pp. 4415-4419, (2007).
11. Lansdown, A.R., "Molybdenum disulphide lubrication", *Elsevier*, vol. 35: (1999).
12. Rigato V., Maggioni G., Boscarino D., Sangaletti L., Depero L., Fox V., et al., "A study of the structural and mechanical properties of Ti/ MoS_2 coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating", *Surface and Coatings Technology*, vol. 116, pp. 176-183, (1999).
13. Wieers, E., "Bipolar pulsed sputtering of MoS_x coatings: plasma diagnostics, micro-structural and tribological study", (2002).
14. Kaindl, R., Bayer, B.C., Resel, R., Muller, T., Skakalova, V., Habler, G., et al., "Growth, structure and stability of sputter-deposited MoS_2 thin films", *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 8, p. 1115, (2017).
15. Qin, X., Ke, P., Wang, A., and Kim, K.H., "Microstructure, mechanical and tribological behaviors of MoS_2 -

- Ti composite coatings deposited by a hybrid HIPIMS method", *Surface and Coatings Technology*, vol. 228, pp. 275-281, (2013).
16. Ding, X.Z., Zeng, X., He, X., and Chen, Z., "Tribological properties of Cr-and Ti-doped MoS_2 composite coatings under different humidity atmosphere", *surface and coatings Technology*, vol. 205, pp. 224-231, (2001).
 17. Holmberg, K. and Matthews, A., "Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering: Elsevier Science", (2009).
 18. Gangopadhyay, S., Acharya, R., Chattopadhyay, A., and Paul, S., "Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN-MoS_x composite coatings", *Vacuum*, vol. 84, pp. 843-850, (2010).
 19. Kao, W.H. and Su, Y.L., "Optimum MoS_2 -Cr coating for sliding against copper, steel and ceramic balls", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 368, pp. 239-248, 2004.
 20. Song, W., Deng, J., Yan, P., Wu, Z., Zhang, H., Zhao, J., et al., "Influence of negative bias voltage on the mechanical and tribological properties of MoS_2/Zr composite films", *Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition*, vol. 26, pp. 412-416, (2011).
 21. Deng, J., Song, W., Zhang, H., and Zhao, J., "Friction and wear behaviours of MoS_2/Zr coatings against hardened steel", *Surface Engineering*, vol. 24, pp. 410-415, (2008).
 22. Renevier, N., Fox, V., Teer, D. and Hampshire, J., "Performance of low friction MoS_2 /titanium composite coatings used in forming applications", *Materials and Design*, vol. 21, pp. 337-343, (2000).

تأثیر افزودن نیکل بر ریزساختار و قابلیت شیشه سازی آلیاژ آمورف حجمی Fe-Mo-P-C-B *

مقاله علمی - پژوهشی

مهسا انصاری نیا^(۱) امیر سیف الدینی^(۲) سعید حسینی^(۳) سید صادق قاسمی بنادکوکي^(۴)

چکیده

در تحقیق حاضر تأثیر افزودن نیکل بر قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژ کامپوزیتی FeMoPCB بررسی و مقدار بهینه آن تعیین شد. سپس پایداری حرارتی این آلیاژ در حضور مقادیر مختلف نیکل با استفاده از آزمون‌های تجربی «گرماسنجی رویشی تفاضلی، الگوی پراش پرتو ایکس، مشاهدات نوری و میکروسکوپ الکترونی عبوری و روش‌های محاسباتی مانند معیارهای α ، β ، γ و... بررسی شد. نتایج آزمون TEM XRD نشان داد که با افزودن ۱۰ درصد اتمی نیکل قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژ فوق افزایش می‌یابد و در درصدهای دیگر نیکل فازهای بلوری مختلفی شناسایی شدند. حضور فازهای بلوری با استفاده از آزمون سختی سنجی نیز بررسی شد. در نهایت مشخص شد که بدون در نظر گرفتن نتایج تجربی، نتایج روش‌های محاسباتی از دقت لازم برخوردار نیست.

واژه‌های کلیدی شیشه‌فلزات حجمی، فاز کریستال، قابلیت شیشه‌ای شدن، نیکل.

The Effect of Ni Addition on the Microstructure and Glass Forming Ability of Fe-Mo-P-C-B Bulk Amorphous Alloy

M.Ansariniya A.Seifoddini S.Ghasemi-Banadekoki S.Hasani

Abstract

In this work, the effect of Ni addition on the glass forming ability (GFA) of FeMoPCB composite alloy was investigated and the optimal amount of Ni to improve GFA was determined. So, the thermal stability of this alloy with the various percent of nickel was investigated by not only experimental methods including; differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, optical microscope and transmission electron microscopy but also computational methods such as γ , β , α and etc. The results of XRD test, TEM showed that in the presence of 10 at.% nickel, the glass-forming ability of this alloy increased, while in the presence of lower or higher percent nickel, different crystalline phases were detected. The presence of crystalline phases was also investigated by microhardness test. Finally, it was found that the results of the computational methods regardless of the experimental results don't have enough accurate.

Key Words Bulk metallic Glasses (BMGs), Crystal phase, Glass forming ability, Nickel.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۶/۱۳ و تاریخ پذیرش آن ۹۶/۱۱/۲۳ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه یزد.

Email: seifoddini@yazd.ac.ir

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

(۳) استادیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(۴) دانشیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

DOI: 10.22067/ma.v31i2.67248

مقدمه

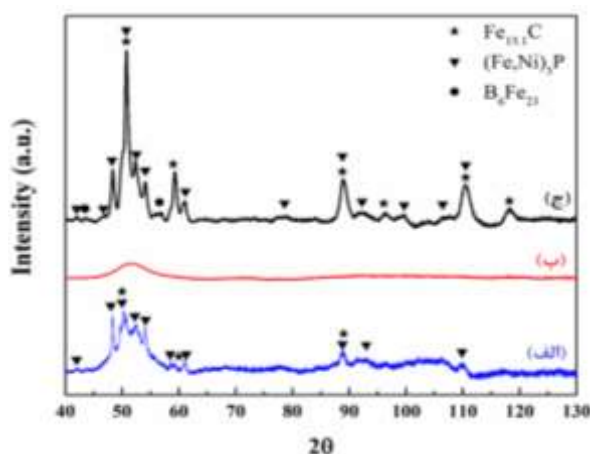
شیشه فلزات حجمی (BMGs) فلزات جامد غیربلوری هستند که دارای ضخامتی حداقل برابر ۱ mm هستند که در نتیجه سرد کردن پیوسته از حالت مذاب تولید می‌شوند [1-3]. این دسته از مواد، پایداری ترمودینامیکی پایینی داشته و در مقابل گرما تمایل به تبلور دارند [۴،۵]. در میان آلیاژهای شیشه‌ای حجیم، آلیاژهای پایه آهن به علت در دسترس بودن و قیمت ارزان مواد اولیه و همچنین ارائه مجموعه‌ای از خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی منحصر به فرد مانند استحکام و سختی بالا، مقاومت به خوردگی خوب و خواص مغناطیسی نرم مطلوب مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [6-9]. از این رو در طی سال‌های اخیر افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن (GFA) و ارتقاء خواص مکانیکی و مغناطیسی آلیاژهای شیشه‌ای پایه آهن اهمیت بالایی پیدا کرده است. در این بین عمده ضعف آلیاژهای شیشه‌ای پایه آهن تردی و قابلیت تغییر شکل پلاستیک پایین آن‌ها در دمای اتاق است که کاربردهای آن را در اغلب موارد مهندسی با مشکل مواجه کرده است [10-12]. یکی از راهکارهایی که برای بهبود انعطاف‌پذیری این آلیاژها استفاده می‌شود افزایش باندهای برشی در طول نمونه است [13،14]. به این منظور یا از عناصر فلزی با نسبت پواسون بالا استفاده می‌شود و یا عناصر آلیاژی متفاوتی به سیستم اضافه می‌شود به نحوی که قابلیت شیشه‌ای شدن و دیگر خواص این آلیاژها را تغییر ندهد [15-17]. محققین متعددی تأثیر حضور عناصر آلیاژی مختلفی همچون بور [18]، مولیبدن [19]، نیکل [20] و ... را مورد مطالعه قرار داده‌اند. به عنوان مثال نتایج بررسی‌های Guo و همکارانش [6] نشان داد که در حضور عنصر B انعطاف‌پذیری آلیاژ $Fe_{77}Mo_5P_9C_{7.5}B_{1.5}$ تا حدود ۴۰٪ افزایش می‌یابد. در بین این عناصر، عنصر نیکل آنتالپی انحلال منفی کمتری با آهن نسبت به عناصری مانند فسفر، کربن و بور دارد که موجب کاهش فعل و انفعالات بین اتمی می‌شود و در نتیجه پلاستیسیته بهبود می‌یابد [9]. همچنین در گزارش‌های مختلفی تأثیر مثبت نیکل در بهبود قابلیت شیشه‌ای شدن و پلاستیسیته سیستم‌های آلیاژ شیشه‌ای حجمی پایه آهن همچون $(Fe_{0.8}Ni_{0.2})_{71}Mo_5P_{12}C_{10}B_2$ [14] و $Fe_{37}Co_{20}Ni_{15}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ [21]، مورد بررسی قرار گرفته

است. همچنین سیف‌الدینی و همکارانش [11] با انجام مطالعات فازشناسی نشان دادند که افزودن نیکل تا میزان ۱۰ درصد اتمی به سیستم آلیاژی $(Fe_{1-x}Ni_x)Mo_5P_9C_{7.5}B_{1.5}$ ($x=0.1$)، موجب افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن می‌شود و در نتیجه آن توانستند یک آلیاژ کاملاً آمورف را تا حداکثر قطر ۲ mm تولید کنند. همچنین نتایج این بررسی نشان داد که این میزان نیکل تأثیر بسزایی در افزایش انعطاف‌پذیری دارد به گونه‌ای که در حضور ۱۰ درصد اتمی نیکل انعطاف‌پذیری آلیاژ تا حدود ۸/۵ درصد افزایش یافت. البته ذکر این نکته حائز اهمیت است که در پژوهش فوق تنها با استفاده از آزمون فشار، خواص مکانیکی آلیاژ مورد بررسی قرار گرفته است. در پژوهش حاضر سعی شد تا با افزودن نیکل، در نمونه ریختگی با قطر ۲ mm، قابلیت شیشه‌ای شدن و تأثیر حضور عنصر آلیاژی بر سختی آن مورد بررسی قرار گیرد. همچنین به منظور بررسی قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژ $(Fe_{1-x}Ni_x)Mo_5P_9C_{7.5}B_{1.5}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) پارامترهای شیشه سازی نظیر T_g ، γ ، ω و ... محاسبه و بررسی شد. و در نهایت در بخشی از این پژوهش، رفتار حرارتی و ریزساختار آلیاژ مورد نظر، به ترتیب با استفاده از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش انجام پژوهش

شمش‌های اولیه آلیاژ شیشه‌ای پایه آهن $Fe_{1-x}Ni_x$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) با ترکیب شیمیایی اسمی مطابق جدول (۱) از مواد اولیه با خلوص بالا (۹۹/۹۹) و به روش ذوب القایی در لوله‌ی آلومینا و تحت گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد آماده شدند. لازم به ذکر است که عناصری که تلفات جرمی حین ذوب داشتند مانند فسفر و کربن، ابتدا به صورت فروآلیاژ $Fe_{83}P_{17}$ و $Fe_{83}C_{17}$ در آمده و سپس با نسبت معین در ترکیب آلیاژ استفاده شد. مذاب در درون قالب مسی (بدون آبگرد) به صورت شمش استوانه‌ای با قطر ۱۲ mm ریخته‌گری شد. در طول فرایند ذوب دمای مذاب توسط پیرومتر کنترل و ریخته‌گری در فوق ذوب $150^\circ C$ انجام شد. ریخته‌گری به روش تزریقی (با اختلاف فشار ۲۵۰ mbar) داخل قالب مسی

درصد اتمی نیکل تنها یک پیک پهن مشاهده می‌شود که از مشخصه‌های ساختار آمورف است و همین امر نشان دهنده قابلیت شیشه‌ای شدن بیشتر در آلیاژ حاوی ۱۰ درصد اتمی نیکل می‌باشد. نتایج بررسی محققین در این زمینه نشان می‌دهد که افزایش میزان نیکل تا ۱۰ درصد اتمی، منحنی C شکل تبلور را به سمت راست و دماهای پایین‌تر منتقل می‌کند و از این رو نرخ بحرانی سرمایش کاهش و به دنبال آن GFA افزایش می‌یابد [22]. در مقادیر بیشتر نیکل ($x=15$) شکل‌گیری فازهای بلوری موجب کاهش GFA می‌شود. در واقع افزودن نیکل موجب افزایش تعداد اجزاء تشکیل دهنده آلیاژ شده و بنابر اصل درهم ریختگی (Confusion principle) تعداد مولفه‌های بیشتر در یک سیستم آلیاژی باعث عدم پایداری فازهای بلوری که ممکن است حین سرمایش تشکیل شوند، می‌شود؛ افزایش عنصر آلیاژی تا یک حد مشخص موجب افزایش تراکم، چگالی و پایداری مذاب تحت تبرید شده که تمایل آلیاژ به تبلور را کاهش می‌دهد [9,15] و این در حالی است که با افزودن عنصر آلیاژی از آن مقدار مشخص نحوه تاثیرگذاری می‌تواند کاملاً بر عکس شود.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به آلیاژ شیشه‌ای ریختگی حاوی الف) ۵، ب) ۱۰ و ج) ۱۵ درصد اتمی نیکل

بررسی‌های ریزساختاری

بررسی‌های میکروسکوپ نوری. شکل (۲) تصاویر نوری مربوط به نمونه‌های با درصدهای مختلف نیکل را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود در

آبگرد، به شکل میله‌هایی با قطر ۲ و طول ۶۰ mm انجام گردید. دماهای بحرانی نمونه شامل دمای شیشه‌ای شدن (T_g)، دمای تبلور (T_x)، دمای ذوب (T_{liq}) و دمای تشکیل فازهای بلوری توسط دستگاه گرماسنجی رویشی تفاضلی (Perkin Elmer, DSC-7) تحت گاز خالص آرگون با نرخ گرمایش $20^\circ\text{C}/\text{min}$ تعیین شد. برای بررسی میزان شیشه‌ای شدن و بررسی تحولات فازی نمونه‌ها بعد از ریخته‌گری از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD, XPERT- PRO) استفاده شد. نتایج آزمون با استفاده از پرتویی با طول موج Co- α ($\lambda=0.1789\text{ nm}$) به دست آمد. علاوه بر این موضوع و به دلیل حساسیت نسبتاً پایین روش XRD برای تایید شیشه‌ای بودن ساختار آلیاژ از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM, Tecnai F30 operating at 300 kV) نیز استفاده شد. همچنین به منظور اندازه‌گیری میکروسختی از دستگاه HelmholtzstraBe 20 و میزان بار ۲ N استفاده شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ شیشه‌ای حجمی مورد بررسی در پژوهش حاضر

Element (at.%)	Fe	Mo	P	C	B	Ni
x = 0.05	73.15	5	9	7.5	1.5	3.85
x = 0.1	69.3	5	9	7.5	1.5	7.7
x = 0.15	65.45	5	9	7.5	1.5	11.55

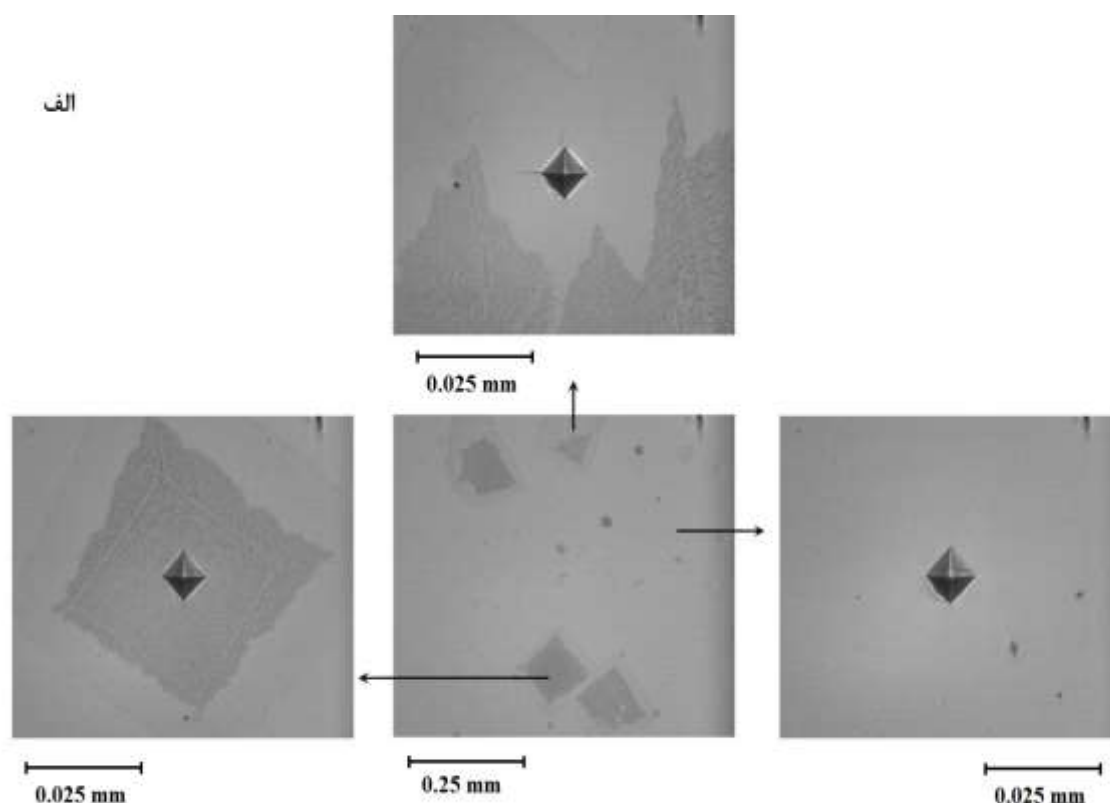
نتایج و بحث

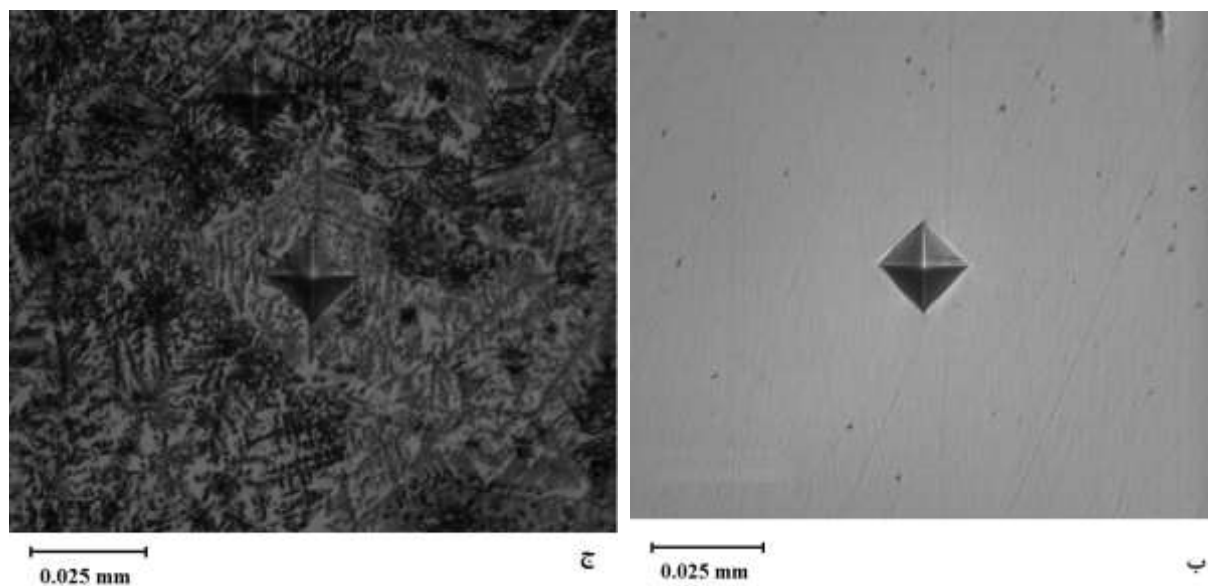
بررسی‌های فازشناسی

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس آلیاژهای $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود، در الگوهای مربوط به آلیاژهای حاوی ۵ و ۱۵ درصد اتمی نیکل، تعدادی پیک تیز روی یک پیک پهن وجود دارند که بیانگر یک ساختار کامپوزیتی آمورف-بلور است. پیک‌های موجود در الگوهای پراش در نمونه حاوی ۵ درصد اتمی نیکل مربوط به فازهای بلوری $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{P}$ و $\text{Fe}_{15.1}\text{C}$ و در نمونه حاوی ۱۵ درصد اتمی نیکل مربوط به B_6Fe_{23} ، $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{P}$ و $\text{Fe}_{15.1}\text{C}$ می‌باشند. این در حالی است که در آلیاژ حاوی ۱۰

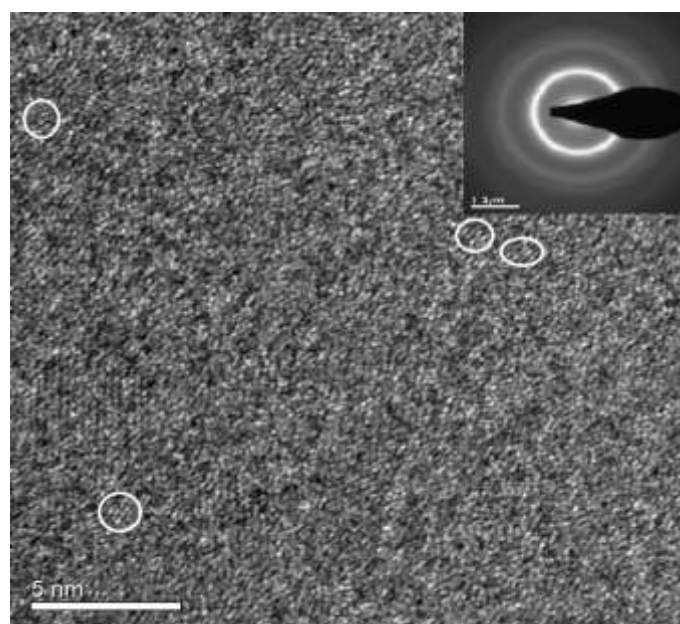
شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، اثر سختی در فازهای بلوری کوچکتر می‌باشد و به عبارت دیگر سختی فازهای بلوری به مراتب نسبت به زمینه بالاتر است که این موضوع با توجه به ماهیت کاربیدی فازهای بلوری نیز قابل انتظار می‌باشد و با نتایج سایر محققین نیز تطابق خوبی دارد [24]. لازم به ذکر است که به دلیل کسر حجمی نسبتاً وسیع فاز بلوری نسبت به زمینه آمورف در نمونه حاوی ۱۵ درصد اتمی نیکل، امکان تعیین سختی فاز زمینه برقرار نشد. از سوی دیگر بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۲)، فاز آمورف در نمونه حاوی ۱۰ درصد اتمی نیکل سختی کمتری نسبت به نمونه حاوی ۵ درصد اتمی نیکل دارد. علت این موضوع را می‌توان به پس زدن عناصر آلیاژی سخت مانند Mo به زمینه و غنی شدن زمینه از این عناصر آلیاژی مانند Mo در نمونه ۵ درصد اتمی نیکل، به دلیل تشکیل فازهای بلوری مانند $(Fe, Ni)_3P$ نسبت داد.

تصاویر (۳-الف و ج) به ترتیب مربوط به نمونه‌های حاوی ۵ و ۱۵ درصد اتمی نیکل زمینه آمورف همراه با یک سری فازهای بلوری وجود دارد، به گونه‌ای که در نمونه حاوی ۵ درصد اتمی نیکل، دو نوع فاز بلوری مکعبی شکل در زمینه آمورف وجود دارد و در نمونه با ۱۵ درصد اتمی نیکل نیز رشد چند جهت دندریت‌ها در زمینه مشاهده می‌شود. بر اساس این تصاویر، کسر حجمی فازهای بلوری در این دو نمونه به اندازه‌ای است که در آنالیز XRD نیز قابل شناسایی و مشاهده بوده و این موضوع به خوبی نیز توسط نتایج حاصل از آن مورد تایید قرار گرفت (شکل ۱). این در حالی است که در تصویر (۳-ب) تنها ساختار آمورف مشاهده می‌شود که این موضوع نیز با نتایج حاصل از آزمون XRD تطابق خوبی دارد. به علاوه، روی هر کدام از نمونه‌ها تست میکروسختی ویکرز نیز انجام شده است و اثر ناشی از آن قابل مشاهده است و نتایج حاصل از آنها در جدول (۲) ارائه





شکل ۲ تصاویر نوری از آلیاژ شیشه‌ای ریختگی حاوی الف) ۵، ب) ۱۰ و ج) ۱۵ درصد اتمی نیکل

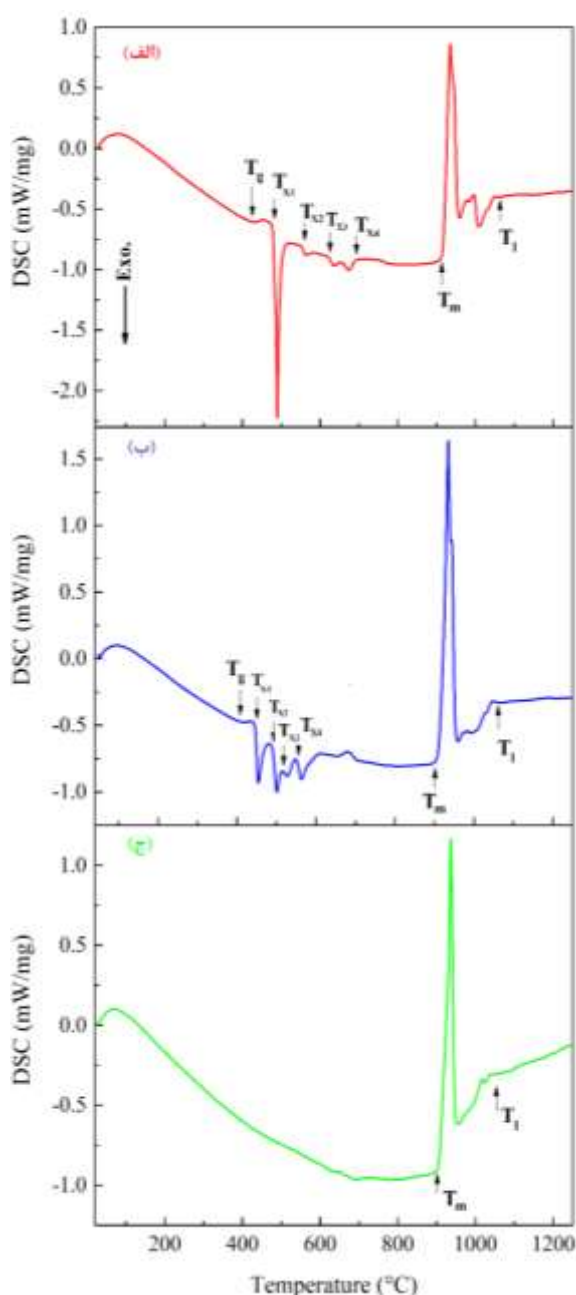


شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به همراه الگوی پراش مربوط به آلیاژ حاوی ۱۰ درصد اتمی نیکل

جدول ۲ نتیجه حاصل از آزمون میکروسختی در بخش‌های ریزساختاری مختلف موجود در آلیاژهای مورد بررسی

X	Micro hardness (HV)		
	Matrix	First phase	Second phase
X=0.05	858 ± 15	974 ± 7	1135 ± 10
X=0.1	839 ± 10	-	-
X=0.15	-	783 ± 10	927 ± 20

مشاهده می‌شود که با افزایش درصد نیکل تا ۱۰ درصد اتمی، به دلیل تشکیل فاز رسوبی α -Fe و نزدیک شدن ترکیب شیمیایی آلیاژ به ترکیبات یوتکتیک، دمای ذوب کاهش یافته است ولی با افزایش بیشتر آن، مجدداً دمای ذوب افزایش می‌یابد [11].



شکل ۴ منحنی‌های DSC مربوط به آلیاژهای مورد بررسی حاوی الف) ۵، ب) ۱۰ و ج) ۱۵ درصد اتمی نیکل

بررسی‌های TEM. شکل (۳) تصویر TEM به همراه الگوی پراش الکترونی مربوط به نمونه ریختگی حاوی ۱۰ درصد وزنی نیکل را نشان می‌دهد. پراش به صورت حلقه پهن بیانگر ساختار کاملاً آمورف آلیاژ است. علاوه بر این موضوع، حضور مناطق با نظم کوتاه دامنه (SRO) نیز در تصاویر مشخص شده است که از مشخصه‌های ساختار آمورف است [23]. علت شکل‌گیری مناطق با نظم کوتاه دامنه، سرعت سرمایش بالا و عدم وجود زمان کافی برای نفوذ اتمی و تشکیل ساختارهای منظم بلند دامنه (LRO) در این نوع آلیاژها است [11].

آنالیز حرارتی

شکل (۴) منحنی‌های DSC مربوط به سه آلیاژ ریختگی مورد بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ارائه شده در این شکل، تأثیر افزودن نیکل به مقادیر مختلف (۵ تا ۱۵ درصد اتمی) به خوبی قابل مشاهده است. در منحنی DSC مربوط به نمونه حاوی ۱۵ درصد اتمی نیکل به جز پیک گرماگیر ذوب پیک دیگری وجود ندارد و این در حالی است که در نمونه حاوی ۱۰ درصد اتمی نیکل، قبل از پیک گرماگیر مربوط به ذوب، به خوبی پیک‌های گرمای مربوط به تبلور نمونه در حین حرارت‌دهی مشاهده می‌شود که به ترتیب با T_{X1} ، T_{X2} ، T_{X3} و T_{X4} در شکل مشخص شده است. در منحنی DSC مربوط به نمونه ۵ درصد اتمی نیکل نیز هر چند پیک‌های گرمایی قبل از پیک ذوب مشاهده می‌شود، اما به گستردگی نمونه حاوی ۱۰ درصد اتمی نیکل نمی‌باشد و این به معنای بلوری بودن بخشی از ساختار این نمونه است که با نتایج XRD و همچنین مشاهدات نوری به خوبی تطابق دارد. علاوه بر موارد فوق، یک پیک کوچک گرماگیر قبل از پیک ذوب در منحنی DSC مربوط به نمونه حاوی ۱۰ درصد اتمی نیکل مشاهده می‌شود که به استحاله آلوتروپیک ارتباط دارد [25]. علاوه بر موارد فوق، به منظور بررسی دقیق‌تر، اطلاعات حاصل از این منحنی‌ها شامل دماهای تبلور، پیک تبلور، شیشه‌ای شدن، آغاز و پایان ذوب در جدول (۳) ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۳) به خوبی

جدول ۳ پارامترهای حرارتی و دمایی مستخرج از آزمون‌های آنالیز حرارتی

X	T_g	T_x	T_p	T_m	T_l
0.05	424.8	478.5	478.6	903	1051
0.1	401.5	446.3	446.7	894	1057
0.15	-	-	-	890	1047

جدول ۴ روابط مربوط به روش‌های محاسباتی مختلف و مقادیر محاسبه شده با استفاده از آنها برای آلیاژهای مورد بررسی

Criterion/Parameter	Equation	Ref.	X		
			0.05	0.1	0.15
ΔT_x	$\Delta T_x = T_x - T_g$	[29]	53.7	44.8	-
T_{rg}	$T_{rg} = \frac{T_g}{T_L}$	[29]	0.42	0.4	-
γ	$\gamma = \frac{T_x}{(T_g + T_L)}$	[30]	0.33	0.32	-
γ_m	$\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_L}$	[26]	0.53	0.49	-
β	$\beta = 1 + \frac{T_x}{T_L} = 1 + \alpha$	[30]	1.47	1.45	-
new β	$\beta = \frac{T_x \times T_g}{(T_L - T_x)^2}$	[31]	0.72	0.59	-
δ	$\delta = \frac{T_x}{T_L - T_g}$	[30]	0.82	0.75	-
α	$\alpha = \frac{T_x}{T_L}$	[26]	0.47	0.45	-
T_{rx}	$T_{rx} = \frac{T_x}{T_g}$	[26]	1.12	1.11	-
ϕ	$\phi = T_{rg} \left(\frac{\Delta T_x}{T_g} \right)^{0.143}$	[32]	0.31	0.29	-
ω	$\omega = \frac{T_g}{T_x} - \frac{2T_g}{T_L + T_g}$	[32]	0.29	0.32	-
K_{gl}	$K_g = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x}$	[31]	0.12	0.1	-

بررسی معیارهای قابلیت شیشه‌ای شدن

به منظور ارزیابی قابلیت شیشه‌ای شدن علاوه بر بررسی‌های تجربی، روش‌های محاسباتی متعددی نیز ارائه شده‌اند که بدین منظور روابط ریاضی پیشنهاد شده‌اند که از دقت قابل قبولی نیز برخوردار می‌باشند. در جدول (۴) فهرستی از این پارامترها به همراه روابط ریاضی مربوط به آنها ارائه شده‌اند. گزارش شده است که از نظر تنوری هرچه مقادیر این پارامترها بیشتر باشد به معنای افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن

آلیاژ است [26-28]. به عنوان مثال با افزایش منطقه تحت تبرید شده (ΔT_x) میزان پایداری و ثبات فاز شیشه بیشتر شده و به عبارتی قابلیت شیشه‌ای شدن افزایش یافته است. در پژوهش حاضر نیز پارامترهای مذکور مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج آن در جدول (۴) مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است که به منظور انجام محاسبات از نتایج ارائه شده در جدول (۳) استفاده گردید. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۴) مشاهده می‌شود که بر خلاف انتظار قابلیت

نتیجه گیری

در پژوهش اخیر تأثیر حضور نیکل بر روی ریزساختار، خواص مکانیکی و قابلیت شیشه سازی آلیاژ آمورف حجمی Fe-Mo-P-C-B مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که:

با افزودن درصد نیکل تا حدود ۱۰ درصد اتمی قابلیت شیشه سازی آلیاژ بر اساس نتایج آزمون‌های تجربی افزایش یافت به گونه‌ای که در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه پیک بلوری به چشم نخورد. همچنین به دلیل تشکیل فازهای بلوری غنی از آهن مانند $(Fe, Ni)_3P$ ، و در نتیجه پس زده شدن عناصر سخت مانند Mo به زمینه، نمونه حاوی ۵ درصد وزنی نیکل از سختی بالاتری برخوردار بود.

مهمترین نتیجه حاصل از این پژوهش نیز عدم امکان بررسی قابلیت شیشه‌ای شدن در ترکیبات مختلف، تنها با استفاده از روش‌های محاسباتی است. زیرا اطلاعات ورودی در این روش‌ها عمدتاً مبتنی بر نتایج حاصل از پیک‌های موجود در آنالیز حرارتی بخش آمورف نمونه است در حالی که ممکن است در نمونه علاوه بر فاز آمورف، فازهای بلوری نیز وجود داشته باشد. از این رو در کنار انجام بررسی‌های محاسباتی، انجام آزمون‌های تجربی، امری ضروری است.

شیشه‌ای شدن در نمونه حاوی ۵ درصد اتمی نیکل از نمونه ۱۰ درصد اتمی نیکل بیشتر است. این موضوع با نتایج حاصل از آزمون‌های تجربی مانند XRD و مشاهدات نوری در تناقض است، زیرا در آنها شکل‌گیری فازهای بلوری در نمونه حاوی ۵ درصد اتمی نیکل بر خلاف نمونه حاوی ۱۰ درصد اتمی نیکل به خوبی به اثبات رسیده بود. در نمونه حاوی ۵ درصد اتمی به دلیل شکل‌گیری یک سری فازهای بلوری درصد عناصر موجود در فاز آمورف زمینه نسبت به نمونه حاوی ۱۰ درصد اتمی نیکل متفاوت شده است و این ترکیب متفاوت قابلیت شیشه‌ای شدن بالاتری نسبت به ترکیب عادی دارد و این در حالی است که اطلاعات حاصل از فاز آمورف باقیمانده اصلاً معیار خوبی برای کل آلیاژ نمی‌باشد. به عبارت دیگر، روش‌های محاسباتی عمدتاً مبتنی بر اطلاعات مستخرج از پیک‌های تبلور می‌باشند که به آن بخشی از آلیاژ برمی‌گردد که در حین حرارت‌دهی آمورف باقیمانده است، در حالیکه ممکن است بخشی از آلیاژ در حین سرد شدن قبلی متبلور شده باشد. لذا با توجه به این نتایج می‌توان اینگونه استنباط کرد که بررسی قابلیت شیشه‌ای شدن تنها با اتکا به روش‌های محاسباتی و بدون انجام آزمون‌های تجربی از دقت لازم برخوردار نیست.

مراجع

- Long, Z., Shao, Y., Xie, G., Zhang, P., Shen, B., Inoue, A., "Enhanced soft-magnetic and corrosion properties of Fe-based bulk glassy alloys with improved plasticity through the addition of Cr", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 462, pp. 52–59, (2008).
- Qiao, D.C., Green, B., Morrison, M., Liaw, P.K., "Electrochemical behavior of a Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄Er₂C₁₅B₆ bulk metallic glass", *Review Advance on Material Science*, Vol. 18, pp. 149–153, (2008).
- Zhang, T., Liu, F., Pang, S., Li, R., "Ductile Fe-based bulk metallic glass with good soft-magnetic properties", *Materials transactions*, Vol. 48, pp. 1157–1160, (2007).
- م. حدادی، ز.ج.، "بررسی اکسایش سطحی نوار بی شکل $Co_{67}Cr_7Fe_4Si_8B_{14}$ در طول فرایند بلورینگی"، *مهندسی متالورژی و مواد*, Vol. 24, (1392).
- ع. جزایری، ب.ب.ح.ا.، "بررسی مکانیزم تبلور و تأثیر عملیات حرارتی بر ساختار و خواص مغناطیسی نوارهای آمورف $Co_{68.15}Fe_{4.35}Si_{12.5}B_{15}$ "، شماره ۴۰، (۱۳۸۹).
- Guo, S.F., Liu, L., Li, N., Li, Y., "Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity", *Scripta*

- Materialia*, Vol. 62, pp. 329–332, (2010).
7. Lesz, S., Nowosielski, R., Materials, F., Technologies, P., "Formation and physical properties of Fe-based bulk metallic glasses with Ni addition", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 31, pp. 35–40, (2008).
 8. Inoue, A., Kong, F.L., Man, Q.K., Shen, B.L., Li, R.W., Al-marzouki, F., "Development and applications of Fe- and Co-based bulk glassy alloys and their prospects", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 615, pp. 2–8, (2014).
 9. Guo, S.F., Li, N., Zhang, C., Liu, L., "Enhancement of plasticity of Fe-based bulk metallic glass by Ni substitution for Fe", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 504, pp. S78–S81, (2010).
 - [10] Su, C., Chen, Y., Yu, P., Song, M., Chen, W., Guo, S.F., "Linking the thermal characteristics and mechanical properties of Fe-based bulk metallic glasses", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 663, pp. 867–871, (2016).
 11. Seifoddini, A., Stoica, M., Nili-Ahmadabadi, M., Heshmati-Manesh, S., Kühn, U., Eckert, J., "New (Fe_{0.9}Ni_{0.1})₇₇Mo₅P₉C_{7.5}B_{1.5} glassy alloys with enhanced glass-forming ability and large compressive strain", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 560, pp. 575–582, (2013).
 12. Dai, L.H., Bai, Y.L., "Basic mechanical behaviors and mechanics of shear banding in BMGs", *International Journal of Impact Engineering*, Vol. 35, pp. 704–716, (2008).
 13. Lee, C.J., Huang, J.C., Nieh, T.G., "Sample size effect and microcompression of Mg 65 Cu 25 Gd 10 metallic glass", *Applied Physics Letters*, Vol. 91, pp. 161913, 2007.
 14. Chen, Q.J., Fan, H.B., Ye, L., Ringer, S., Sun, J. F., Shen, J., McCartney, D.G., "Enhanced glass forming ability of Fe–Co–Zr–Mo–W–B alloys with Ni addition", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 402, pp. 188–192, (2005).
 15. Guo, S.F., Liu, L., Li, N., Li, Y., "Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity", *Scripta Materialia*, Vol. 62, pp. 329–332, 2010.
 16. Park, J. M., Wang, G., Li, R., Mattern, N., Eckert, J., Kim, D.H., "Enhancement of plastic deformability in Fe–Ni–Nb–B bulk glassy alloys by controlling the Ni-to-Fe concentration ratio", *Applied Physics Letters*, Vol. 96, pp. 31905, (2010).
 17. Eckert, J., Das, J., Kim, K.B., Baier, F., Tang, M.B., Wang, W.H., Zhang, Z.F., "High strength ductile Cu-base metallic glass", *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 876–881, (2006).
 18. Stoica, M., Eckert, J., Roth, S., Zhang, Z.F., Schultz, L., Wang, W.H., "Mechanical behavior of Fe 65.5 Cr 4 Mo 4 Ga 4 P 12 C 5 B 5.5 bulk metallic glass", *Intermetallics*, Vol. 13, pp. 764–769, (2005).
 19. Gu, X.J., McDermott, A.G., Poon, S.J., Shiflet, G.J., "Critical Poisson's ratio for plasticity in Fe–Mo–C–B–Ln bulk amorphous steel", *Applied Physics Letters*, Vol. 88, pp. 211905, (2006).
 20. Yao, K.F., Zhang, C.Q., "Fe-based bulk metallic glass with high plasticity", *Applied Physics Letters*, Vol. 90,

- pp. 61901, (2007).
21. Yang, W., Liu, H., Zhao, Y., Inoue, A., Jiang, K., Huo, J., Ling, H., Li, Q., et al., "Mechanical properties and structural features of novel Fe-based bulk metallic glasses with unprecedented plasticity", *Scientific reports*, Vol. 4, pp. 6233, (2014).
 22. C. Suryanarayana and A. Inoue, Bulk Metallic Glasses. CRC Press, (2011).
 23. D. V. Louzguine-Luzgin and A. Inoue, Bulk Metallic Glasses. Formation, Structure, Properties, and Applications., 1st ed., Elsevier B.V., vol. 21., (2013).
 24. Askari-Paykani, M., Nili-Ahmadabadi, M., Seiffodini, A., "On the subsurface deformation of two different Fe-based bulk metallic glasses indented by Vickers micro hardness", *Intermetallics*, Vol. 46, pp. 118–125, (2014).
 25. Seiffodini, A., Zaremehrijardi, S., "Effects of heat treatment on crystallization behavior, microstructure and the resulting microhardness of a (Fe 0.9 Ni 0.1) 77 Mo 5 P 9 C 7.5 B 1.5 bulk metallic glass composite", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 432, pp. 313–318, (2016).
 26. Mondal, K., Murty, B.S., "On the parameters to assess the glass forming ability of liquids", *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 351, pp. 1366–1371, (2005).
 27. Dong, B., Zhou, S., Li, D., Lu, C., Feng, G.U.O., Ni, X., Lu, Z., "A new criterion for predicting glass forming ability of bulk metallic glasses and some critical discussions", *Journal of Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 21, pp. 164–172, (2011).
 28. Yuan, Z.-Z., Bao, S.-L., Lu, Y., Zhang, D.-P., Yao, L., "A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 459, pp. 251–260, (2008).
 29. Inoue, A., "Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloy", *Acta materialia*, Vol. 48, pp. 279–306, (2000).
 30. Haratian, S., Haddad-Sabzevar, M., "Thermal stability and non-isothermal crystallization kinetics of Ti41.5Cu42.5Ni7.5Zr2.5Hf5Si1 bulk metallic glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 429, pp. 164–170, (2015).
 31. Hrubý, A., "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA", *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol. 22, pp. 1187–1193, (1972).
 32. Kim, J.-H., Park, J.S., Lim, H.K., Kim, W.T., Kim, D.H., "Heating and cooling rate dependence of the parameters representing the glass forming ability in bulk metallic glasses", *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 351, pp. 1433–1440, (2005).

جوشکاری همزن اصطکاکی مونل ۴۰۰: بررسی ریزساختار، زیرساختار و خواص مکانیکی*

مقاله علمی - پژوهشی

اکبر حیدرزاده^(۱)

چکیده

در این تحقیق، خواص ناحیه جوش همزن اصطکاکی مونل ۴۰۰ شامل ریزساختار، زیرساختار و سختی مورد بررسی و مقایسه با فلز پایه قرار گرفت. برای این منظور، ورق مونل ۴۰۰ به ضخامت ۲ میلیمتر تحت جوشکاری همزن اصطکاکی در سرعت چرخش ابزار ۴۰۰ دور بر دقیقه و سرعت پیشروی ابزار ۱۰۰ میلیمتر بر دقیقه قرار گرفت. برای آنالیز ریزساختار و مرزخانه ها در نواحی فلز پایه و ناحیه جوش از آنالیز پراش الکترون های برگشتی و برای بررسی زیرساختار از میکروسکوپ الکترونی عبوری بهره گرفته شد. همچنین، برای اندازه گیری سختی از آزمون میکروسختی استفاده گردید. نتایج نشان دادند که ریزخانه شدن، افزایش چگالی نابجایی و افزایش فاکتور تیلور، عوامل اصلی در بهبود سختی ناحیه جوش می باشند.

واژه های کلیدی: مونل، جوشکاری همزن اصطکاکی، ریزساختار.

Friction Stir Welding of Monel 400: Microstructure, Substructure, and Mechanical Properties

A. Heidarzadeh

Abstract

In this study, the microstructure, substructure and hardness of the friction stir welded Monel 400 were investigated and compared with those of the base metal. For this purpose, the Monel 400 plates were friction stir welded at a tool rotational speed of 400 rpm, and a tool traverse speed of 100 mm/min. For characterizing the microstructure and grain boundaries in base metal and stir zone, the electron backscattered diffraction was utilized. The transmission electron microscopy was used for studying the substructures. In addition, microhardness test was conducted to hardness measurement. The results showed that the grain refinement, increasing in dislocation density and Taylor factor were the main reasons of the higher hardness of the stir zone.

Key Words Monel, Friction Stir Welding, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۸/۳ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۴/۱۲ می باشد.

Email: ac.heydarzadeh@azaruniv.ac.ir

(۱) استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان.

DOI: 10.22067/ma.v31i2.68236

مقدمه

آلیاژ مونل ۴۰۰، به عنوان یکی از مهمترین آلیاژهای نیکل-مس، از نظر مقاومت به خوردگی نسبت به فولادهای زنگ‌نزن مقاوم‌تر می‌باشد. مقاومت به خوردگی بالای این آلیاژ در محیط‌های متفاوت در کنار استحکام و چقرمگی خوب در بازه دمایی گسترده و شکل‌پذیری مناسب سبب شده است که از این آلیاژ در صنایع مختلف به خصوص در صنایع دریایی و ساخت تجهیزات شیمیایی استفاده گردد. بنابراین، تقاضای قابل توجهی برای اتصال و جوشکاری قطعات از جنس مونل ۴۰۰ همواره وجود داشته است [1,2].

تا کنون روش‌های مختلفی برای جوشکاری آلیاژ مونل ۴۰۰ توسط محققین پیشنهاد شده است که می‌توان به جوشکاری قوسی با الکترو تنگستنی، جوشکاری با پرتو لیزر و جوشکاری با پرتو الکترونی اشاره کرد [3-5]. تمامی روش‌های موجود برای جوشکاری مونل ۴۰۰ از نوع روش‌های ذوبی بوده و در نتیجه ناحیه اتصال دارای ساختار انجمادی می‌باشد. ساختارهای انجمادی به دلیل دارا بودن عیوبی از قبیل جدایش درشت، جدایش ریز، حفرات گازی، حفرات انقباضی و ساختار دندریتی، باعث افت خواص مکانیکی ناحیه اتصال می‌شوند. از طرفی، حرارت ورودی بالای موجود در روش‌های ذوبی باعث به وجود آمدن ناحیه تحت تاثیر حرارت بزرگ شده که این ناحیه در اکثر مواقع به عنوان ناحیه ضعیف جوش تلقی می‌گردد. بنابراین، به نظر می‌رسد استفاده از روهای جوشکاری حالت جامد برای آلیاژ مونل ۴۰۰ مناسب باشد. در روش‌های حالت جامد، ساختار انجمادی، به دلیل عدم ذوب ماده، وجود نداشته و معمولاً میزان حرارت ورودی بسیار کم‌تر از روش‌های ذوبی است [6-10].

روش جوشکاری همزن اصطکاکی، به عنوان یکی از روش‌های اتصال‌دهی حالت جامد، برای جوشکاری فلزات و آلیاژهای مختلف مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در جوشکاری همزن اصطکاکی یک ابزار چرخان (متشکل از پین و شانه) با سرعت چرخشی مشخص وارد درز جوش شده و با حرکت در امتداد درز جوش، اتصال را به وجود

می‌آورد. در واقع، حرارت ناشی از اصطکاک ابزار و تغییر شکل پلاستیک شدید اعمال شده، باعث اختلاط و اتصال فلزات می‌شود. از متغیرهای این فرآیند می‌توان به سرعت چرخشی، سرعت پیشروی، نیروی عمودی، شکل و ابعاد هندسی ابزار اشاره کرد [10-14].

علی‌رغم تحقیقات گسترده انجام شده در زمینه جوشکاری همزن اصطکاکی آلیاژهای گوناگون، بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط نویسندگان، پژوهشی در راستای جوشکاری همزن اصطکاکی مونل ۴۰۰ صورت نپذیرفته است. بنابراین، در تحقیق حاضر به بررسی تاثیر جوشکاری همزن اصطکاکی بر ریزساختار، زیرساختار و خواص مکانیکی آلیاژ مونل ۴۰۰ پرداخته شده است. امید است اطلاعات پایه‌ای موجود در تحقیق حاضر، بستر جدیدی برای تحقیقات آینده در زمینه اتصال آلیاژهای مونل را فراهم آورد.

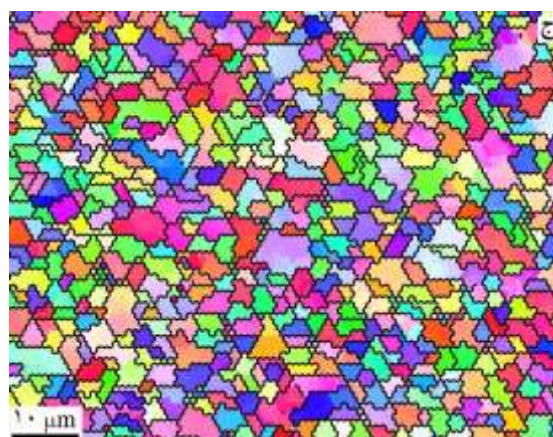
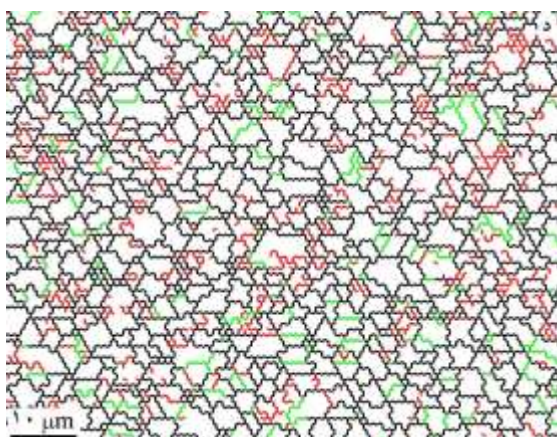
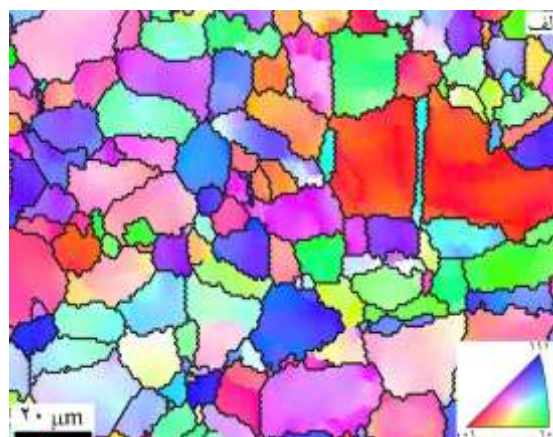
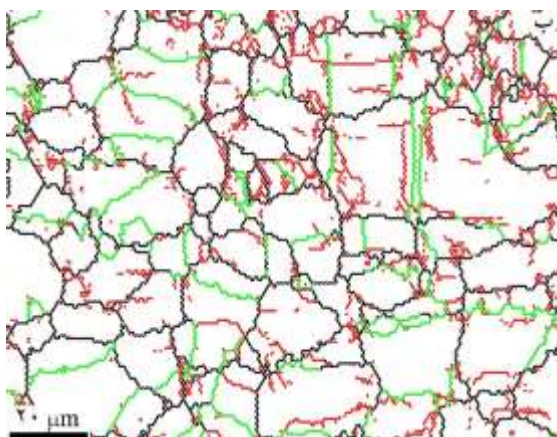
روش تحقیق

در این تحقیق، از جوشکاری همزن اصطکاکی برای اتصال ورق مونل ۴۰۰ به طول ۱۰۰ میلیمتر، به عرض ۱۰۰ میلیمتر و ضخامت ۲ میلیمتر و با ساختار اولیه آنیل شده استفاده شد. ابزاری متشکل از شانه (به قطر ۱۲ میلیمتر) و پین استوانه‌ای ساده (به قطر ۳ و ارتفاع ۱/۷۵ میلیمتر) از جنس کاربید تنگستن طراحی شد. برای انجام جوشکاری، از دستگاه فرز نیمه سنگین بهره گرفته شد. زاویه ابزار با بردار عمود بر سطح ورق ثابت و برابر ۳ درجه در نظر گرفته شد و جوشکاری به صورت بدون درز در یک پاس و در سرعت‌های چرخشی ۴۰۰ دور بر دقیقه و پیشروی ۱۰۰ میلیمتر بر دقیقه انجام گردید. برای بررسی ریزساختار، بافت و مهندسی مرزانه نواحی فلز پایه و ناحیه همزده جوش (ناحیه مرکزی جوش) از آزمون پراش الکترون‌های برگشتی استفاده به عمل آمد. زیرساختار نواحی فلز پایه و ناحیه همزده جوش به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد ارزیابی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری سختی، از آزمون میکروسختی ویکرز با بار ۵۰ g و مدت زمان ۱۰ s ثانیه استفاده شد.

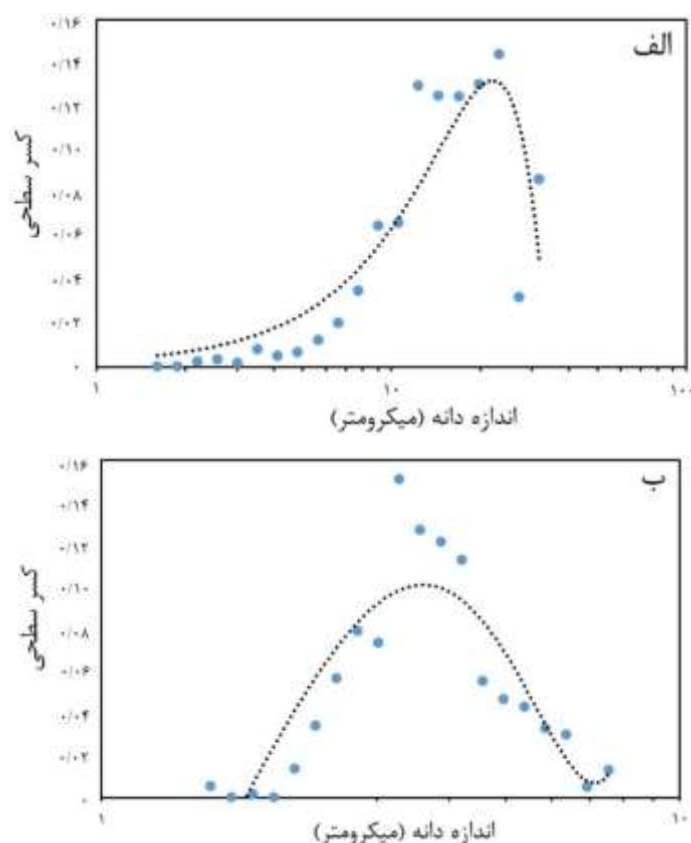
نتایج و بحث

شده‌اند. با توجه به شکل (۱)، در اثر جوشکاری همزن اصطکاکی دانه‌های هم محور درشت به دانه‌های هم محور ریز تبدیل شده‌اند. به طوریکه اکثر دانه‌های فلز پایه دارای اندازه ۱۰ الی ۳۵ میکرومتر (شکل (۲-الف)) و دانه‌های ناحیه جوش دارای اندازه ۲ الی ۵ میکرومتر (شکل (۲-ب)) می‌باشند. ریزدانه شدن در اثر جوشکاری همزن اصطکاکی را می‌توان ناشی از پدیده‌های دینامیکی دانست. با توجه به حضور همزمان تغییر شکل پلاستیک ماده و افزایش دما در حین فرآیند، پدیده‌های بازیابی و تبلور مجدد دینامیکی در ناحیه مرکزی همزده جوش اتفاق می‌افتند.

نتایج آنالیز تفرق الکترون‌های برگشتی شامل نقشه‌های جهت‌گیری، نقشه‌های مرزدانه‌ای، توزیع اندازه دانه، توزیع انواع مرزدانه‌ها، توزیع مرزهای شبکه منطقه انطباق، توزیع زاویه ناهم‌سویی و نتایج بافت فلز پایه و ناحیه مرکزی جوش می‌باشد که در شکل‌های (۴-۱) نشان داده شده‌اند. در تمامی نقشه‌های جهت‌گیری و مرزدانه‌ای مرزهای کوچک زاویه با زاویه ناهم‌سویی بین ۲ تا ۱۵ درجه با رنگ قرمز، مرزهای بزرگ زاویه با زاویه ناهم‌سویی بیشتر از ۱۵ درجه با رنگ سیاه و مرزهای شبکه منطقه انطباق با رنگ سبز نمایش داده



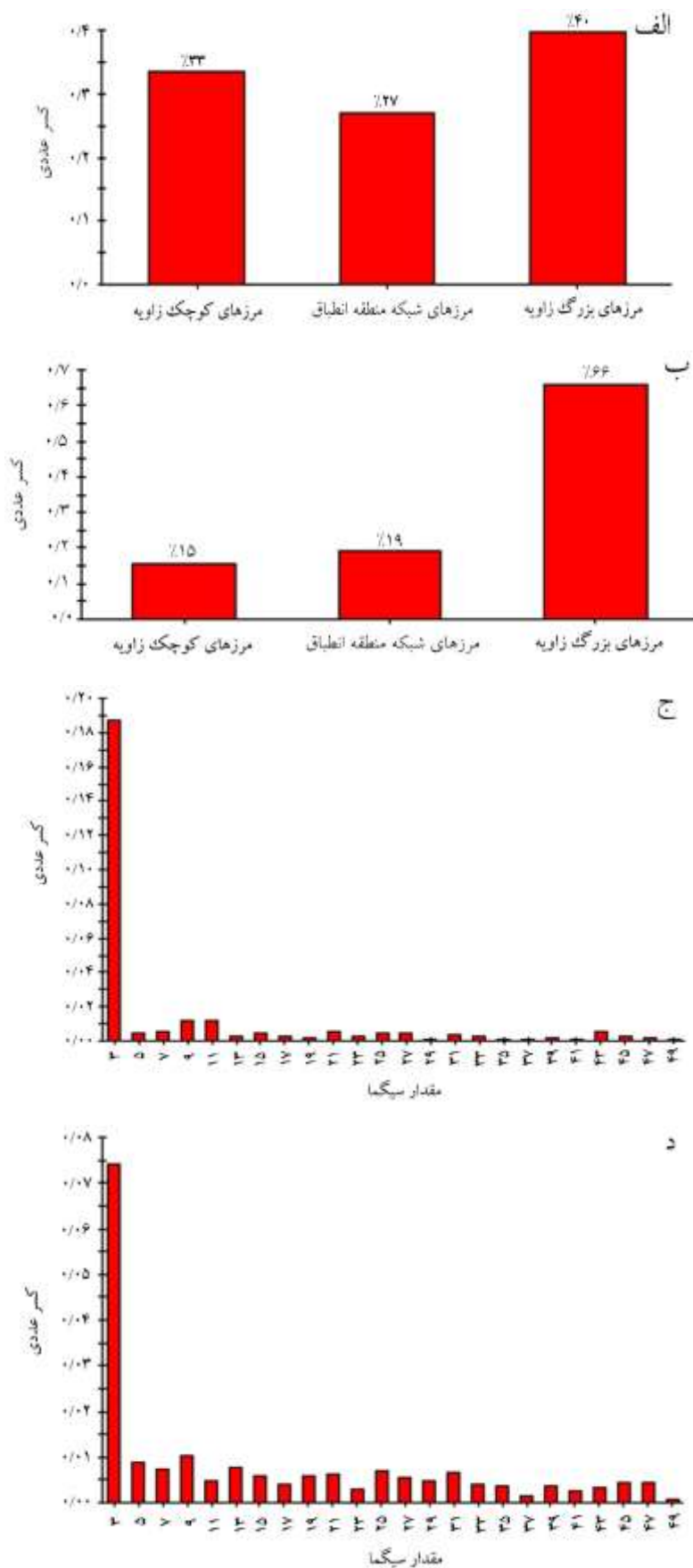
شکل ۱ نقشه‌های جهت‌گیری و مرزدانه‌ای مربوط به فلز پایه (الف و ب) و ناحیه همزده جوش (ج و د) در مقطع عمود بر جهت جوشکاری. در نقشه‌های مرزدانه‌ای، مرزهای کوچک زاویه، بزرگ زاویه و مرزهای شبکه منطقه انطباق به ترتیب با رنگ‌های قرمز، سیاه و سبز نشان داده شده‌اند. در شکل الف، مثلث راهنمای جهت‌گیری نشان داده شده است که در همه نقشه‌های جهت‌گیری مقاله مورد استفاده قرار گرفته است

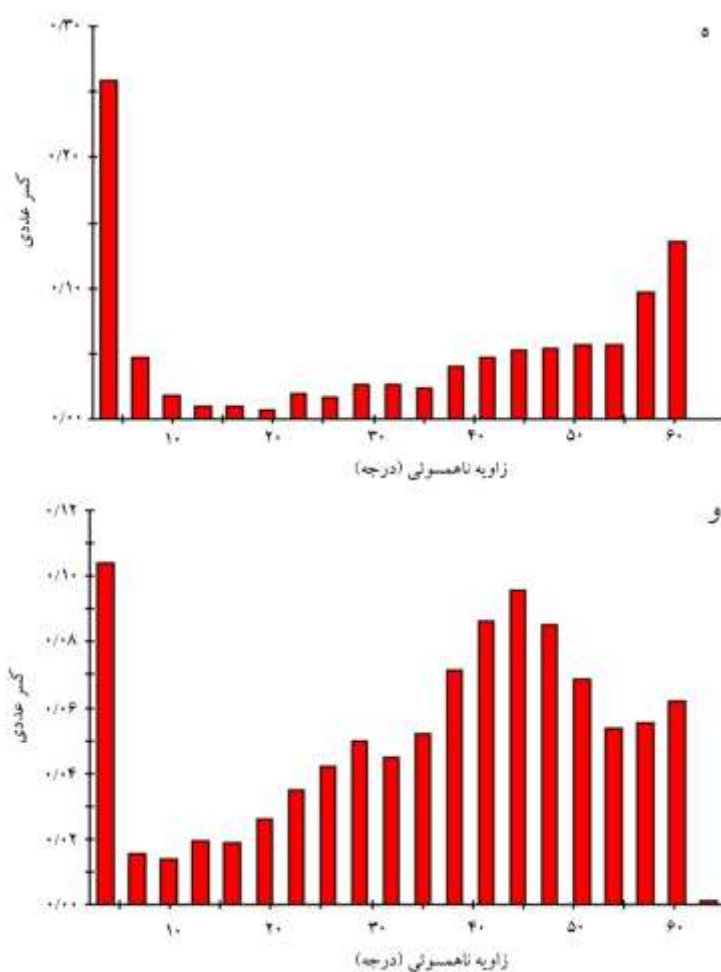


شکل ۲ (الف) توزیع اندازه دانه در فلز پایه، (ب) و ناحیه همزده جوش

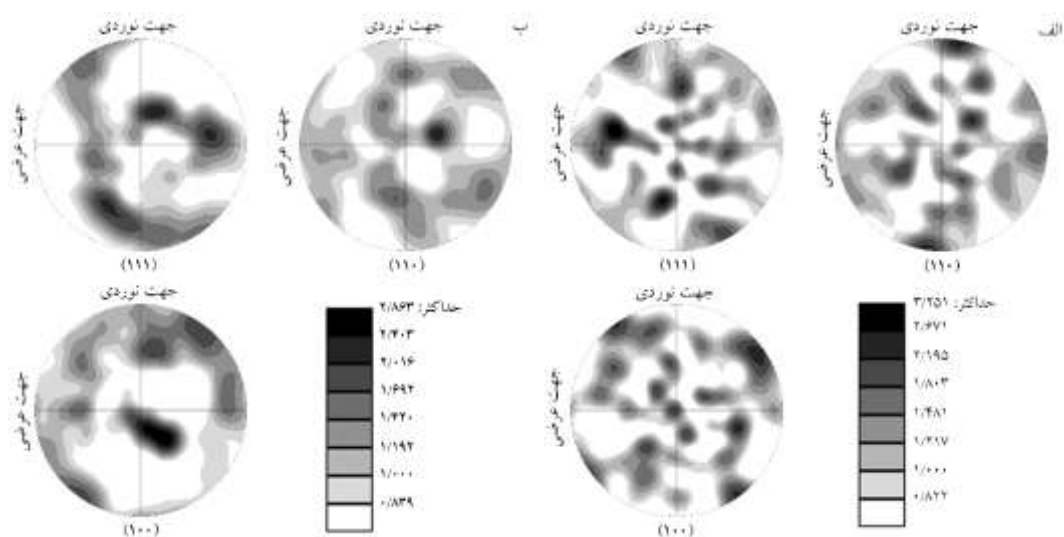
دوقلویی هستند (شکل (۳-د)). مقایسه نتایج مربوط به فلز پایه و ناحیه مرکزی جوش در شکل (۳) نشان می‌دهد که مکانیزم حاکم بر تحولات ریزساختاری باعث کاهش مرزهای کوچک زاویه و دوقلویی شده و باعث افزایش مرزهای بزرگ زاویه شده است. همچنین با توجه به توزیع زاویه ناهمسوئی (شکل‌های (۳-ه و و)) و نتایج بافت در شکل ۴، در اثر جوشکاری همزن اصطکاکی توزیع زاویه ناهمسوئی به توزیع تصادفی نزدیک‌تر شده و بافت تصادفی افزایش یافته است. نکته قابل توجه دیگر در شکل (۴-الف) این هست که بافت موجود در فلز پایه دچار اندکی چرخش شده و لذا مولفه‌های آن با مولفه‌های ایده‌آل بافت تغییر شکل یا تبلور مجدد فلزات با ساختار مکعبی وجوه پر متفاوت است. دلیل این موضوع می‌تواند تقابل بافت تغییر شکل با بافت تبلور مجدد ناشی از آنیل باشد.

با توجه به شکل (۳-الف)، فلز پایه حاوی ۳۳ درصد مرز کوچک زاویه و ۶۷ درصد مرزهای بزرگ زاویه بوده است. ۴۰ درصد مرزهای بزرگ زاویه از نوع تصادفی بوده و بقیه آن از نوع مرزهای شبکه منطقه انطباق هستند. شکل (۳-ج) نشان می‌دهد که اکثر مرزهای شبکه منطقه انطباق از نوع مرز سیگما ۳ هستند که معرف مرزهای دوقلویی می‌باشند. مرزهای سیگما ۳، در واقع بیانگر رابطه جهت‌گیری دوقلویی درجه اول در فلزات با شبکه بلوری مکعبی وجوه پر هستند که مشخصه آن‌ها چرخش ۶۰ درجه‌ای حول محور بلوری $\langle 111 \rangle$ می‌باشد (شکل (۳-ه)) [15]. حضور مرزهای سیگما ۳ در ریزساختار فلزات پایه، نشان دهنده وقوع تبلور مجدد و رشد دانه در حین آنیل و آماده‌سازی آن‌ها می‌باشد. شکل (۳-ب) نشان می‌دهد که فلز جوش حاوی ۱۵ درصد مرز کوچک زاویه، ۶۶ درصد مرزهای بزرگ زاویه تصادفی و ۱۹ درصد مرزهای شبکه منطقه انطباق می‌باشد. در ناحیه همزده جوش نیز اکثر مرزهای سیگما از نوع سیگما ۳ یا مرزهای





شکل ۳ توزیع انواع مرزدهانه‌ها، توزیع مرزهای شبکه منطقه انطباق و توزیع زاویه ناهمسویی در فلز پایه (به ترتیب الف، ج و ه) و در ناحیه همزده جوش (به ترتیب ب، د و و)



شکل ۴ (الف) تصاویر قطبی مربوط به نواحی فلز پایه، (ب) و همزده جوش

مقاومت ماده در برابر تغییر شکل پلاستیک اعمالی از طرف نافذ تعریف کرد. مکانیزم‌های استحکام دهی در فلزات و آلیاژهای چندبلوری که باعث افزایش تنش برشی بحرانی روی صفحات لغزش می‌شوند شامل استحکام‌دهی ناشی از رسوبات ($\Delta\tau_{ppt}$)، استحکام دهی ناشی از محلول جامد ($\Delta\tau_{ss}$)، استحکام دهی ناشی از نابجایی‌ها ($\Delta\tau_D$)، استحکام دهی ناشی از مرزدانه‌ها ($\Delta\sigma_{gb}$) و استحکام دهی ناشی از بافت بلوری می‌باشند. بنابراین استحکام تسلیم (σ_y) را می‌توان به صورت معادله (۱) در نظر گرفت [21,22]:

$$\sigma_y = \Delta\sigma_{gb} + M\tau_{tot} = \Delta\sigma_{gb} + M \left[\Delta\tau_0 + \Delta\tau_{ss} + (\Delta\tau_D^2 + \Delta\tau_{ppt}^2)^{1/2} \right] \quad (1)$$

که در آن، M یک ضریب جهت‌گیری بلوری است که معمولاً همان ضریب تیلور می‌باشد، τ_{tot} همان تنش برشی بحرانی (CRSS) بوده و $\Delta\tau_0$ استحکام ذاتی فلز خالص است. بر اساس معادله (۱) و با علم به اینکه ریزساختار فلزات پایه مورد استفاده در این تحقیق بدون رسوب می‌باشد و نیز این که جوشکاری همزن اصطکاکی باعث تغییر در ترکیب شیمیایی فلزات نمی‌شود، مکانیزم‌های احتمالی که باعث به وجود آمدن استحکام‌های متفاوت در فلز پایه و جوش شده‌اند را می‌توان از نوع $\Delta\tau_D$ ، $\Delta\sigma_{gb}$ و استحکام دهی ناشی از بافت بلوری دانست. افزایش استحکام ناشی از مرزدانه‌ها در یک نمونه تبلور مجدد یافته را می‌توان به صورت معادله (۲) بیان کرد [23]:

$$\Delta\sigma_{gb} = \alpha_2 G b \left[(1 - f_{Re}) \left(\frac{1}{\delta} \right) + f_{Re} \left(\frac{1}{D} \right) \right] \quad (2)$$

که در آن α_2 ثابت، G مدول برشی، b بردار برگرز، f_{Re} کسر حجمی دانه‌های تبلور مجدد یافته، δ اندازه دانه‌های فرعی در بخش تبلور مجدد نیافته و D اندازه متوسط دانه‌بندی دانه‌های تبلور مجدد یافته است. با توجه به ریزساختار فلزات پایه و ناحیه جوش (شکل‌های ۱ و ۲) و نیز معادله (۲) می‌توان نتیجه گرفت که مقدار $\Delta\sigma_{gb}$ ناحیه جوش بیشتر از فلز پایه مربوطه خواهد بود. عبارتی، بطور کمی اندازه دانه

مشخصات به دست آمده حاکی از آن هست که در حین فرآیند، مکانیزم تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته با مراحل مجزای جوانه‌زنی و رشد رخ داده است. مکانیزم اصلی جوانه‌زنی در تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته از طریق مکانیزم تاول زدن بوده که در آن لغزش یا برش مرزدانه‌ای و در ادامه تشکیل مرزهای دوقلویی یا فرعی انجام می‌گیرد. در این مکانیزم، در مرحله اول در نزدیکی مرزدانه‌های اصلی شیب چگالی نابجایی به دلیل ماهیت تغییر شکل غیر یکنواخت به همراه تشکیل مرزهای فرعی، باعث به وجود آمدن دندانه‌ها یا موج در مرزهای اصلی می‌شود. در مرحله دوم، در اثر لغزش یا برش مرزدانه‌ای یک نواحی پر کرنش در اطراف دندانه‌ها به وجود می‌آید که به دلیل مقاومت دندانه‌ها در برابر لغزش مرزدانه‌ای می‌باشد. به وجود آمدن نواحی پر کرنش، نیروی محرکه لازم برای تاول زدن مرز را تأمین می‌کند. در مراحل بعد، تاول به وجود آمده در مرز از طریق تشکیل مرزهای کوچک زاویه و یا مرز دوقلویی به جوانه تبدیل شده و رشد می‌کند [16-20]. همچنین در مراجع اشاره شده است که در شرایط نرخ کرنش کم و دمای تغییر شکل زیاد، جوانه از طریق تشکیل مرز دوقلویی به وجود می‌آید در حالیکه در شرایط نرخ کرنش زیاد و دمای تغییر شکل کم، از طریق تشکیل مرز کوچک زاویه به وجود می‌آید [16]. از دیدگاه بافت‌شناسی به دلیل وجود مراحل جوانه‌زنی و رشد در تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته و تشکیل دانه‌های جدید با جهت‌گیری متفاوت از زمینه، این مکانیزم بافت اولیه را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. به طوریکه اکثر محققین اذعان داشته‌اند که در اثر تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته بافت تغییر شکل اولیه کاملاً از بین می‌رود [16-18]. تصادفی شدن بافت در ناحیه مرکزی جوش که در شکل (۴) نشان داده شده است، احتمال وقوع تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته را در تحقیق حاضر قوت می‌بخشد.

نتایج آزمون میکروسختی نشان دادند که سختی فلز پایه و ناحیه مرکزی جوش به ترتیب ۱۶۲-۱۷۵ ویکرز و ۲۰۷-۲۱۸ ویکرز بوده است که معرف افزایش سختی در اثر جوشکاری همزن اصطکاکی است. سختی را می‌توان به عنوان

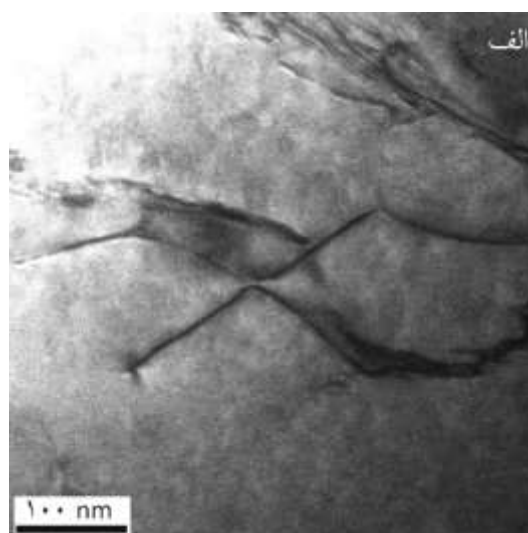
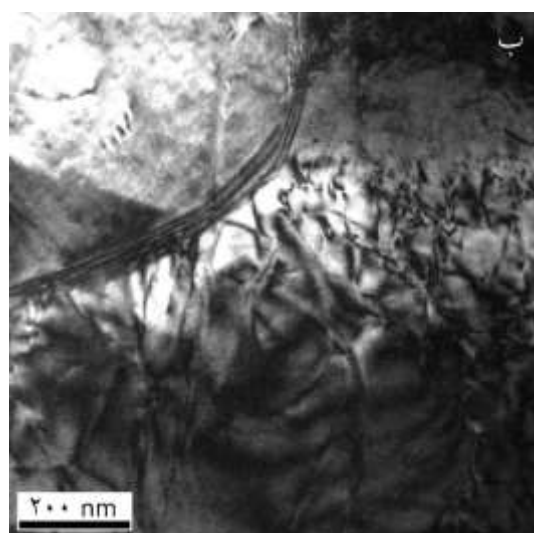
همزن اصطکاکی، چگالی نابجایی افزایش داشته است. بنابراین، مقدار $\Delta\tau_D$ برای ناحیه همزده جوش بیشتر از فلز پایه خواهد بود. در معادله (۱)، تاثیر بافت بلوری بر استحکام، در قالب ضریب تیلور یا همان M خود را نمایان می‌کند. برای بررسی تاثیر بافت بلوری بر سختی، مقدار ضریب تیلور برای نواحی فلز پایه و ناحیه همزده جوش نمونه به وسیله اطلاعات پراش الکترون‌های برگشتی و با در نظر گرفتن فشار تک‌محوری در راستای عمود بر سطح نمونه محاسبه شدند. همچنین، نقشه عدد تیلور مربوط به فلز پایه و ناحیه همزده جوش نیز به دست آمدند که در شکل (۶) نشان داده شده‌اند. نتایج نشان دادند که عدد تیلور میانگین برای فلز پایه و ناحیه همزده جوش به ترتیب برابر با ۲/۹۶ و ۳/۱۳ می‌باشند که حاکی از افزایش آن در اثر جوشکاری همزن اصطکاکی است. بنابراین، مقدار ضریب تیلور برای ناحیه جوش بیشتر از فلز پایه بوده که باعث افزایش سختی و استحکام جوش حاصل می‌شود. در نتیجه، کاهش اندازه دانه، افزایش چگالی نابجایی و تغییر بافت در اثر جوشکاری همزن اصطکاکی باعث افزایش سختی در آلیاژ مونل ۴۰۰ می‌گردند.

متوسط در اثر جوشکاری همزن اصطکاکی از ۱۸/۴ میکرومتر به ۳/۸ میکرومتر کاهش یافته است. همچنین، مقدار مرزهای بزرگ زاویه از ۶۷ درصد به ۸۵ درصد افزایش یافته است. این کاهش اندازه دانه و افزایش مرزهای زاویه بزرگ سبب ایجاد موانع در برابر حرکت نابجایی شده و در نتیجه استحکام افزایش می‌یابد.

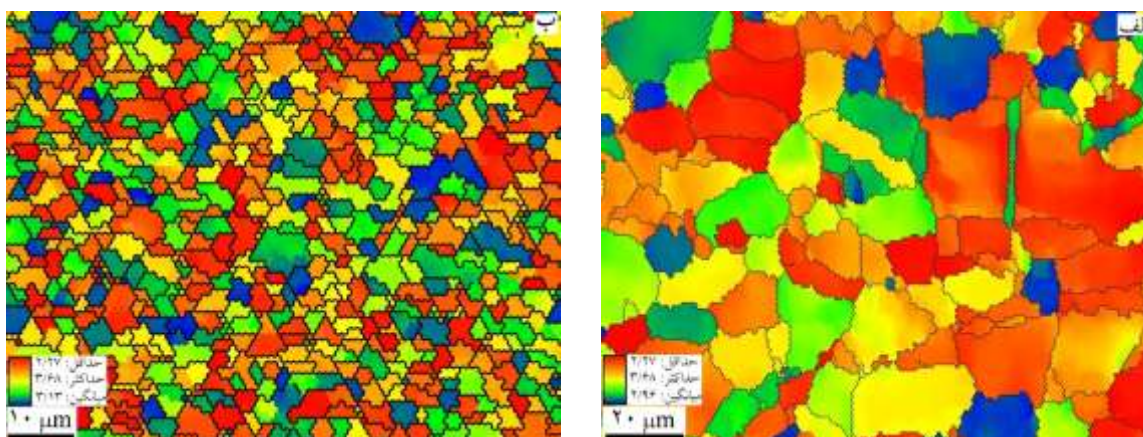
همچنین، افزایش مقدار تنش برشی CRSS ناشی از حضور نابجایی‌ها را به وسیله معادله (۳) می‌توان توضیح داد [24]:

$$\Delta\sigma_D = \alpha_1 Gb\sqrt{\rho} \quad (3)$$

که در آن α_1 عدد ثابت و ρ چگالی نابجایی‌ها می‌باشند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به ساختارهای نابجایی در فلز پایه و ناحیه همزده جوش در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۵-الف)، آلیاژ پایه مورد استفاده دارای چگالی نابجایی کم می‌باشد. دلیل این موضوع به فرآیند آنیل ابتدایی در مرحله آماده‌سازی ورق برمی‌گردد، چرا که در اثر آنیل نابجایی‌ها تحت بازیابی قرار می‌گیرند. با توجه به شکل (۵-ب) می‌توان دریافت که در اثر جوشکاری



شکل ۵ (الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نواحی فلز پایه، (ب) و همزده جوش



شکل ۶ (الف) نقشه عدد تبلور مربوط به نواحی فلز پایه، (ب) همزده جوش

نتیجه گیری

در این پژوهش جوشکاری همزن اصطکاکی آلیاژ مونل ۴۰۰ با موفقیت انجام شده و تاثیر آن بر ریزساختار، زیرساختار و سختی آلیاژ مورد بررسی قرار گرفته است. جوشکاری همزن اصطکاکی باعث کاهش اندازه دانه آلیاژ مونل ۴۰۰ شده و به شدت مقدار مرزهای بزرگ زاویه را افزایش می دهد. مکانیزم حاکم بر تشکیل دانه های ناحیه جوشکاری را می توان از نوع

تبلور مجدد دینامیکی ناپیوسته در نظر گرفت که باعث از بین رفتن بافت تغییر شکل و تصادفی شدن بافت در ناحیه همزده جوش می شود. همچنین، در اثر جوشکاری همزن اصطکاکی، سختی آلیاژ افزایش می یابد. بررسی مکانیزم های استحکام بخشی نشان می دهند که مکانیزم های استحکام بخشی ناشی از مرزدانه، نابجایی و بافت در افزایش سختی حاکم هستند.

مراجع

1. Song, K.H., Chung, Y.D. and Nakata, K., "Investigation of microstructure and mechanical properties of friction stir lap jointed Monel 400 and Inconel 600", *Metals and Materials International*, Vol. 19, pp. 571-576, (2013).
2. Singh, V.B. and Gupta, A., "The electrochemical corrosion and passivation behaviour of Monel (400) in concentrated acids and their mixtures", *Journal of Materials Science*, Vol. 36, pp. 1433-1442, (2001).
3. Ojo, O.A., Richards, N.L. and Chaturvedi, M.C., "Contribution of constitutional liquation of gamma prime precipitate to weld HAZ cracking of cast Inconel 738 superalloy", *Scripta Materialia*, Vol. 50, pp. 641-646, (2004).
4. Huang, C.A., Wang, T.H., Han, W.C. and Lee, C.H., "A study of the galvanic corrosion behavior of Inconel 718 after electron beam welding", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 104, pp. 293-300, (2007).
5. Kim, J.-D., Kim, C.-J. and Chung, C.-M., "Repair welding of etched tubular components of nuclear power plant by Nd:YAG laser", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 114, pp. 51-56, (2001).
6. Mishra, R.S. and Ma, Z.Y., "Friction stir welding and processing", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 50, pp. 1-78, (2005).

7. Amirafshar, A. and Pouraliakbar, H., "Effect of tool pin design on the microstructural evolutions and tribological characteristics of friction stir processed structural steel", *Measurement*, Vol. 68, pp. 111-116, (2015).
8. Golezani, A.S., Barenji, R.V., Heidarzadeh, A. and Pouraliakbar, H., "Elucidating of tool rotational speed in friction stir welding of 7020-T6 aluminum alloy", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 81, pp. 1155-1164, (2015).
9. Asadi, P., Akbari, M., Besharati Givi, M.K. and Shariat Panahi, M., "Optimization of AZ91 friction stir welding parameters using Taguchi method", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, Vol. 230, pp. 291-302, (2015).
10. Asadi, P., Besharati Givi, M.K. and Akbari, M., "Simulation of dynamic recrystallization process during friction stir welding of AZ91 magnesium alloy", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 83, pp. 301-311, (2016).
11. Heidarzadeh, A., Khodaverdizadeh, H., Mahmoudi, A. and Nazari, E., "Tensile behavior of friction stir welded AA 6061-T4 aluminum alloy joints", *Materials & Design*, Vol. 37, pp. 166-173, (2012).
12. Heidarzadeh, A. and Saeid, T., "A comparative study of microstructure and mechanical properties between friction stir welded single and double phase brass alloys", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 649, pp. 349-358, (2016).
13. Heidarzadeh, A. and Saeid, T., "Correlation between process parameters, grain size and hardness of friction-stir-welded Cu-Zn alloys", *Rare Metals*, Vol. pp. 1-11, (2016).
14. Heidarzadeh, A., Saeid, T. and Klemm, V., "Microstructure, texture, and mechanical properties of friction stir welded commercial brass alloy", *Materials Characterization*, Vol. 119, pp. 84-91, (2016).
15. Etter, A.L., Baudin, T., Fredj, N. and Penelle, R., "Recrystallization mechanisms in 5251 H14 and 5251 O aluminum friction stir welds", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 445-446, pp. 94-99, (2007).
16. Fonda, R.W., Bingert, J.F. and Colligan, K.J., "Development of grain structure during friction stir welding", *Scripta Materialia*, Vol. 51, pp. 243-248, (2004).
17. Ghosh, M., Kumar, K. and Mishra, R.S., "Analysis of microstructural evolution during friction stir welding of ultrahigh-strength steel", *Scripta Materialia*, Vol. 63, pp. 851-854, (2010).
18. Miura *, H., Sakai, T., Andiarwanto, S. and Jonas, J.J., "Nucleation of dynamic recrystallization at triple junctions in polycrystalline copper", *Philosophical Magazine*, Vol. 85, pp. 2653-2669, (2005).
19. Miura, H., Aoyama, H. and Sakai, T., "Effect of Grain-Boundary Misorientation on Dynamic Recrystallization of Cu-Si Bicrystals", *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 58, pp. 267-275, (1994).
20. Sakai, T., Belyakov, A., Kaibyshev, R., Miura, H. and Jonas, J.J., "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions", *Progress in Materials Science*, Vol. 60, pp. 130-207, (2014).

21. Starink, M.J., Deschamps, A. and Wang, S.C., "The strength of friction stir welded and friction stir processed aluminium alloys", *Scripta Materialia*, Vol. 58, pp. 377-382, (2008).
22. Starink, M.J. and Wang, S.C., "A model for the yield strength of overaged Al-Zn-Mg-Cu alloys", *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 5131-5150, (2003).
23. Xue, Z., Huang, Y. and Li, M., "Particle size effect in metallic materials: a study by the theory of mechanism-based strain gradient plasticity", *Acta Materialia*, Vol. 50, pp. 149-160, (2002).
24. Wang, S., Zhu, Z. and Starink, M., "Estimation of dislocation densities in cold rolled Al- Mg- Cu- Mn alloys by combination of yield strength data, EBSD and strength models", *Journal of microscopy*, Vol. 217, pp. 174-178, (2005).

بررسی تأثیر زیرکونیای کلوئیدی بر مقاومت به خوردگی جرم‌های آلومینایی کم سیمان در برابر سرباره فولاد*

مقاله علمی - پژوهشی

مصطفی عبادی^(۱) اسمعیل صلاحی^(۲) هودسا مجیدیان^(۳) آیدا فایقی‌نیا^(۴)

چکیده

هدف از انجام این پروژه بهبود مقاومت به خوردگی جرم‌های پایه آلومینایی کم سیمان و فوق کم سیمان در برابر سرباره کوره قوس الکتریکی است. برای این منظور زیرکونیای کلوئیدی به مقدار ۱، ۲ و ۴ درصدوزنی جایگزین سیمان آلومینات کلسیمی شد. از ضریب آندریازن $q=0.23$ جهت تهیه نمونه مرجع با ۵٪ سیمان استفاده شد. چگالی و تخلخل نمونه‌های سینتر شده در دمای 1620°C و مقاومت به خوردگی آنها اندازه‌گیری شد. همچنین بررسی‌های ریز ساختاری با پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه‌های دارای زیرکونیای کلوئیدی، تخلخل بیشتری داشتند و نفوذ سرباره در آنها افزایش یافت. مقاومت به خوردگی با ۲٪ وزنی زیرکونیای کلوئیدی بهبود یافت.

واژه‌های کلیدی فولاد، خوردگی، زیرکونیا، آلومینا.

Effect of Colloid Zirconia on Corrosion Resistance of Low Cement Alumina Mortar under Arc Furnace Slag

M. Ebadi

E. Salahi

H. Mjidian

A. Faeghinia

Abstract

The purpose of this project is to improve the corrosion resistance of alumina base low-cement and ultra-low cement mortar against arc furnace slag. For this purpose, calcium aluminate cement was replaced by 1, 2 and 4 wt.% colloidal zirconia. Andreasen coefficient of 0.23 was chosen as a reference sample using 5% cement. Density, porosity and corrosion resistance of samples sintered at a temperature of 1620°C were measured. Microstructural investigations X-ray were also done by diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Results were show that the samples which contain colloidal zirconia have higher porosity lead to the more penetration of slag. Corrosion resistance was improved by 2 wt.% colloidal zirconia.

Key Words Steel, Corrosion, Zirconia, Alumina.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۸/۱۷ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۴/۲۶ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

(۲) استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

Email: h.majidian@merc.ac.ir

(۳) نویسنده مسئول، استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

(۴) دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

مقدمه

مواد نسوز، طبق تعریف مواد مقاوم به گرما هستند و در برابر تنش و کرنش مکانیکی، تنش و کرنش گرمایی، خوردگی و سایش توسط ذرات جامد، مایع و گاز، نفوذ گاز و سایش مکانیکی در دماهای گوناگون قرار می‌گیرد [1]. توسعه مصرف‌کنندگان اصلی مانند صنعت فولاد و همچنین صنایع دیگر مانند آلومینیوم، مس، سرب، روی، شیشه و سیمان باعث فشار بر صنعت نسوز شده تا کیفیت نسوزها را افزایش دهند. نیروی محرکه برای تغییر، بهبود فناوری تولید یا طول عمر بیشتر محصول است.

در هنگام خوردگی ابتدا زمینه مورد حمله قرار می‌گیرد [2,3]. بنابراین ترکیب زمینه تأثیر مهمی بر خواص مقاومت به خوردگی دارد. اکسید کلسیم می‌تواند با آلومینا واکنش دهد و فاز هیونیت (CA_6) تشکیل دهد. در چند پژوهش به محافظت آلومینا توسط این ترکیب اشاره شده است [4-6].

انواع گوناگونی از سیستم اتصال توسعه‌یافته‌اند و در یک جرم می‌توان از چند سیستم اتصال به طور همزمان استفاده کرد. پرکاربردترین سیستم اتصال در جرم‌های نسوز سیمان آلومینات کلسیمی (CAC) است. اما به دلیل وجود اکسید کلسیم در این ترکیب امکان ایجاد فازهای دما پایین و افت خواص وجود دارد. به همین دلیل رفته‌رفته انواع پیوندهای دیگر ایجاد شد. پیوندهای کلوییدی از جمله آن‌ها است. سیلیس کلوییدی و آلومینای کلوییدی برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند [7,8]. موخوپادها و همکارانش تأثیر سل‌های مولایت و اسپینل به عنوان سیستم اتصال در جرم‌های ریختنی فوق کم سیمان پایه آلومینایی را بررسی کردند [9]. برای تولید سل مولایت، میکروسیلیس به سل آلومینا و برای تولید سل اسپینل، کلرید منیزیم به سل آلومینا اضافه شد. جرم با سیستم پیوند سل مولایت مقاومت

به خوردگی بهتری را نشان داد. تراکم نمونه شامل مولایت بیشتر بود که دلیل مقاومت بیشتر نمونه می‌تواند باشد. انتظار می‌رود با اضافه شدن زیرکونیا به ترکیب فازهای جدیدی که منجر به بهبود مقاومت به خوردگی می‌شود، تشکیل شود. خوردگی نسوزها در صنعت فولاد باعث توقف تولید و کاهش راندمان و افزایش هزینه‌ها می‌شود. بنابراین بهبود خوردگی در نسوزها از اهمیت بالایی در این صنعت برخوردار است. هدف از انجام این پروژه بررسی تأثیر زیرکونیای کلوئیدی در جهت بهبود نسبی خوردگی در نسوزها می‌باشد.

کارهای تجربی

مواد اولیه

آلومینای تبولار (۹۹٫۵٪، ۰-۴ mm و آلکان فرانسه) به عنوان اگریگیت انتخاب شد. زمینه شامل آلومینای تبولار، سیمان آلومینات کلسیمی (France, Kerneos, Secar 71) ۵٪ به عنوان سیستم اتصال، میکروسیلیس (Elkem, U9۷۱) ۳٪ به عنوان پرکننده/اصلاح‌کننده، منیزیای دد برن (۹۸٪، ایرانی) ۳٪ و زیرکونیا (چینی، فاز مونوکلینیک) تهیه شد. از دولاپیکس CE64 (zschimmer and schwarz) و تری پلی فسفات سدیم (TPP) به عنوان پراکنده ساز و اسیدسیتریک (Merc) به عنوان کندکننده گیرش استفاده شد.

توزیع اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات اگریگیت‌های جرم برای بررسی خواص با استفاده از مدل آندریازن اصلاح‌شده تعیین شد. ضریب آندریازن (q) برابر ۰/۲۳ در نظر گرفته شد. رنج توزیع دانه‌بندی در جدول (۱) و ترکیب نمونه مرجع در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۱. محدوده توزیع دانه‌بندی

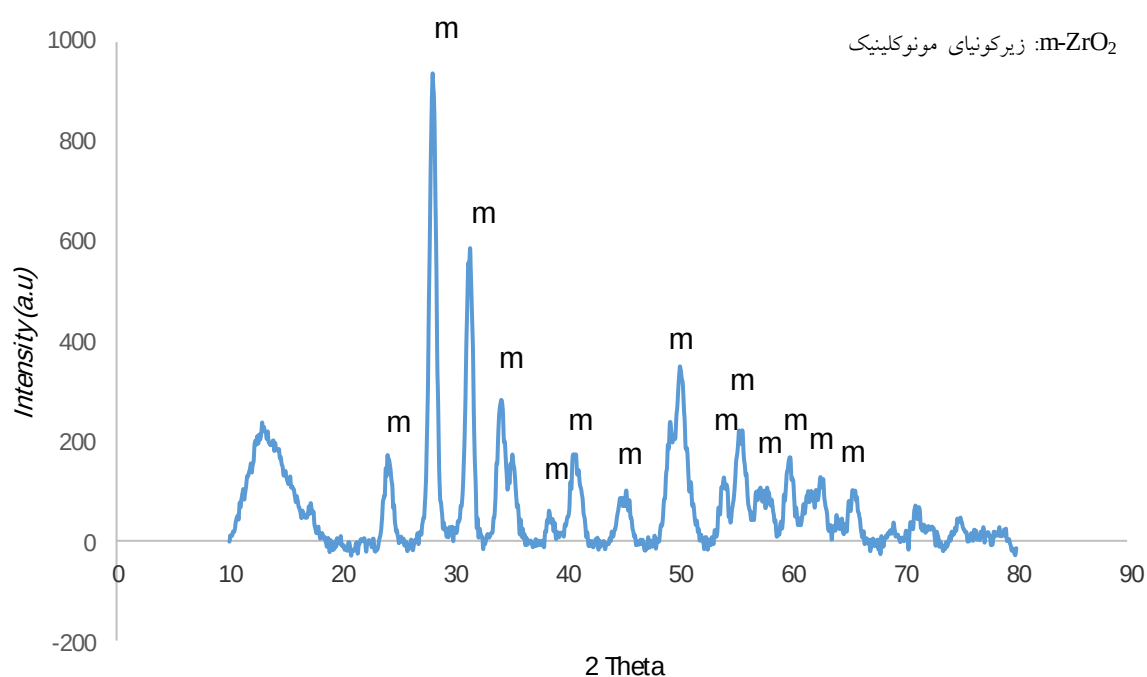
محدوده توزیع دانه‌بندی (mm)	<۰/۰۴۴	۰/۰۴۴-۰/۰۶۳	۰/۰۶۳-۰/۱۰۵	۰/۱۰۵-۰/۲۵	۰/۲۵-۰/۵۹۵	۰/۵۹۵-۱-۰	۲-۴
q=۰/۲۳ (g)	۲۹/۲۶	۳/۳۴	۵/۳۶	۱۰/۴۷	۱۲/۸	۸/۹۶	۱۳/۷

جدول ۲ ترکیب نمونه مرجع

ترکیب	ترکیب
اگریت	۶۲/۱۴
آلومینای تبلار	۲۵/۸۶
ترکیب زمینه	۳
آلومینای تبلار	۴
منیزیا	۵
میکروسیلیس	۰/۲
سیمان آلومینات کلسیم	
افزودنی	

پودر زیرکونیا با استفاده از آسیاب سیاره‌ای مورد خردایش قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس زیرکونیا در شکل (۱) آورده شده است. برای این منظور از کاپ زیرکونیایی و گلوله‌های زیرکونیایی استفاده شد. دور ۲۸۰ rpm، زمان ۲۴ ساعت و محیط آبی انتخاب شد. سپس برای پایداری ذرات زیرکونیا در آب از دولایکس CE64 و سدیم دو دسیل سولفانات (SDS) به عنوان پراکنده ساز و سرفکتانت استفاده شد. این سوسپانسیون ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. بعد از آن از اولتراسونیک معمولی به مدت ۱۰ دقیقه و اولتراسونیک پروبی به منظور شکستن آگلومرها و پایداری بیشتر ذرات استفاده شد.

در ادامه زیرکونیای کلوئیدی با ۲۰٪ wt ماده جامد در درصد‌های وزنی ۱، ۲ و ۴ جایگزین سیمان شد. به منظور ایجاد کلوئید، نیاز به ذرات با اندازه کمتر از ۱ μm داریم.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس زیرکونیا

تهیه نمونه

از مخلوط کن هوبارت برای مخلوط کردن مواد اولیه استفاده شد. به مدت یک دقیقه به صورت خشک هم‌زده شد. بعد از آن آب مورد نیاز در مدت ۱ دقیقه به ترکیب اضافه شد و هم‌زدن تا رسیدن به یک جرم خودجاری شونده ادامه یافت (حدود ۴ دقیقه). رفتار جریان با استفاده از استاندارد ASTM C۲۳۰ اندازه‌گیری شد. در تهیه نمونه به روش ریختنی جرم به داخل یک قالب با ابعاد cm^3 ۵*۵*۵ ریخته شد و به نمونه برای انجام گیرش زمان داده شد. سطح نمونه به دست آمده با استفاده از پلاستیک پوشانده شد و به منظور کامل شدن گیرش سیمان نمونه به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. سپس نمونه از قالب جدا شد و در دمای 110°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

افزودن منیزیای ددبرن منجر به افزایش درصد آب می‌شد. روشهای مختلف خردایش مورد آزمون قرار گرفت. اگرگیت‌های منیزیا توسط سنگ‌شکن فکی مورد خردایش قرار گرفت و پودر زیر $74\ \mu\text{m}$ آن مورد استفاده قرار گرفت، که این بار تأثیر زیادی روی درصد آب نداشت.

دانسیته بالک (BD) و تخلخل ظاهری (AP) با استفاده از استاندارد ASTM C ۲۰ اندازه‌گیری شد.

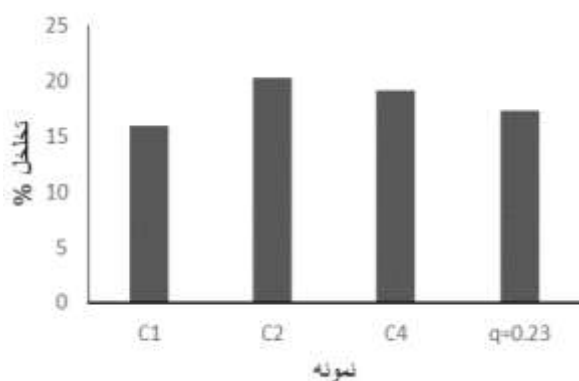
به منظور انجام تست خوردگی، در نمونه‌های شکل داده شده حفره‌ای به قطر $1/4\ \text{cm}$ و عمق $2\ \text{cm}$ ایجاد شد. در تمام نمونه‌ها $3\ \text{gr}$ سرباره در داخل حفره ریخته شد و نمونه در دمای 1620°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. بعد از آن نمونه‌ها به منظور انجام بررسی بیشتر از وسط برش داده شدند.

به منظور شناسایی و مشاهده ساختار و ریخت‌شناسی مواد از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Scanning Electron Microscopy) مدل (Cambridge Stereo Scan) UK۳۶۰ و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM و بمنظور بررسی تغییرات فازی در هر یک از نمونه‌ها از دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده شد.

نتایج و بحث

درصد تخلخل

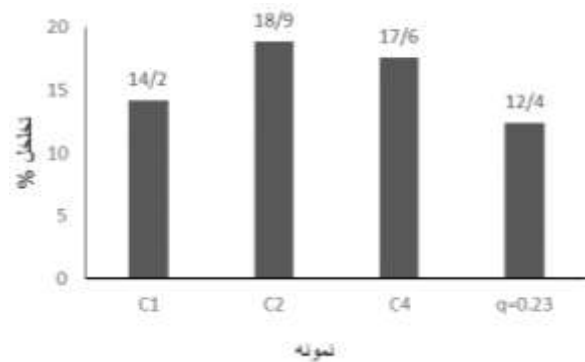
تخلخل نمونه‌های C۱، C۲ و C۴ بعد از خشک شدن در دمای 110°C در شکل (۲) آورده شده است. در نمونه C۱ با جایگزینی ۱٪ از سیمان با زیرکونیای کلوئیدی تخلخل ظاهری نیز حدود ۱٪ کاهش داشته است که می‌تواند مربوط به اندازه ذرات نزدیک به نانو زیرکونیا باشد که به تراکم بیشتر کمک کرده است. اما در دو نمونه دیگر تخلخل کمی افزایش نشان می‌دهد. بخش اصلی این افزایش مربوط به ایجاد حباب در جرم پس از افزودن کلوئید می‌باشد که در C۲ شدیدتر بود.



شکل ۲ درصد تخلخل نمونه‌های دارای کلوئید بعد از خشک شدن در دمای 110°C

تخلخل نمونه‌های C۱، C۲ و C۴ بعد از سیت‌شدن در دمای 1620°C در شکل (۳) آورده شده است. کاهش تخلخل در این نمونه‌ها بعد از سیت‌نسبت به نمونه‌های تمام سیمانی کمتر است. با کاهش سیمان، فازهای دما پایی که به سیت‌بدنه کمک می‌کرد، کمتر تشکیل شده است. نمونه C۱ حدود ۲٪ کاهش تخلخل داشت، درحالی‌که نمونه $q=0/23$ حدود ۵٪ کاهش تخلخل را نشان داد. نمونه C۲ حدود ۱/۵٪ کاهش تخلخل را نشان داد. در نمونه C۴ کاهش تخلخل ۱/۶٪ بود.

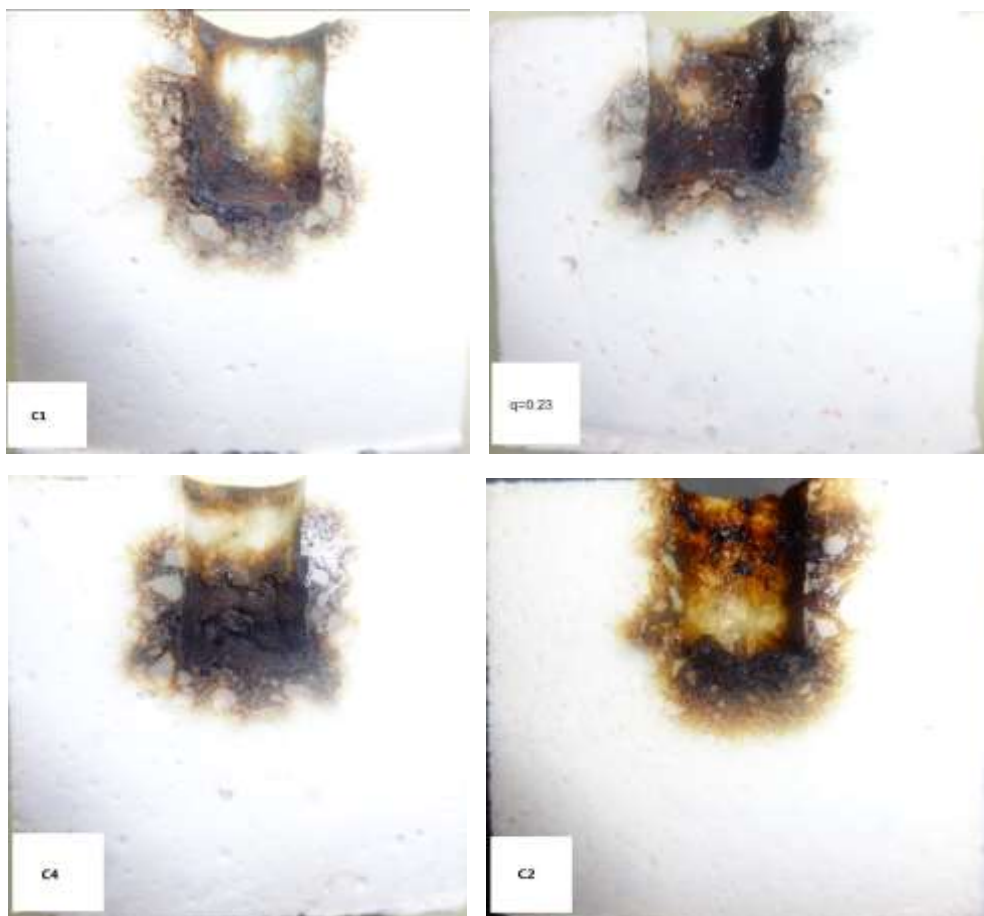
می‌توان به ترکیب جرم‌ها اضافه کرد [10]. تصاویر سطح مقطع نمونه‌های آزمون خوردگی در شکل (۴) آورده شده است. اندازه‌گیری میزان خوردگی و نفوذ که با نرم‌افزار SPIP اندازه‌گیری شده در شکل (۵) بر حسب پیکسل آورده شده است. در نمودار مشخص است که درصد خوردگی در نمونه C۲ بهتر از نمونه C۱ و C۴ است. عدد به دست آمده برای نمونه C۲، ۲۴ می‌باشد، که اختلاف کمی با شاخص خوردگی در C۴ دارد. اما با توجه به تخلخل بیشتر در نمونه C۲ نسبت به نمونه C۴ و $q=0/24$ می‌توان ادعا کرد که بهبود زیادی در مقاومت به خوردگی این نمونه حاصل شده است. اما مقاومت به نفوذ این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های تمام سیمانی کاهش یافته است که می‌تواند مربوط به افزایش درصد تخلخل در این نمونه‌ها باشد.



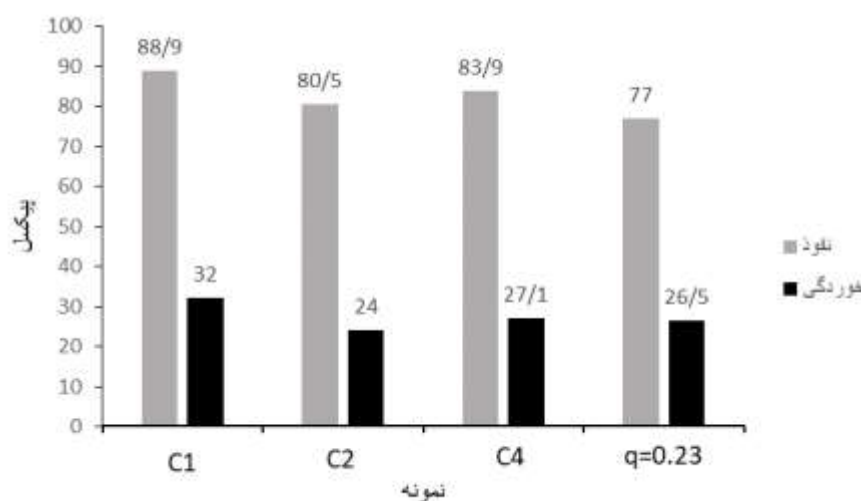
شکل ۳ درصد تخلخل نمونه‌های دارای کلویید بعد از سینتر در دمای 1620°C به مدت ۲ ساعت

خوردگی

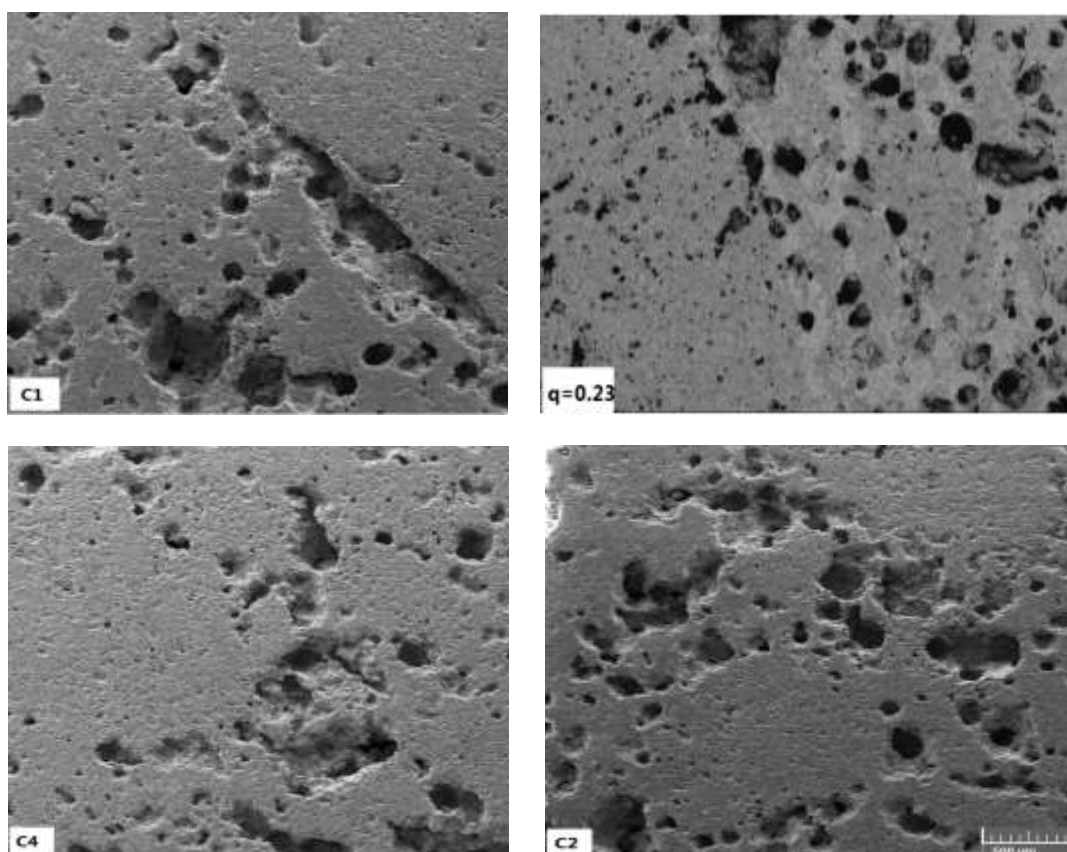
سرباره کوره قوس الکتریک شرکت فولاد مبارکه برای انجام آزمون خوردگی نمونه‌ها تهیه شد. زیرکونیا را به دلیل نسوزندگی ذاتی بالا و مقاومت خوب به محیط‌های خورنده



شکل ۴ تصویر سطح مقطع نمونه‌های خورده شده بعد از سینتر در دمای 1620°C به مدت ۲ ساعت ریزساختار



شکل ۵ میزان خوردگی و نفوذ در نمونه‌ها



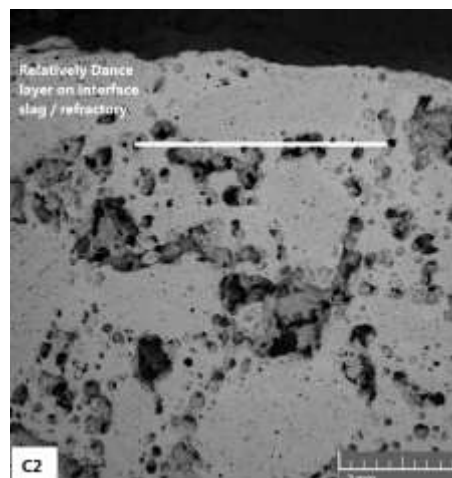
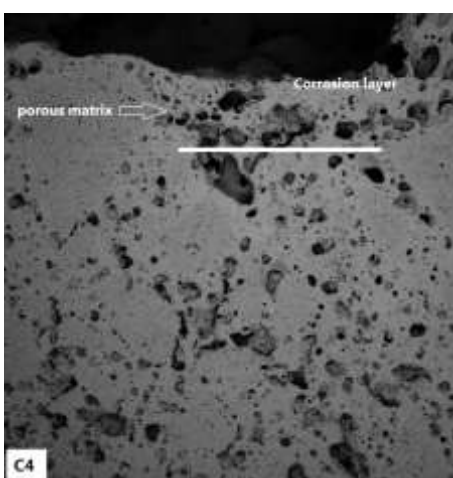
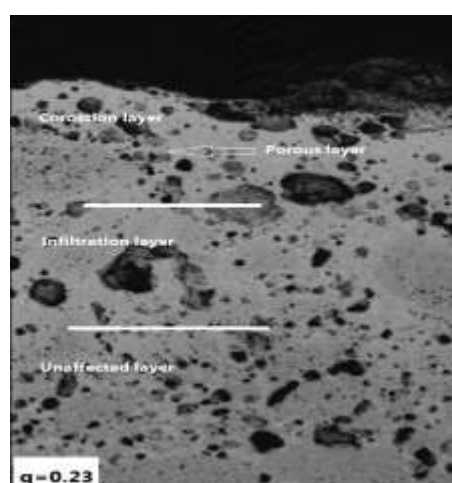
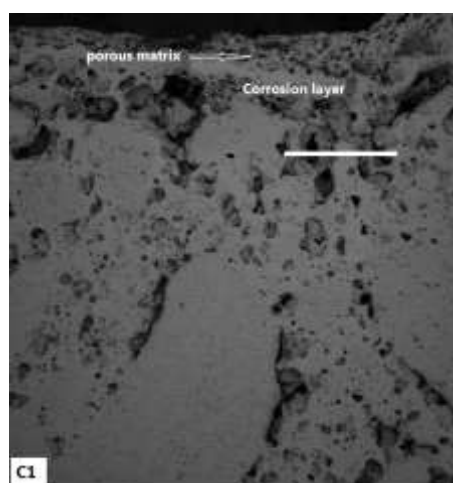
شکل ۶ ریزساختار نمونه‌ها بعد از سینتر در دمای ۱۶۲۰ °C به مدت ۲ ساعت

مهم ایجاد ترک و تخلخل بین زمینه و اگریگیت است. زمینه در هنگام سینتر شدن به دلیل ایجاد فازهای دما پایین منقبض می‌شود. اگریگیت در سینتر شرکت نمی‌کند. بنابراین در اثر

ریز ساختار نمونه‌ها بعد از سینتر در دمای ۱۶۲۰ °C به مدت ۲ ساعت در شکل (۶) آورده شده است. در ساختار تمام نمونه‌ها زمینه متخلخل مشخص است، اما نکته

اگر یگیت نمونه C۲ نسبت به نمونه‌های دیگر کمتر است. بنابراین انتظار می‌رود به دلیل افزایش سطح، خوردگی افزایش یابد، درحالی‌که مقاومت به خوردگی در این ترکیب بهبود داشته است. به نظر می‌رسد در این نمونه تاثیر ترکیب سیمان و جایگزینی آن با زیرکونیا توانسته خوردگی غیرمستقیم را افزایش دهد. فازهای تشکیل شده در این نمونه اهمیت زیادی در خواص به دست آمده دارد، بنابراین فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ریز ساختار نواحی خورده شده در نمونه‌های $q=0/23$ ، C۱، C۲ و C۴ در شکل (۷) آورده شده است.]

این انقباض بین زمینه و اگر یگیت ممکن است ترک ایجاد شود. عامل تاثیر گذار دیگر فازهایی است که ایجاد می‌شود. در این ترکیب به دلیل حضور منیزیا و آلومینا، اسپینل تشکیل می‌شود. تشکیل فاز اسپینل با افزایش حجم همراه است. این افزایش حجم می‌تواند عاملی برای پر کردن تخلخل‌ها و فاصله بین زمینه و اگر یگیت باشد. از طرفی تشکیل اسپینل می‌تواند منجر به ایجاد ریزترک شود [11]. به نظر می‌رسد در نمونه $q=0/23$ این انقباض و انبساط نسبتاً متعادل بوده است. در این نمونه بین اگر یگیت و زمینه تقریباً ترکیبی دیده نمی‌شود اما تخلخل وجود دارد. زمینه C۱ نسبت به دو نمونه C۲ و C۴ متراکم‌تر است که این می‌تواند به دلیل بالا بودن درصد سیمان باشد. تراکم زمینه در اطراف



شکل ۷ ریزساختار سطح در تماس با سرباره

حضور دارند. اما ژلنیت کاهش یافته است و فازهای دارای آهن (Fe_2SiO_4) ایجاد شده است. در واقع اکسید آهن به فازهای با مقاومت شیمیایی پایین یا دمای ذوب پایین حمله کرده است. از طرفی فاز هیبونیت که مانند یک لایه محافظ عمل می‌کند تشکیل شده است.

برای مقایسه فازهای تشکیل شده در نمونه $q=0/23$ و نمونه C_4 پراش پرتو ایکس این دو نمونه بعد از سیتتر در دمای 1620°C به مدت ۲ ساعت در شکل (۹) آورده شده است. آلومینا و اسپینل دو فاز اصلی در این نسوزها هستند. با کاهش درصد سیمان از ۵٪ در نمونه $q=0/23$ به ۱٪ در نمونه C_4 شدت پیک‌های مربوط به فاز آلومینا افزایش یافته است. مشخص است که فازهایی مانند ژلنیت در نمونه C_4 کاهش داشته است.

نمونه‌های دارای زیرکونیای کلئیدی به منظور بررسی فازهای موجود توسط پراش پرتو ایکس مورد آنالیز قرار گرفت. شکل (۱۰) تفاوت پراش پرتو ایکس ناحیه نفوذ نمونه‌های $q=0/23$ ، C_1 ، C_2 و C_4 را نشان می‌دهد. مشخص است که فاز اصلی در این نواحی همچنان آلومینا است. فاز اسپینل نیز حضور دارد. درصد اسپینل در نمونه‌های گوناگون تغییر چندانی نمی‌کند. این مسئله می‌تواند به دلیل تغییر نکردن درصد آلومینا و منیزیا در ترکیب باشد. اما فازهای دیگر مانند ژلنیت در اثر حمله سرباره کاهش یافته‌اند. فاز سیلیکات آهن در ناحیه نفوذ نمونه $q=0/23$ ایجاد شده است. به نظر می‌رسد در نمونه‌های دیگر این فاز کاهش یافته است. هیبونیت در ترکیبات گوناگون درصدهای متفاوتی دارد. پیک مربوط به این فاز در نمونه C_2 بیشترین شدت را داراست، در حالی که این پیک در نمونه C_4 تقریباً محو شده است. شدت پیک هیبونیت در نمونه‌های $q=0/23$ و C_1 پایین است. مصرف شدن اکسید کلسیم منجر به افزایش ویسکوزیته می‌شود [12]. شدت پیک‌های مربوط به آلومینا در نمونه C_2 کاهش یافته است که می‌تواند مربوط به مصرف شدن آلومینا برای تشکیل هیبونیت باشد. با وجود فاز هیبونیت

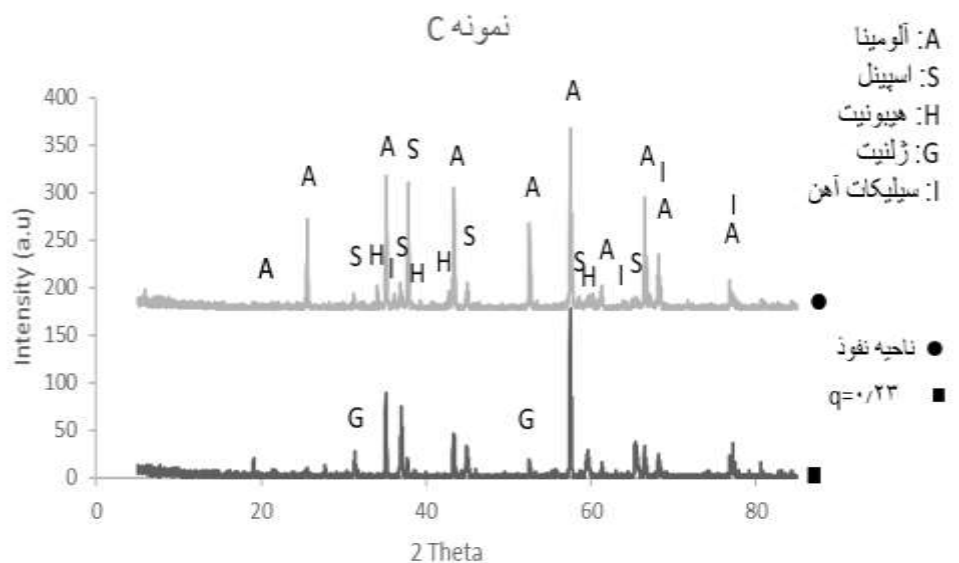
عمق خوردگی در نمونه‌های گوناگون متفاوت است. در نمونه $q=0/23$ در سطح تماس سرباره و نسوز تخلخل زیادی ایجاد شده است که مربوط به حل شدن زمینه در سرباره است. در اثر حل شدن زمینه، اگرگیت که عامل اصلی مقاومت در برابر سرباره است، به داخل سرباره می‌افتد و سطح بیشتری از زمینه در برابر خوردگی قرار می‌گیرد. در قسمت نفوذ سرباره در زمینه، ساختار نسبتاً متراکمی ایجاد شده است که مربوط به پر شدن تخلخل‌های نمونه توسط سرباره است. در نمونه‌های C_1 ، C_2 و C_4 تشخیص نواحی از هم مشکل است. در نمونه‌های C_1 و C_2 مرز بین ناحیه نفوذ و نسوز قابل تشخیص نیست. اما در این دو نمونه نیز در سطح تماس نسوز/سرباره لایه متخلخل مشخص است. در نمونه C_2 ، در سطح تماس نسوز و سرباره ساختار نسبتاً متراکمی ایجاد شده است و اطراف اگرگیت‌ها تخلخل کمتری وجود دارد، با این‌که نزدیک‌ترین سطح از نسوز می‌باشد که در تماس با سرباره بوده است. در تصویر سطح مقطع نمونه C_2 (شکل ۴) مشخص است که سطح سرباره/نسوز نسبتاً صاف است و کمتر خورده شده است. دلیل آن می‌تواند به نوع فازهای ایجاد شده در این سطح مربوط باشد.

شناسایی فازی

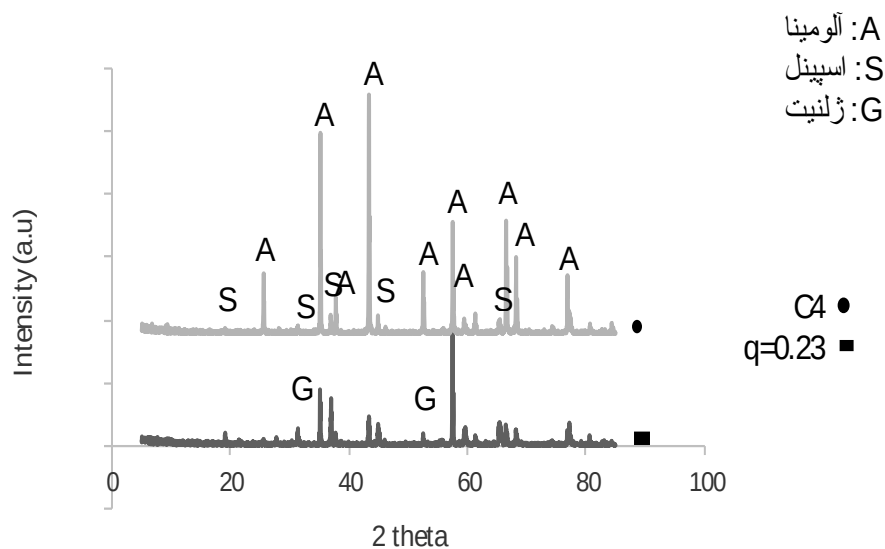
روش پراش پرتو پرتو ایکس به منظور تعیین فازها در نمونه‌های نسوز سیتترشده مورد استفاده قرار گرفت. اطلاعات به دست آمده از این آنالیز با استفاده از نرم‌افزار X Pert رسم شد و فازها تعیین شد. الگوی پراش پرتو پرتو ایکس نمونه $q=0/23$ در شکل (۸) آورده شده است. فازهای اصلی تشکیل شده در این نمونه آلومینا، اسپینل (MgAl_2O_4) و ژلنیت ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) هستند. در این نمونه مولایت تشکیل نشده است. اسپینل به افزایش مقاومت به خوردگی کمک می‌کند، اما ژلنیت ممکن است باعث کاهش مقاومت به خوردگی شود.

در ناحیه نفوذ آلومینا و اسپینل همچنان در ترکیب

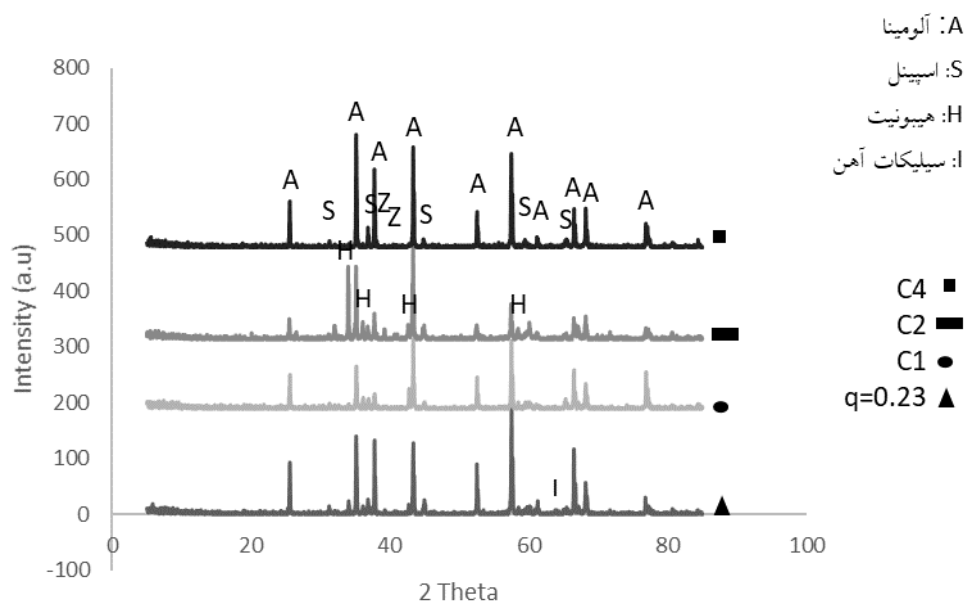
کمتر و تخلخل بیشتر در نمونه C۴ نسبت به نمونه C۱، آمده از سرباره واکنش می‌کند و از حمله آن به خوردگی در C۴ کمتر است. این مسئله می‌تواند به حضور زیرکونیا در زمینه این ترکیب مربوط باشد. پیک کوچک از زیرکون در ترکیب این نمونه مشاهده شد. زیرکونیا با SiO_2



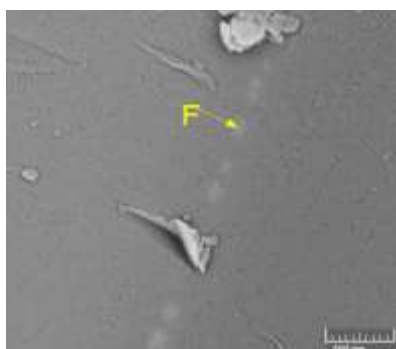
شکل ۸ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه $q=0.23$



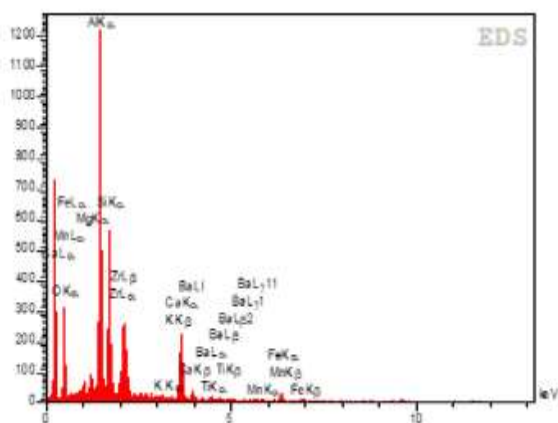
شکل ۹ مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه $q=0.23$ و نمونه C۴ بعد از سیتتر در دمای 1620°C به مدت ۲ ساعت



شکل ۱۰ مقایسه پراش پرتو ایکس ناحیه نفوذ نمونه‌های $q=0.23$ ، C1، C2 و C4



شکل ۱۱ مرز بین نفوذ و نسوز در ناحیه نفوذ در نمونه C4



شکل ۱۲ درصد عناصر ناحیه F در نمونه C4

شکل (۱۱) مرز بین نفوذ و نسوز در ناحیه نفوذ در نمونه C4 را نشان می‌دهد. نواحی سفید که شبیه به خط چین در مرکز تصویر قرار گرفته است مرز این دو ناحیه را نشان می‌دهد. سمت چپ آن ناحیه نفوذ و سمت راست آن نسوز (اگریگت) قرار دارد. برای به دست آوردن ترکیب این نواحی سفید رنگ آنالیز EDX انجام شد (شکل ۱۲). جدول (۳) درصد عناصر این ناحیه را نشان می‌دهد.

درصد CaO در این ناحیه بیشتر از ۱۰٪ است، در حالی که درصد اکسید کلسیم نمونه C4 کمتر از ۳٪ است. حضور اکسید کلسیم می‌تواند منجر به ایجاد فازهای دما پایین شود. حضور درصد بالای این اکسید در ناحیه مرزی می‌تواند به دلیل وجود گرادیان زیاد درصد این ترکیب در سرباره و نسوز باشد. در واقع این گرادیان زیاد می‌تواند یکی از دلایل اصلی افزایش خوردگی در این نمونه نسبت به نمونه C2 باشد. فاز هیبونیت ممکن است که ایجاد شده باشد اما به دلیل گرادیان و حضور درصد بالایی از اکسید کلسیم مورد حمله قرار گرفته و تبدیل به فاز دما پائینی مانند CA_2 شده باشد.

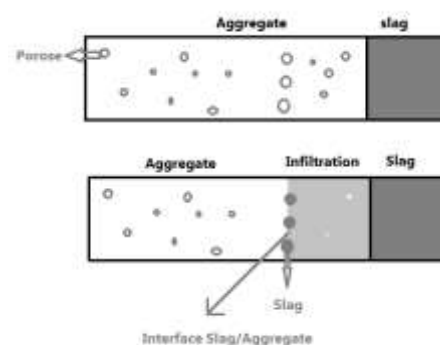
جدول ۳ درصد عناصر ناحیه F در نمونه C۴

عنصر	Zr	Fe	Ca	Si	Al
درصد وزنی	۲/۳۳	۱/۳۴	۱۰/۳۷	۱۲/۷۶	۳۲/۹

نتیجه گیری

با افزودن ۲٪ زیرکونیای کلوییدی به جای سیمان با وجود افزایش تخلخل، مقاومت به خوردگی بهبود یافت. در این ترکیب درصد فاز CA_6 که مانند یک لایه محافظ عمل می‌کند، نسبت به نمونه‌های دیگر بیشتر بود که می‌تواند عامل اصلی در افزایش مقاومت به خوردگی در این نمونه باشد. با افزودن ۴٪ زیرکونیای کلوییدی به جای سیمان با وجود افزایش تخلخل نسبت به نمونه دارای ۱٪ زیرکونیای کلوییدی، مقاومت به خوردگی بهبود یافت. در این ترکیب، تشکیل زیرکون منجر به افزایش مقاومت به خوردگی شد. افزودن یک ترکیب جدید با دانه‌بندی و خواص سیترپذیری متفاوت به یک توزیع دانه‌بندی بهینه، به منظور ایجاد تراکم بالا در نسوز نیاز دارد. زیرا این ترکیب جدید روی میزان انقباض و انبساط زمینه تاثیر می‌گذارد، و ممکن است روی تراکم بین اگریگیت و زمینه تاثیر منفی داشته باشد.

اتفاقی که در اگریگیت آلومینای تبولار می‌افتد را می‌توان به صورت شکل کلی در شکل (۱۳) آورده شده است. به نظر می‌رسد در طی واکنش بین اگریگیت و سرباره، سرباره به داخل برخی تخلخل‌های درشت‌تر اگریگیت نفوذ می‌کند و باعث تشدید خوردگی می‌شود.



شکل ۱۱ تصویر شکل کلی از نفوذ سرباره به داخل اگریگیت

مراجع

- Schacht, C., "Refractories Handbook", CRC Press, (2004).
- Korgul, P., Wilson, D. and Lee, W., "Microstructural analysis of corroded alumina-spinel castable refractories", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, pp. 77-84, (1997).
- Sarpovalaky, H., Zhang, S., Argent, B.B. and Lee, W.E., "Influence of grain phase on slag corrosion of low-cement castable refractories", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84, pp. 426-34, (2001).
- Nagai, B., Matsumoto, O., Isobe, T. and Nishiumi, Y., "Wear mechanism of castable for steel ladle by slag", *Taikabutsu Overseas*, Vol. 12, pp. 15-20, (1992).
- Kurata, K., Matsui, T. and Sakaki, S., "Castable lining technique to bottom of teeming ladle", *Taikabutsu Overseas*, Vol. 12, pp. 29-39, (1992).
- Berjonneau, J., Prigent, P. and Poirier, J., "The development of a thermodynamic model for Al_2O_3 -MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 623-635, (2009).
- Ramezani, A., Mohebi, M.M. and Souri, A., "Incorporating nano-silica as a binder to improve corrosion resistance of high alumina refractory castables", *Journal of materials engineering and performance*, Vol. 22,

- pp. 1010-1017, (2013).
8. Anderson, M., Hrenak, L. and Snyder, D., "Advances in no cement colloidal silica bonded monolithic refractories for aluminum and magnesium applications", *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories*, Wiley, pp. 1285-1290 (2013).
 9. Mukhopadhyay, S., Ghosh, S., Mahapatra, M., Mazumder, R., Barick, P., Gupta, S. and Chakraborty, S., "Easy-to-use mullite and spinel sols as bonding agents in a high-alumina based ultra low cement castable", *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 719-729, (2002).
 10. Liu, Y., Han, V, Zhang, T., Yu, H., Yan, W., Wei, Y. and Li, N., "Effect of zirconia particle size on the properties of alumina-spinel castables", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 16961-16968, (2016).
 11. Sako, E., Braulio, M., Milanez, D., Brant, P. and Pandolfelli, V., "Microsilica role in the CA₆ formation in cement-bonded spinel refractory castables", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp. 5552-5557, (2009).
 12. Gehre, P., Aneziris, C., Veres, D., Parr, C., Fryda, H. and Neuroth, M., "Improved spinel-containing refractory castables for slagging gasifiers", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, pp. 1077-1086, (2013).

بررسی جوشکاری نقطه ای در اتصالات مشابه فولادهای پیشرفته استحکام بالای مارتنزیتی (AHSS)*

مقاله علمی - پژوهشی

بابک قربانیان^(۲)

مهران تدین سعیدی^(۱)

چکیده

خواص مکانیکی جوشها با استفاده از تست ریزسختی و تست کششی برشی بررسی می شود. این روزها برای کاهش وزن خودرو از ورق های استحکام بالای AHSS استفاده می شود. مهمترین روش برای جوش دادن این ورق ها روش جوشکاری نقطه ای مقاومتی (RSW) است. جریان و زمان جوشکاری مهمترین پارامترهای جوشکاری هستند. در این تحقیق، جوش های مشابه فولادهای پیشرفته سخت شونده مارتنزیتی بررسی شده است که با روش جوشکاری نقطه ای مقاومتی (RSW) متصل شده اند. نتایج نشان می دهد، جریان بحرانی ۹٫۵ کیلوآمپر است و در این جریان مد شکست از مد فصل مشترک به مد محیطی تغییر میکند. بیشترین نیروی شکست در ۱۰٫۵ کیلوآمپر اتفاق می افتد و این نیرو حدود ۲۶٫۵ کیلو نیوتن است.

واژه های کلیدی جوشکاری نقطه ای مقاومتی، جوش مشابه، فولادهای پیشرفته سخت شونده مارتنزیتی، خواص مکانیکی، مد شکست.

Investigation of Spot Welding In Similar Joins of Martensitic Advanced High Strength Steels (AHSS)

M.Tadayonsaidi

B.Ghorbanian

Abstract

The mechanical properties of weld were studied by the use microhardness testing and tensile shear testing. These days to reduce vehicle weight use from advanced high strength steels. The most important method for joining this sheets is resistance spot welding (RSW). The welding current and the welding time are the most important parameters of welding. In this research, similar welds of martensitic advanced high strength steels have been studied which they had joined with RSW. Results are showing, the critical current is 9.5KA and in this current the failure mode is changing from interface mode to periphery mode. The most failure force occurs in 10.5KA and this force is about 26.5KN.

Key Words Resistance Spot Welding, Similar Weld, Martensitic Advanced High Strength Steels, Mechanical Properties, Failure Mode.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۸/۱۸ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۴/۶ می باشد.

Email: tadayon@kiauo.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج.

(۲) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

مقدمه

جوشکاری مقاومتی نقطه‌ای به علت سرعت بالا، سهولت کار و همین طور قابلیت اتوماسیون شدن در صنایع خودروسازی، اتومبیل سازی، هواپیماسازی و ... به کار گرفته می شود [1,2].

باوجود این مزایا باید بیان کرد که کارخانه ها برای کنترل کردن این فرآیند و همین طور دستیابی به جوش هایی بهینه سالیانه هزینه ی بسیاری می پردازند. جهت تولید یک جوش بدون عیب باید پارامترهای جوشکاری به صورت بهینه انتخاب شود و همچنین شرایط به گونه ای کنترل شود تا مجموعه شرایط بهینه همواره ثابت نگه داشته شوند [1,3].

در فرآیند های جوشکاری مقاومتی اتصال در سطح توسط حرارت و فشار توأم انجام می شود. از آنجایی که فلزات دارای مقاومت الکتریکی هستند، پس در اثر عبور جریان گرم شده و دمای آنها افزایش می یابد و اگر این افزایش دما، دمای قطعه را به نقطه ذوب برساند فلز ذوب می شود و گرمای مورد نیاز برای ذوب شدن فلز طبق رابطه (۱) (قانون ژول) تعیین می شود [4,5].

$$Q=RI^2T \quad (1)$$

T: دما

R: مقاومت

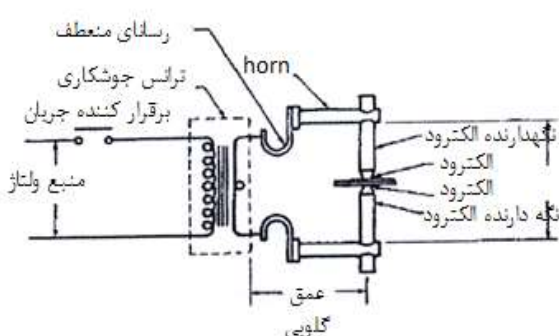
I: جریان

Q: گرمای حاصل شده

با توجه به آنچه ذکر شد فرآیند جوش نقطه ای براساس اعمال یک جریان بالا در بازه ی زمانی کوتاهی صورت می گیرد که پیوستگی آن بوسیله اعمال نیروی فشاری از جانب الکترود ها حاصل می شود. این فرآیند باعث افزایش حرارت موضعی در سطح کوچکی از ورق ها می شود که به نوبه ی خود یک منطقه پلاستیک ایجاد می کند که به خاطر اعمال فشار (بدون جریان تا هنگامی که فلز سرد شود) تغییر شکل در این منطقه ادامه می یابد که نتیجه آن ایجاد یک اتصال دائمی با استحکام بالاست [6].

در صنایع خودروسازی، مقاومت در برابر تصادف و برخورد به سوانح به کیفیت و خواص مکانیکی بستگی دارد [7].

مهمترین معیار ارزیابی کیفیت اتصالات جوشکاری، استحکام کششی- برشی آن هاست. از طرفی، به منظور ایجاد کیفیت مناسب در اتصال قطعات بدنه خودرو لازم است مقدار پارامترهای تنظیمی که باید مورد توجه قرار گیرند عبارتست از: میزان نیرو وارده از الکترود ها، شدت جریان الکتریکی، مدت زمان اعمال جریان، نگه داری پس از قطع جریان و شیب گرم و سرد شدن. بنابراین وجود روشی مناسب به منظور ایجاد ارتباط بین متغیرهای تنظیمی و مشخصات خروجی، ضروری به نظر می رسد. شکل (۱) شمای کلی دستگاه را نشان می دهد [4,5].



شکل ۱ دستگاه جوشکاری مقاومتی نقطه‌ای

درباره پارامترهای جوشکاری نقطه‌ای تحقیقات زیادی صورت گرفته است.

Tomorrow بیان می کند که بسته به جنس ماده‌ای که جوش داده می شود و وسایل متالورژیکی مربوط به آن چند سیکل مقاومتی را می توان طراحی کرد. ساده ترین سیکلی که درمورد فولاد های کم کربن استفاده می شود را می توان در شکل (۲) مشاهده کرد. در این سیکل، زمانی برای پیش گرم و عملیات حرارتی و پس گرم در نظر گرفته شده است [8].

DP600 توانستند پروفیلی برای جریان جوشکاری ارائه دهند. آنها همچنین نشان دادند که با حذف پوشش روی در پالس ابتدایی، خواص بهبود می یابد [17].

Pouranvaria و همکارانش بر روی مدهای شکست در فولادهای استحکام بالای مارتزیتی کار کرده اند. تحقیقات آنها نشان می دهد که با افزایش جریان جوشکاری، احتمال شکست محیطی افزایش می یابد. اما در جریان های پایین نیز با تمپر کردن همزمان می توان احتمال شکست فصل مشترکی را کاهش داد [18,19].

با وجود تحقیقات گسترده، هنوز زمینه برای بررسی تاثیرات جوشکاری نقطه ای مقاومتی فولادهای سخت شونده وسیع است.

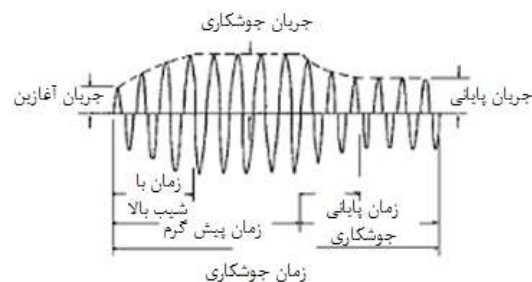
مواد و روش تحقیق

در بین فولادهای استحکام بالای مارتزیتی، فولادهای چند فازی مارتزیتی بیشترین استحکام کششی را دارند. این فولادها شامل عناصری مانند، منیزیم، سیلیسیم، کروم و... هستند که حضور این عناصر به منظور افزایش سختی پذیری است و کربن نیز برای افزایش استحکام به کار می رود. انتخاب فولاد در این آزمایش بر اساس ترکیب شیمیایی ذکر شده است. به این منظور از فولادهای میکروآلیاژی کم کربن st52 استفاده گردید. نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی این ورق به صورت کوانتومتری در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ مشخصات شیمیایی فولاد

فولاد	C	Mg	Si	S	P
St52	0.14	0.48	0.06	0.03	0.002

پس از آنالیز شیمیایی و قبل از انجام هر گونه عملیات حرارتی روی ورق ها، هر یک از ورق ها مطابق استاندارد مطرح شده ANNI/AWS/SAE/D8.9-97 برای انجام تست کشش - برش، بریده شدند. نمونه ی استاندارد این آزمایش در شکل (۳) آورده شده است.



شکل ۲ سیکل جوشکاری مقاومتی نقطه ای برای فولاد کم کربن [9]

Ghosh, Tee, Khan و همکارانشان معتقدند که استحکام جوش نقطه ای تابعی از عواملی نظیر قطر ناحیه جوش و نفوذ پذیری است و به طور کلی استحکام جوش با افزایش قطر دکه جوش افزایش می یابد [10,14,15]. برای بدست آوردن یک اندازه جوش مشخص، زمان جوشکاری و توان حرارتی وابستگی متقابل دارند زیرا مقدار مشخص انرژی برای ذوب لازم است. بنابراین با ثابت بودن مقدار انرژی، حجم ماده ای که ذوب می شود نیز ثابت است [11].

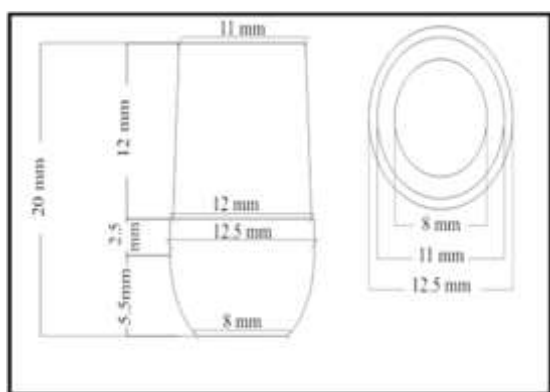
همواره مقداری جدایش بین دو ورق وجود دارد که دلیل آن هم انبساط وانقباض ناحیه جوش است. Khan و همکارانش معتقدند که با بیرون زدن مذاب از محیط جوش به دلایل مختلفی چون آلودگی سطحی، جفت شدن نامناسب و یا استفاده از برنامه جوشکاری نامناسب می باشد. بیرون زدگی مذاب علاوه بر تاثیر روی جدایش موجب بروز حفره در دکه جوش نیز می شود. اما ترک ها و تخلخل ها و یا حفرات تقریباً در تمامی جوش های محصولات صنعتی وجود دارند و اگر نزدیک به مراکز دکه باشند عموماً تاثیر کمی بر استحکام دارند [12,13].

بررسی های انجام شده بر جوش پذیری فولادهای سخت شونده بیشتر به منظور بهینه کردن فرآیند می باشد. Weber و همکارانش قابلیت فرآیند جوشکاری نقطه ای را بررسی کردند و مهمترین نتیجه ی این تحقیقات اثبات قابل اطمینان بودن جوش های فولادهای استحکام بالا با فرآیند RSW بود [16]. Tawada و همکارانش با انجام آزمایشات روی فولاد

تجهیزات جوشکاری

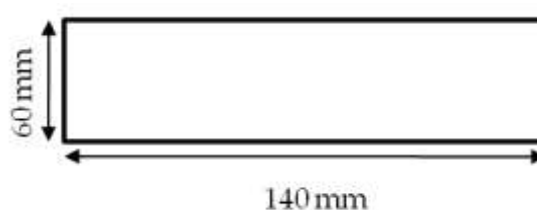
جوش‌های مقاوم‌تی نقطه‌ای در این آزمایش با دستگاهی ۱۲۰ کیلو واتی که فرکانس ۵۰ هرتز داشت، صورت گرفت.

الکتروود مورد استفاده الکتروود گروه A، مطابق دسته بندی RWMA از جنس آلیاژ مس-کروم-زیرکونیم با قطر نوک الکتروود ۸ بود که انتخاب نوع، ابعاد و ترکیب شیمیایی آن بر اساس استاندارد صورت گرفته است. شکل (۵) شمایی از الکتروود مورد استفاده در این پژوهش به همراه ابعاد الکتروود را نشان می دهد.



شکل ۵ ابعاد هندسی الکتروود

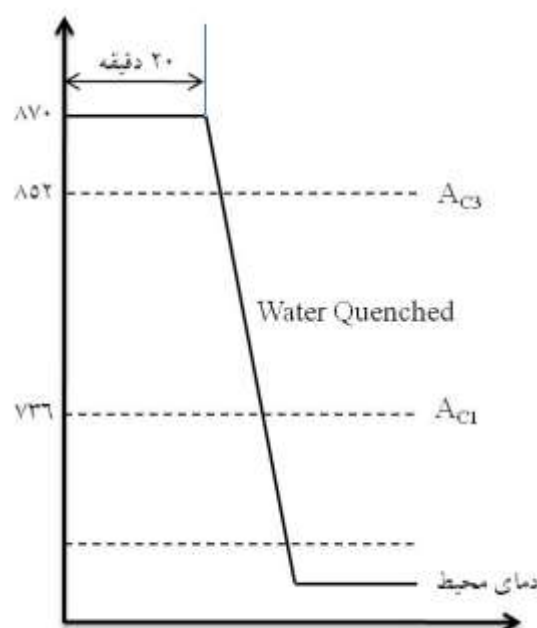
برای انجام عملیات جوشکاری، نمونه های عملیات حرارتی شده اکسیدزدایی می شود. زمان بهینه جوشکاری در این پژوهش ۲۵ سیکل است (معادل ۰,۵ ثانیه) و مقدار فشار اعمالی هم ۴,۵ بار می باشد. ورق ها به گونه ای روی هم قرار گرفته اند که ۴۵ میلی متر همپوشانی داشته باشند و دکه جوش دقیقاً در مرکز مستطیل قرار گیرد. به این ترتیب جریان اولیه روی ۷ کیلو آمپر تنظیم شد و به میزان ۰,۵ کیلو آمپر برای هر جوش افزایش داده شد تا به حد نهایی ۱۲ کیلو آمپر رسید. از دیگر پارامترهایی که باید به ورودی دستگاه داده می شد، زمان اعمال فشار و زمان نگه داری است که به ترتیب ۴۵ و ۱۰ سیکل انتخاب شدند. شمایی از سیکل جوشکاری در شکل (۶) آورده شده است.



شکل ۳ ابعاد نمونه‌ی استاندارد برای آزمایش کشش-برش (طول: ۱۴۰ میلی‌متر؛ عرض: ۶۰ میلی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر)

عملیات حرارتی

برای رسیدن به ریز ساختار مارتنزیتی باید بر روی ورق ها عملیات حرارتی مناسب صورت گیرد و در اولین قدم برای تعیین سیکل مناسب عملیات حرارتی، یافتن دماهای بحرانی AC_1 و AC_3 است که برای این فولاد دماهای بحرانی AC_1 و AC_3 به ترتیب ۷۳۶ و ۸۵۲ درجه سلسیوس بود. در نهایت بهترین سیکل عملیات حرارتی فولاد، حرارت دادن فولاد در دمای ۸۷۰ درجه به مدت ۲۰ دقیقه و نهایتاً سرد کردن در آب (که حاوی ۲۰ درصد نمک است) می باشد. سیکل عملیات حرارتی انجام گرفته روی نمونه در شکل (۴) قابل مشاهده است.



شکل ۴ شمایی از سیکل عملیات حرارتی مورد استفاده در این پژوهش

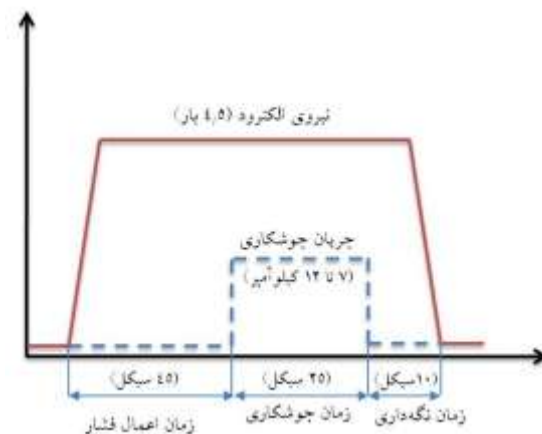


شکل ۷ ماکروساختار نمونه جوش اتصال مشابه M/M

ریزساختار جوش

شکل (۸-الف) ریز ساختار فلز جوش را نشان می دهد که در آن ریز ساختار مارتنزیتی و دانه های دندردیتی دیده می شود که در این بخش درصد فاز مارتنزیتی در حدود ۶۰ درصد تخمین زده شده است. شکل (۸-ب) ریزساختار فلز زمینه می باشد که در آن فاز مارتنزیت سوزنی مشاهده می شود. این ساختار در فولادهای با درصد کربن پایین دیده می شود. واحدهای مارتنزیت در این عکس به شکل سوزن هایی هستند که درون بسته های بزرگتری قرار دارند و ریزساختار منطقه ذوب مشاهده شده برای هر یک از جوش های مورد مطالعه، ریزساختار مارتنزیتی است که انجماد جهت دار و سوزنی از مرز جوش به سمت مرکز دارد. در تحقیق انجام شده توسط Pouranvaria و همکارانش نیز ساختاری مشابه دیده شده است که میزان فاز مارتنزیت سوزنی در حدود ۳۵-۴۰ درصد تخمین زده شده است.

شکل (۸-ب) نشان دهنده ریزساختار HAZ بحرانی و شکل (۸-پ) HAZ درشت دانه است. این اشکال نشان می دهد که، ریزساختار HAZ نیز از فاز مارتنزیتی تشکیل شده است اما با تکیه بر تحقیق Jim و همکاران با سرد شدن آستنیت و با توجه به عواملی چون درصد کربن و سرعت سرد شدن می تواند به فازهایی چون پرلیت و بینیت نیز تبدیل شود (که در این آزمایش این فازها مشاهده نشد). در منطقه HAZ بین بحرانی (شکل ۸-پ) با توجه به قرار گرفتن آستنیت در منطقه فریت - آستنیت، این فاز از کربن غنی می شود و سختی پذیری آن بالا می رود و همین مورد تشکیل مارتنزیت را نتیجه می دهد. در منطقه HAZ



شکل ۶ سیکل جوشکاری که در این آزمایشات استفاده شد

متالوگرافی

برای بررسی ماکروساختار جوش و اندازه گیری دکمه جوش نمونه پس از پولیش مکانیکی با استفاده از محلول ۴درصد نایتال (۴ میلی لیتر اسید نیتریک و ۹۶ میلی لیتر اتانول) اچ می شود.

برای بررسی ریزساختار جوش نمونه پس از پولیش مکانیکی با محلول نایتال ۲ درصد (۲ میلی لیتر اسید نیتریک و ۹۸ میلی لیتر اتانول) اچ می شود.

برای فرآیند پولیش هم از سمباده های ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۶۰۰، ۴۰۰، ۲۲۰، ۱۲۰، ۸۰ و نهایتاً نمد پولیش استفاده شد.

نتایج و بحث

ماکروساختار جوش

شکل (۷) ماکروساختار جوش را برای اتصال مشابه فولاد استحکام بالای پیشرفته مارتنزیتی در جریان پایین جوشکاری را نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود، به علت سیکل حرارتی فرآیند جوشکاری نقطه ای، یک ساختار ناهمگن در محل اتصال تشکیل می شود و در منطقه ی ذوب همه اتصالات، انجماد جهت دار با دانه های ستونی دارند که این ستون ها از اطراف دکمه جوش به سمت مرکز رشد کرده اند. علاوه بر آن در اتصالات مشابه فولاد استحکام بالای مارتنزیتی، ذوب شدن در ورق بالایی و پایینی یکسان است [18].

پروفیل سختی

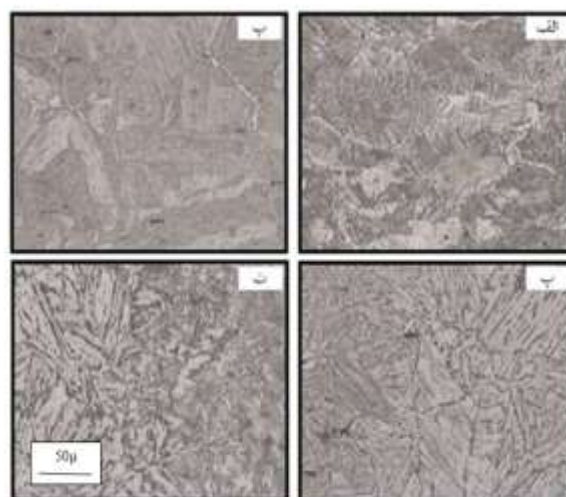
در مورد فولادهای سخت شونده استحکام بالای مارتنزیتی سختی حدود ۴۰۰ ویکرز است و با افزایش فاز مارتنزیتی این سختی افزایش می‌یابد [19].

در فولاد St52 میزان عنصر منیزیم زیاد باشد و از آنجایی که منیزیم پایدار کننده فریت است بنابراین پیش بینی می‌شود که فاز فریت در منطقه جوش افزایش یابد که این به منزله کاهش سختی در اثر تغییر فاز از مارتنزیت به فریت می‌باشد. شکل (۹) در مورد عدد سختی منطقه جوش است، با توجه به سختی نمونه‌ها برای اتصالات مشابه، سختی این فولادها در حدود ۲۰۰-۳۸۰ ویکرز است. بنابراین همانطور که پیش بینی می‌شد سختی منطقه جوش نسبت به فلز پایه کاهش پیدا کرده است.

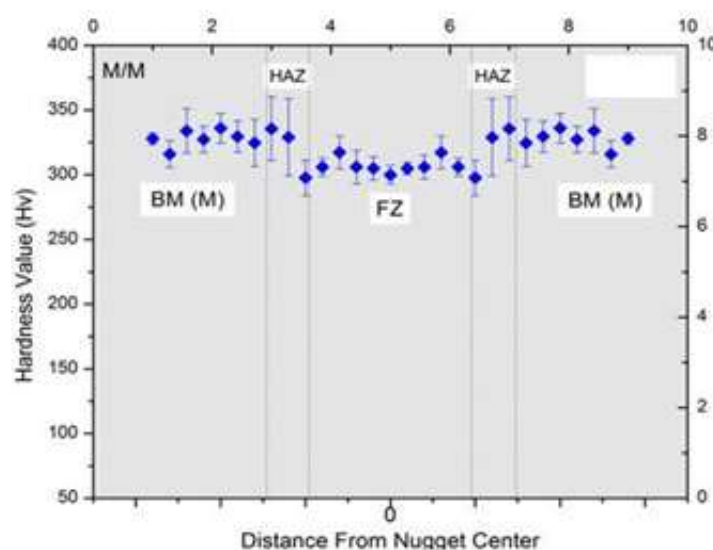
شکل (۱۰) پروفیل سختی اتصالات مشابه این فولادها را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشخص است HAZ جوش ایجاد شده، نرم می‌باشد.

از جمله علل نرم شدن HAZ می‌توان به، درشت بودن مارتنزیت در HAZ نسبت به فلز پایه، تشکیل فازهای نرمتر بینیت و پرلیت و همین‌طور تمپر شدن مارتنزیت در اثر حرارت ایجاد شده توسط جوشکاری، اشاره کرد.

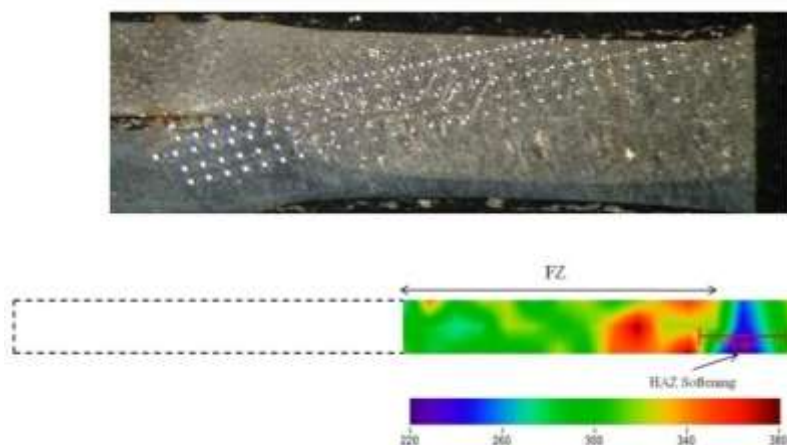
درشت دانه (شکل ۸-ت) در جایی که دما بسیار بالاتر از AC_3 است، ریزساختار HAZ، مارتنزیت درشت دانه است. سرعت سرد شدن بالا و نیز افزایش اندازه دانه اولیه دگرگونی فازی را به سمت تشکیل مارتنزیت سوق می‌دهد.



شکل ۸ ریزساختار مناطق مختلف جوش مقاومتی نقطه‌ای فولاد استحکام بالای پیشرفته‌ی مارتنزیتی در بزرگ نمایی ۲۰۰ برابر الف) فلز جوش؛ ب) فلز پایه؛ پ) HAZ بین بحرانی و ت) HAZ درشت دانه



شکل ۹ پروفیل سختی اتصال مشابه فولاد استحکام بالای پیشرفته مارتنزیتی



شکل ۱۰ مسیر دنبال شده برای آزمایش سختی نقشه‌ی سختی به دست آمده برای اتصال مشابه M/M

تحلیل حالت شکست

دو حالت شکست برای جوش های نقطه ای وجود دارد. حالت شکست محیطی: این شکست به دلیل جذب انرژی بالاتر، حالت دلخواه شکست برای جوش های نقطه ای می باشد. حالت فصل مشترکی: این شکست در مواردی که بیرون زدگی و یا مواقعی که زمان یا جریان جوشکاری زیاد باشد، رخ می دهد. این شکست در شرایط بهینه ایجاد نمی شود.

تاثیر جریان جوشکاری بر حالت شکست. مشخصات فیزیکی و هندسی دکمه جوش نیز بوسیله متغیرهای جوشکاری مانند، جریان، زمان و نیروی الکتروود کنترل می شود. تاثیر جریان جوشکاری بر حالت شکست نمونه های تحت آزمایش در جدول (۲) آورده شده است.

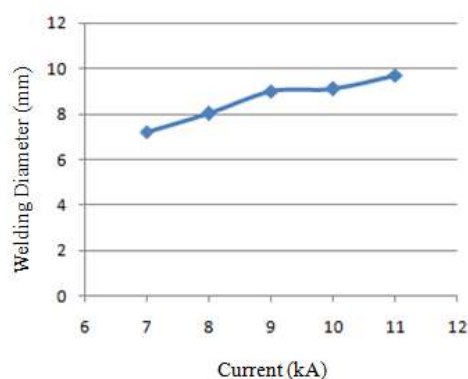
با توجه به جدول (۲)، در جریان های پایین شکست از فصل مشترک صورت می گیرد. علت این است که در جوش هایی که در زمان های جوشکاری پایین و جریان های جوشکاری پایین صورت می گیرد به علت پایین بودن قطر دکمه جوش، شکست از فصل مشترک صورت می گیرد. با افزایش جریان تا حد مشخصی برای هر نوع اتصال، حالت شکست از فصل مشترک به محیطی تغییر می کند اما در صورتی که جریان بیش از اندازه زیاد شود و بیرون

زدگی مذاب رخ دهد، حالت شکست به حالت محیطی جزئی تبدیل می شود.

جدول ۲ تاثیر جریان جوشکاری بر حالت شکست (IF، شکست فصل مشترکی؛ PE، شکست محیطی) اتصالات مشابه فولاد مارتنزیتی (برای زمان جوش ۲۵ سیکل و فشار الکتروود ۴/۵ بار)

جریان جوشکاری (کیلوآمپر)	اتصال M/M
۷	IF
۷/۵	IF
۸	IF
۸/۵	IF
۹	IF
۹/۵	PE
۱۰	PE
۱۰/۵	PE
۱۱	PE
۱۱/۵	PE
۱۲	عدم برقراری اتصال

شکل (۱۱) مدل ساده ای برای توصیف تنش در دکمه جوش را نشان می دهد که از آن می توان نتیجه گرفت که هر چه سختی دکمه جوش بالاتر رود، تمایل به شکست فصل مشترکی کاهش می یابد. نیروی محرکه شکست محیطی، تنش کششی است که پیرامون دکمه جوش ایجاد



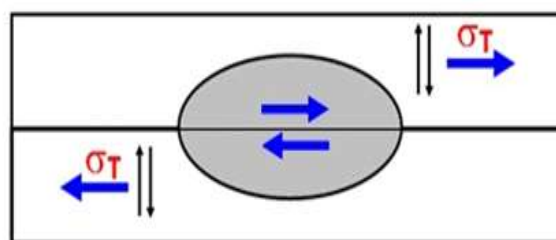
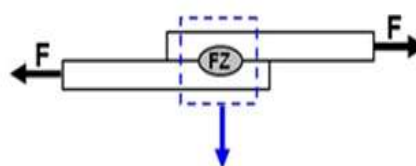
شکل ۱۲ تاثیر جریان جوشکاری بر قطر دکمه‌ی جوش برای اتصالات مشابه

خواص مکانیکی جوش

مهمترین متغیری که در آزمایش کشش-برش مورد مطالعه قرار می‌گیرد، بیشینه نیروی کشش-برش است. در این پژوهش، علاوه بر این پارامتر، انرژی مربوط به آن نیز مورد بررسی قرار گرفتند. این پارامترها تنها در بیشینه نیرو محاسبه می‌شوند. جا به جایی در نیروی بیشینه، به عنوان نمادی برای انعطاف‌پذیری است و انرژی نیز نمادی برای توانایی جذب انرژی در جوش مطرح می‌شود. شکل (۱۳)، نمودار نیرو-جابه‌جایی به دست آمده برای یک نمونه‌ی جوش تحت آزمایش را به همراه متغیرهای اندازه‌گیری شده، نشان می‌دهد.

همانطور که مشخص است در قسمت ۱، تحت تاثیر نیروی کششی، تغییر شکل پلاستیک در نمونه مشاهده می‌شود و رابط‌هی خطی بین نیرو و جابه‌جایی وجود دارد. در قسمت ۲، نیرو به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد که به آن نیروی کشش-برش گفته می‌شود. مقادیر نیرو در مرحله (۲)، به شدت تحت تاثیر ممان خمشی است که تنش‌هایی در داخل و اطراف جوش ایجاد می‌کند. با رسیدن به TSF، تنش در تمام اتصال موضعی شده تا جایی که شکست رخ می‌دهد. در قسمت ۳، در صورتی که نیرو به صورت ناگهانی به صفر می‌رسد، آنگاه نوع شکست، شکست فصل مشترکی بود. به این علت که دو ورق کاملاً از هم جدا شده‌اند. در قسمت ۴، ترک در کل ضخامت رخ

می‌شود. چرخش نمونه در طی آزمایش کششی-برشی ممان خمشی ایجاد می‌کند که این ممان عامل ایجاد تنش کششی در دکمه جوش می‌باشد. با افزایش نیروی کششی، در مکان‌های T که در HAZ یا فلز پایه قرار می‌گیرند، گردنی شدن در دو ورق به یک میزان رخ نمی‌دهد و تمرکز تنش ایجاد شده توسط این نابرابری، منجر به جداشدن دکمه جوش از یک ورق می‌شود. هرچه فلز پایه استحکام بیشتری داشته باشد، چرخش کمتر بوده و حساسیت آن به شکست فصل مشترک بالاتر است.



شکل ۱۱ مدل ساده برای توصیف تنش در دکمه‌ی جوش

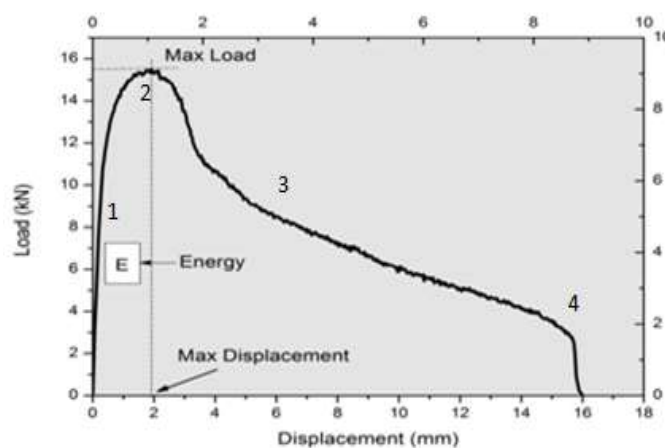
شکل (۱۲) تاثیر جریان جوشکاری را بر قطر دکمه جوش نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است در اتصالات مشابه فولادهای سخت شونده مارتزیتی با افزایش جریان دکمه جوش افزایش می‌یابد و با توجه به آنچه جدول (۲) نشان می‌دهد حد بحرانی جریان برای تبدیل شکست فصل مشترکی به محیطی برای اتصالات مشابه برابر ۹,۵ کیلو آمپر است بنابراین قطر بحرانی شکست با توجه به شکل (۱۲) قابل تعیین است و این مقدار حدود ۹,۲ میلی متر است.

محل شکست اتصالات مشابه در مرز HAZ/FZ است. در قسمت‌هایی که پروفیل سختی در امتداد این اتصال تغییر زیادی نکرده است، تمرکز تنش در فصل مشترک دکمه جوش و نرم شدن شرایط شکست را تعیین می‌کند.

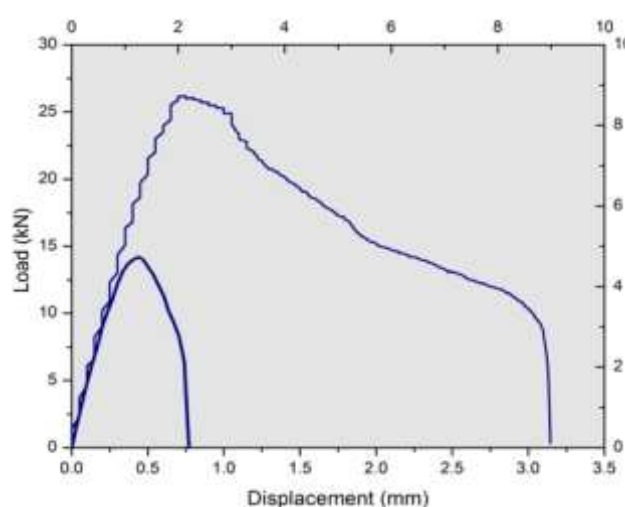
ی بیشینه در نمودار نشان دهنده فصل مشترک است که بیشینه تمرکز تنش را دارد. برخلاف نمودار در حالت فصل مشترکی، در این حالت نمودار دارای یک دنباله ی طولانی است که با نحوه ی شکست بیان شده بعد از آغاز رشد ترک، متناظر است. همانطور که مشاهده می شود بعد از رسیدن به نقطه ی بیشینه نیرو، نیرو به صورت تدریجی کاهش می یابد. پس از رسیدن به بیشینه نیرو، به دلیل پارگی فلز پایه، جذب انرژی هنوز ادامه دارد. این امر موجب افزایش قابلیت جذب انرژی کل جوش نقطه ای می شود.

می دهد که دلیل این اتفاق، چرخش جوش در راستای عمود بر صفحه ی ورق هاست. این چرخش تا ۹۰ درجه ادامه پیدا کرده و پس از آن به فلز زمینه می رسد.

شکل (۱۴) نمونه ای از نمودار نیرو-جابجایی مربوط به شکست در حالت شکست فصل مشترکی و محیطی را نشان می دهد که جوشکاری در جریان ۱۰,۵ و ۸,۵ کیلو آمپر صورت گرفته است. برای شکست فصل مشترکی، همانطور که نمودار شکل (۱۴) نشان می دهد قبل از رسیدن به نقطه ماکزیمم یک منطقه ی غیر خطی وجود دارد که مربوط به تغییر شکل پلاستیک و کرنش سختی است. نقطه

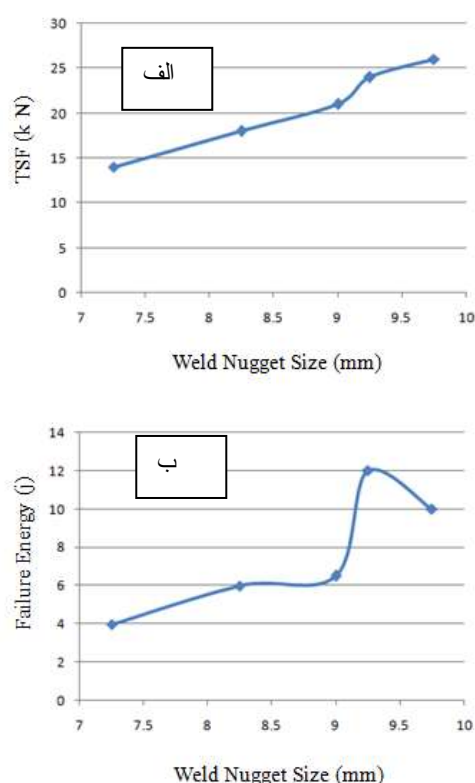


شکل ۱۳ نمودار نیرو- جابه جایی نمونه در آزمایش کشش- برش مربوط به اتصال مشابه M/M



شکل ۱۴ نمودار نیرو- جابه جایی بالایی؛ شکست فصل مشترکی (IF) و پایینی؛ شکست محیطی (PF) نیروی کل شکست برای حالت محیطی ۱۲,۵ کیلو نیوتن و برای حالت شکست فصل مشترکی ۲۷ کیلو نیوتن محاسبه شد

پیشرفته سخت شونده مارتنیتی را نشان می‌دهد. آنطور که منحنی‌ها نشان می‌دهند، با افزایش اندازه‌ی دکمه‌ی جوش، نیروی بیشینه نیز افزایش پیدا می‌کند. نقطه‌ی بیشینه در نمودار نیرو- جابه‌جایی آزمایش کشش- برش در حالت شکست فصل مشترکی، اشاعه‌ی ترک به درون دکمه‌ی جوش و در حالت محیطی، متناظر با رشد ترک حول دکمه‌ی جوش است. در حالت کشش فصل مشترکی هر چه اندازه‌ی دکمه بیش‌تر باشد، مقاومت فصل مشترک به برش بیشتر می‌شود و در حالت محیطی با افزایش قطر دکمه، مقاومت دکمه در برابر چرخش بیشتر شده و از طرفی سطح تحمل‌کننده‌ی نیرو افزایش میابد و در نتیجه نیروی لازم برای شروع شکست افزایش می‌یابد. در هر دو حالت و پیش از وقوع بیرون زدگی مذاب، افزایش قطر دکمه موجب افزایش نیرو و انرژی لازم برای شکست می‌شود و به عنوان اصلی‌ترین عامل کنترل‌کننده‌ی استحکام و انرژی شکست جوش‌های نقطه‌ای مطرح است.

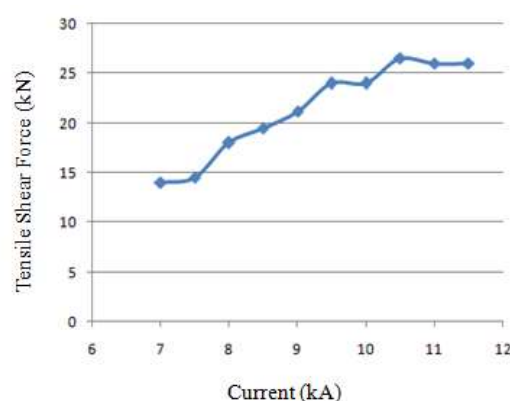


شکل ۱۶ اثر اندازه‌ی دکمه‌ی جوش بر الف) نیروی بیشینه‌ی شکست و ب) انرژی شکست برای اتصالات مشابه M/M

تأثیر جریان بر پارامترها

شکل (۱۵) به نمودارهای TSF برحسب جریان جوشکاری را برای اتصالات مشابه فولاد استحکام بالای پیشرفته مارتنیتی را دارد. آنطور که منحنی‌ها نشان می‌دهند، برای اتصالات M/M، اتصالات انجام گرفته در جریان ۱۲ کیلوآمپر استحکام مناسبی نداشتند و در حقیقت اتصالی بین ورق‌ها برقرار نشد. شاید دلیل آن را بتوان گرم شدن بیش از اندازه و بیرون زدگی مذاب دانست. در نتیجه‌ی بیرون زدگی، فرورفتگی الکترودها در سطح ورق‌ها بیشتر شده و ترک‌های سطحی به وجود آمده است که شکست ورق‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. همان‌گونه که در شکل مشخص است، برای اتصالات M/M، در جریان ۱۰/۵ کیلوآمپر نیرو به بیش‌ترین مقدار خود، یعنی ۲۶/۵ کیلو نیوتن را دارد که با کمتر از درصد خطا با نتایج Pouranvaria و همکارانش همخوانی دارد.

با توجه به این منحنی‌ها می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که با افزایش جریان جوشکاری، در محدوده مورد بررسی، در ابتدا استحکام سریعاً افزایش یافته و با افزایش بیشتر جریان جوشکاری استحکام و انرژی شکست کاهش می‌یابد.



شکل ۱۵ بیشینه نیروی شکست بر حسب جریان جوشکاری در طول آزمایش کشش- برش برای اتصالات مشابه فولاد استحکام بالای پیشرفته مارتنیتی

شکل (۱۶) تأثیر اندازه دکمه جوش بر ظرفیت تحمل نیرو و قابلیت جذب انرژی در اتصالات مشابه فولادهای

نتیجه گیری

اندازه بحرانی دکمه جوش حدود ۹,۲ میلی متر است.

۴. نمودار نیرو جابجایی نمونه ها که در حال کششی برشی صورت می گیرد نشان می دهد که نیروی شکست برای حالت فصل مشترکی ۱۲,۵ کیلو نیوتن و برای شکست محیطی ۲۷ کیلو نیوتن محاسبه شده است.

۵. نیروی شکست با افزایش جریان جوشکاری افزایش می یابد ولی در جریان های بسیار بالا کمی کاهش می یابد به طوری که بیشترین نیرو در اتصالی دارد که در آن جریان جوشکاری ۱۰,۵ کیلوآمپر باشد که مقدار آن حدود ۲۶,۵ کیلو نیوتن است.

۶. با افزایش قطر دکمه جوش نیرو افزوده می شود ولی اگر این مقدار از ۹,۲ میلی متر عبور کند این نیرو به شدت کاهش می یابد.

با توجه به آنچه که در این قسمت ذکر شده است می توان تغییرات پارامترهایی چون جریان و زمان جوشکاری به جوشی مناسب دست یافت. از جمله نتایج این تحقیق، عبارتست از:

۱. در اتصالات مشابه فولادهای پیشرفته استحکام بالای مارتنزیتی HAZ نرم تر می شود.
۲. در جریان های پایین شکست فصل مشترکی می باشد ولی به محض رسیدن به جریان های بالاتر از ۹,۵ کیلو آمپر شکست محیطی صورت می گیرد. ولی در جریان های خیلی بالا اصلاً اتصالی تشکیل نمی شود.
۳. قطر دکمه جوش با افزایش جریان افزوده می شود و در اتصالات فولادهای پیشرفته سخت شونده مارتنزیتی در حالتی که جریان بحرانی (۹,۵ کیلو آمپر) اعمال شود

مراجع

۱. اویسی م، بنی مصطفی عرب ن، پایگانه غ، "پیش بینی و بهینه سازی اندازه قطر دکمه جوش در جوشکاری مقاومتی نقطه ای بر ورق مورد استفاده در صنعت کشتی سازی با استفاده از طراحی آزمایشات"، اولین همایش ملی توسعه سواحل مکران و اقتدار دریایی جمهوری اسلامی ایران، کد مقاله ۴۰۰۵، بهمن (۱۳۹۱).
2. Chao Y.j. "Ultimate Strength and Failure Mechanism of Resistance Spot Weld Subjected to Tensile, or combined, Tensile/Shear Loads ", *Journal of Engineering Materials and Technology* , Vol. 125.No. 2, pp. 125-133, (2003).
3. Pouranvari M., Asgari H., " Effect of weld nugget size on overload failure mode of resistance spot ", *Journal of Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 12.No.3, pp. 223-231, (2003).
4. Agate S., Hang H.A., "Effect of welding current in spot welding", *Welding Journal*, Vol.7.No. 2, pp. 179-183, (2003).
5. Dodders S., Bryghmads T. Herman's C. Liefoghe H. Van der Auweraer, Desmet W. *Finite Elem. Anal Des.* Vol. 6.No. 2, pp. 670-682, (2006).
6. American Welding Society, AWS Handbook, Chapter17, (1997).
7. Sun W., Stephens X., Khaleel F.V., "Effect of fusion zone size and failure mode on peak load and energy absorbtion of advanced high strength steel spot welds under lap shear loading conditions", *Eng Failure*, Vol. 15.No. 4, pp. 356-367, (2008).
8. Tomorrow M.D., "Resistance Spot Welding of Coated High Strength Dual Phase Steel", *Welding*

- Journal*, Vol. 85.No. 8, pp. 162-177, (2006).
9. Khan E., "Spot Welding of Advanced High Strength Steels", *Mechanical Engineering*, University of Waterloo: Ontario. Vol. 27.No. 3, pp. 128-139, (2007).
 10. Ghosh P.K., Guppy P.C, Paw O., Avpyr R., Dived V., "Influence of Weld Thermal Cycle on Properties of Flash Butt Welded Vn-Cr-Vo Dualphase Steel" , *ISIJ International*, Vol. 33.No. 7, pp. 33-50, (1993).
 11. Miller Welds, Handbook of RS V. (2005).
 12. Towade G.K.C., Brew S.D., add Tee A., "Robust Schedule for Spot Welding Zinc Coated Advance High Strength Automotive Steel". *SEEA*. Vol. 11.No. 3, pp. 225-240, (2005).
 13. Pouramvari M., "Factors affecting mechanical properties of resistance spot welds", *Materials Science and Technology*, Vol. 13.No. 6, pp 65-82, (2009).
 14. Tee H., Kim N., Tee T.S., "Overload Failure Curve and Fatigue Behavior of Spot- Welded Specimen", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 72. No. 8, pp.72-83, (2005).
 15. Khan E., Kumrz E., Her Y., Chap K., Slerlhmer N., "Monitoring the Effect of RSV Pulsing on HAS using FEE Software". *SAE Technical Paper*, Vol. 8.No. 3, pp. 92-108, (2007).
 16. Hofmam K., Serest V., Ornerier CL, Vilwaire S., Procurer E., "EC or DC_ for resistance welding Dual Phase DP600", *Welding Journal*, Vol. 6.No. 3, pp. 84-95, (2005).
 17. Kunitige K., Yamaulhi N., Take T.L., Nagger N., "Softening in Weld Heat Affected Zone of Dual Phase Steel Sheet for Automotive Wheel Rim", *SAE Transactions*, Vol. 21.No.3, pp. 1063-1067, (2004).
 18. Jim H., "Microstructure Evolution During Processing of Dual Phase and TRIP Steels", id Materials Engineering. *University of British Columbia*. pp34-45, (2004).
 19. Pouranvari M., Marashi S.P.H., Safanama D.S., "Failure mode transition in AHSS resistance spot welds", *Materials Science and Engineering A* , Vol. 528.No. 29, pp. 8337– 8343, (2011).

بررسی تأثیر افزودن کاتالیست Ta_2O_5 بر رفتار هیدروژنی نانوکامپوزیت هیدرید منیزیم تولیدی به روش آلیاژسازی مکانیکی*

مقاله علمی - پژوهشی

میلاد محرابی^(۱) محمد رجبی^(۲) سید جمال حسینی پور^(۳)

چکیده

در سال‌های اخیر هیدروژن به عنوان سوخت مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و دانشمندان قرار گرفته است. با توجه به این که ذخیره سازی هیدروژن به صورت جامد ایمن‌ترین و پربازده‌ترین حالت محسوب می‌شود؛ پروژه‌های بسیاری در زمینه بهبود خواص هیدروژنی فلزات مختلف که در ذخیره سازی هیدروژن بیشترین ظرفیت را دارند؛ تعریف شده است. انواع ترکیبات حاوی نیوبیم در بسیاری از این پروژه‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است و نتایج مطلوب آن در مقالات متعددی ارائه شده است. با توجه به شباهت‌های بسیار زیاد عنصر تانتالیم از نظر خواص و شیمیایی و فیزیکی و با عنایت به این امر که از تانتالیم در بهبود خواص هیدروژنی فلزات به ندرت استفاده شده است؛ بر آن شدیم تا پس از مطالعه در مورد ترکیبات مختلف حاوی این عنصر، اکسید تانتالیم را به عنوان کاتالیزور در بهبود خواص هیدروژنی ترکیب هیدریدی MgH_2 مورد تحقیق و مطالعه و آزمون قرار دهیم. در این پژوهش، مواد کامپوزیتی با ترکیبات هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی Ta_2O_5 ، نمونه‌های MT1 و هیدرید منیزیم- ۲۰ درصد وزنی ترکیب Ta_2O_5 ، نمونه‌های MT2 با آسیاکاری پودر هیدرید منیزیم و ترکیب اکسید تانتالیم، تهیه گردید. اثر افزودنی و زمان آسیاکاری بر ساختار هیدرید منیزیم شامل اندازه دانه، کرنش شبکه و اندازه ذره و همچنین خواص واجذب هیدروژن کامپوزیت‌های حاصل ارزیابی گردید و با هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده مقایسه شد. نشان داده شد که افزودن ترکیب اکسید تانتالیم به هیدرید منیزیم در زمان اولیه آسیاب منجر به کاهش اندازه ذره از ۱۰/۶ به ۰/۲۷ میکرومتر در کامپوزیت هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم آسیاکاری شده برای ۳ ساعت (نمونه MT1-3) و به ۰/۲۵ میکرومتر در کامپوزیت هیدرید منیزیم- ۲۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم آسیاکاری شده برای ۳ ساعت (نمونه MT2-3) می‌گردد. بعنوان یک نتیجه، دمای واجذب هیدرید منیزیم فعال شده مکانیکی برای ۳ ساعت، از ۴۰۵ به ۳۸۲ درجه سانتیگراد برای کامپوزیت MT1-3 و به ۳۷۰ درجه سانتیگراد برای کامپوزیت MT2-3 کاهش یافته‌است. تغییر در میزان کاهش دما به عوامل مختلفی مانند درصد کاتالیزور و ترکیبات بین فلزی به‌وجود آمده حین آسیاکاری بستگی دارد.

واژه های کلیدی هیدرید منیزیم، ترکیب اکسید تانتالیم، دمای واجذب هیدروژن، آلیاژسازی مکانیکی.

Effect of Tantalum Oxide Addition on Hydrogen Treatment of Magnesium Hydride Nano-Composite Produced by Mechanical Alloying

M. Mehrabi

M. Rajabi

S.J. Hosseini-pour

Abstract

In recent years the Hydrogen was considered as fuel by many researchers and scientists. Given that solid mode storage of Hydrogen is the safest and the most productive mode, many projects have been defined in the field of improving Hydrogen properties of the metals with the most capacity of Hydrogen Storage. The compositions of materials contain Niobium were used in many researches and the desired results were presented in multiple articles. According to the similarities of Tantalum to Niobium in chemical and physical properties, and by considering that there are rare researches about the effect of compositions of Ta on Hydrogen properties of metals, the decision of studying effects of Tantalum Oxide on MgH_2 as base metal was made after reading many articles about the compositions of Tantalum. In this research, the composite materials, with the compositions of MgH_2 -10%wt Ta_2O_5 , MT1 samples; and MgH_2 -20%wt Ta_2O_5 , MT2 samples; were prepared by ball milling of Magnesium Hydride and tantalum oxide powders. Effect of additive and ball milling time on structure of magnesium Hydride were evaluated, contains grain size, net strain and particle size and also the dehydrogenation properties of prepared composites. And were compared with ball milled pure Magnesium Hydride. It has been shown that the addition of Tantalum Oxide to Magnesium Hydride at the primary time of ball milling cause reduction in particle size from 10.6 to 0.27 μm in ball milled MgH_2 -10%wt Ta_2O_5 for 3 hours (MT1-3 sample) and to 0.25 μm in ball milled MgH_2 -20%wt Ta_2O_5 for 3 hours (MT2-3 sample). As a result, the dehydrogenation temperature of mechanical activated magnesium Hydride after 3 hours were reduced from 405 $^{\circ}C$ to 382 $^{\circ}C$ for MT1-3 and to 370 $^{\circ}C$ for MT2-3. The change in amount of temperature reduction depends on numerous reasons such as the percent of catalyst and the metallic phase that has been formed during ball milling.

Key Words Magnesium Hydride, Tantalum Oxide composition, Hydrogen Desorption Temperature, Mechanical Alloying.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۱۱/۲۳ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۱۲/۱۹ می‌باشد.

(۱) دانشجوی، کارشناسی ارشد مهندسی مواد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل.

Email: m.rajabi@nit.ac.ir

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل.

(۳) دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل.

DOI: 10.22067/ma.v31i1.70961

مقدمه

هیدروژن به دلیل ویژگی‌هایی که دارد مانند سازگاری با محیط زیست و قیمت پایین یکی از بهترین سوخت‌ها می‌باشد. مشکل اصلی استفاده از هیدروژن ذخیره سازی آن است. هیدریدهای فلزی در طی ۳۰ سال گذشته، توجه زیادی را برای ذخیره سازی ایمن و آسان هیدروژن به خود جلب کرده‌اند. در این بین، آلیاژ منیزیم و هیدریدهای پایه منیزیم به دلیل توانایی ذخیره سازی بالای هیدروژن، وزن مخصوص پایین و هزینه کمی که دارند، گزینه‌های مفیدی برای ذخیره سازی هیدروژن می‌باشند، اما سینتیک واجذب آهسته و دمای نسبتاً بالای واجذب (حدود ۵۷۳ K)، مانع کاربرد عملی آن‌ها شده است [1-4].

در دو دهه اخیر برای بهبود ویژگی‌های آلیاژهای منیزیم از تأثیر افزودن عناصر آلیاژی، تشکیل ساختار عدم تعادل به وسیله آلیاژسازی مکانیکی و افزودن مواد کاتالیزوری، استفاده شده است [5-7].

ترکیبات حاوی فلزات انتقالی جدول تناوبی عناصر تأثیرات مطلوبی را بر خواص هیدروژنی هیدریدهای فلزی از خود نشان داده‌اند [31].

یکی از کاتالیست‌هایی که در سال‌های اخیر بطور عمده در بهبود رفتار جذب/ واجذب هیدروژن از هیدرید منیزیم مورد استفاده قرار گرفته است، فلوریدها و اکسید نایوبوم بوده است که مطابق نتایج گزارش شده با سرعت بخشیدن به چرخه جذب و واجذب هیدروژن و همچنین بهبود رفتار هیدروژنی با کمک خواص کاتالستی خود، یک گزینه مورد توجه در این زمینه می‌باشد [8-10]. تانتالیم و نایوبیم جزو عناصر انتقالی در جدول تناوبی می‌باشند که به‌صورت در هم آمیخته در مواد معدنی موجود هستند و در حال حاضر بطور عمده به‌صورت اکسیدهای فلزی وجود دارند. این دو اکسید شباهت‌های زیادی، از جمله رفتارهای شیمیایی، مقاومت در برابر واکنش‌های شیمیایی و شعاع اتمی یکسان؛ دارند [10]. اما تحقیقات انجام شده درباره خواص هیدروژنی ترکیبات حاوی تانتالیم بسیار محدود می‌باشد. لذا در این تحقیق سعی شده است به بررسی رفتار هیدروژنی اکسید تانتالیم پرداخته شود.

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که اخیراً Ta_2O_5 نانوسایز شده توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. این اکسید به دلیل ضریب شکست و ثابت دی الکتریک بالایی که دارد در ساخت سنسورهای گازی و خازن‌ها کاربرد زیادی دارد [11].

لی و همکارانش [12] نشان دادند آسیاکاری مکانیکی هیدرید منیزیم همراه با فلزات انتقالی نسبت به آسیاکاری هیدرید منیزیم خالص بر خواص واجذب هیدروژن موثرتر است.

در تحقیقی دیگر، گاسان و همکارانش [13] رفتار هیدروژن زدایی از هیدرید منیزیم خالص و همچنین هیدرید منیزیم در حضور ۵ درصد وزنی از (Ti, Va, Nb) و گرافیت) آسیاکاری شده به مدت دو ساعت را مورد مطالعه قرار دادند. استفاده از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی و میکروسکوپ نوری برای مشخصه‌سازی مورفولوژی پودرها، تغییرات زیادی در اندازه ذرات و توزیع یکنواخت‌تر آن‌ها در نمونه‌های حاوی کاتالیزور نسبت به هیدرید منیزیم خالص نشان داد. همچنین روش گرماسنجی کالریمتری برای بررسی دمای هیدروژن زدایی، نشان داد که دمای واجذب در نمونه‌های حاوی کاتالیزور حدود ۵۰-۶۰ درجه سانتیگراد نسبت به هیدرید منیزیم خالص کمتر بوده است. که به عنوان یک نتیجه گزارش کردند که کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح ویژه در اثر افزودن ترکیبات کاتالیزوری منجر به کاهش دمای واجذب شده است.

در تحقیقی دیگر وارین و همکارانش [14] به بررسی اثر آسیاکاری بر دمای واجذب هیدروژن پرداختند. برای این کار، آن‌ها هیدرید منیزیم را در زمان‌های مختلف (۱۵ دقیقه، ۱، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ساعت) آسیاکاری کردند. آن‌ها نشان دادند که تشکیل فاز شبه پایدار گاما پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری رخ می‌دهد. همچنین با افزایش زمان آسیاکاری کاهش اندازه دانه فاز β - MgH_2 مشاهده می‌شود. آسیاکاری مکانیکی با ایجاد عیوب ساختاری موجب تسهیل واجذب هیدروژن می‌گردد. بنابراین، به این نتیجه رسیده‌اند که تشکیل فاز گاما، کاهش اندازه دانه و کاهش اندازه ذرات عوامل موثر بر کاهش دمای واجذب در اثر آسیاکاری مکانیکی هستند.

تغییرات فازی ترکیبات کامپوزیتی توسط روش تفرق اشعه ایکس به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD- Philips PW 3710) با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ با نرخ اسکن $0.2^\circ/\text{min}$ در محدوده زاویه $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ تعیین شد. مقادیر اندازه دانه و کرنش شبکه هیدرید منیزیم بتا با بررسی میزان پهن شدگی پیک‌های تفرق اشعه ایکس و به روش ویلیامسون- هال [15] مطابق رابطه زیر بدست آمد:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

که در آن θ زاویه براگ، λ طول موج اشعه ایکس ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)، A مقداری ثابت، ε کرنش شبکه، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (بر حسب رادیان) و d اندازه دانه است. ε و d دو مجهول رابطه ویلیامسون هال هستند. برای بدست آوردن آن‌ها لازم است نمودار خط $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ رسم شود. θ و β و λ داده‌های اولیه حاصل روش و نتایج حاصل از آزمون XRD می‌باشند. شیب خط حاصل و عرض از مبدأ آن عبارت‌های ε و d را می‌دهند. در نتیجه مقادیر مجهول به دست می‌آیند.

تغییر مورفولوژی ذرات پودر در حین آلیاژسازی مکانیکی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM, Te-Scan, MIRA3) مورد مطالعه قرار گرفت. متوسط اندازه ذرات پودر با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویری MIP Image Analyzer از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی محاسبه شد. در نهایت، جهت تعیین دمای واجذب هیدروژن، از آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت SANAF ایران و با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه و تحت اتمسفر نیتروژن خالص (۹۹/۹۹۹) استفاده شد.

نتایج و بحث

هیدرید منیزیم خالص

شکل (۱)، نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) هیدرید منیزیم اولیه (آسیاب نشده) و همچنین هیدرید منیزیم آسیاکاری شده در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری پیک‌های مربوط به

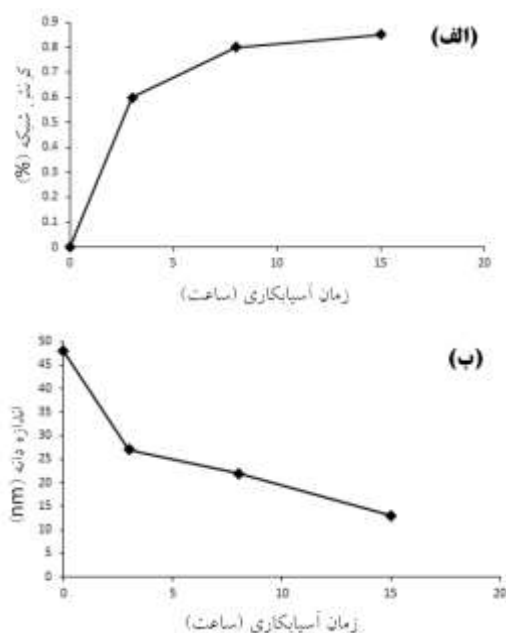
در فعالیتی دیگر، هانگ و همکارانش [7] خواص ذخیره سازی هیدروژن آلیاژ $90(\text{Mg}-23.5\text{Ni})-10\text{Ta}_2\text{O}_5$ تهیه شده به روش ریسندهی مذاب را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها پس از تهیه آلیاژ آن را به وسیله آسیاب گلوله‌ای به صورت پودر در آوردند. با مقایسه خواص هیدروژنی متوجه شدند که نرخ هیدروژن دهی در آلیاژ $(\text{Mg}-23.5\text{Ni})-10\text{Ta}_2\text{O}_5$ به دلیل تأثیر کاتالیستی Ta_2O_5 نسبت به آلیاژ $\text{Mg}-23.5\text{Ni}$ سریع‌تر است.

در پروژه حاضر، اثر افزودن ترکیب اکسید تانتالیم و همچنین تأثیر زمان آسیاکاری بر خواص دفع هیدروژن کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم که توسط آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده است؛ مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، دو نسبت وزنی مختلف ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی از ترکیب اکسید تانتالیم همراه با هیدرید منیزیم در آسیاب گلوله‌ای پراثری برای زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت آسیاکاری شد و مشخصه‌های ریزساختاری و خواص واجذب هیدروژن کامپوزیت حاصل تعیین و با هیدرید منیزیم خالص مقایسه گردید.

مواد و روش پژوهش

پودرهای هیدرید منیزیم با خلوص ۹۹ درصد از شرکت سیگما آلد ریچ و همچنین پودر Ta_2O_5 با خلوص ۹۹/۹۹ درصد برای استفاده به عنوان کاتالیزور از شرکت آلفا ایسر تهیه شدند. سپس تحت شرایط خلا نسبت‌های وزنی مورد نظر از ترکیب Ta_2O_5 با ترازو جداسازی شده و برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $\text{MgH}_2-10\text{wt\% Ta}_2\text{O}_5$ و $\text{MgH}_2-20\text{wt\% Ta}_2\text{O}_5$ با هیدرید منیزیم تحت آسیاکاری قرار گرفته‌اند. کاتالیزوری در یک آسیاب گلوله‌ای مدل Retsch PM100 تحت اتمسفر گاز محافظ آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ و در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت انجام شد. با گلوله از جنس فولاد زنگ نزن و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ و سرعت دوران ۳۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. جهت مقایسه، پودر هیدرید منیزیم خالص نیز با شرایط مشابه آسیاب گردید.

کرنش شبکه در طول آسیاکاری به ترتیب روند کاهشی و افزایشی دارند.

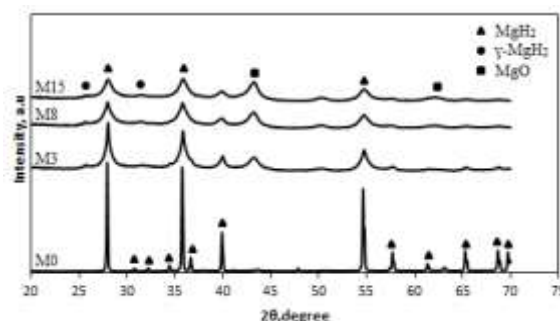


شکل ۲ الف) تغییر کرنش شبکه و ب) تغییر اندازه دانه بتا-هیدرید منیزیم بر حسب زمان آسیاب محاسبه شده به روش ویلیامسون-هال

در شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از مورفولوژی ذرات پودر هیدرید منیزیم در حالت آسیاب نشده را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر مشخص است شکل ذرات پودر نامنظم بوده و دارای توزیع نسبتاً نرمالی از اندازه ذرات است.

اندازه ذرات پودر در اثر آسیاکاری به مدت ۳ ساعت مطابق شکل (۴-الف) بطور قابل توجهی کاهش یافته است. بررسی مورفولوژی پودر نشان می‌دهد که با افزایش زمان آسیاب از ۳ به ۸ ساعت (شکل ۴-ب)، روند کاهشی اندازه ذرات با شدت کمتر ادامه داشته اندازه ذرات به یکدیگر نزدیک‌تر شده است. همچنین در اثر آسیاکاری تا حدودی از شکل نامتقارن ذرات کاسته شده و از شکل‌هایی با گوشه‌های تیز تا حدودی به شکل کروی نزدیک‌تر شده است. پدیده آگلومره شدن نیز با افزایش زمان آسیاکاری در تصاویر به وضوح قابل مشاهده است. مقدار و اندازه‌ی این آگلومره شدن در زمان ۸ ساعت نسبتاً زیاد بوده و با افزایش زمان آسیاب به

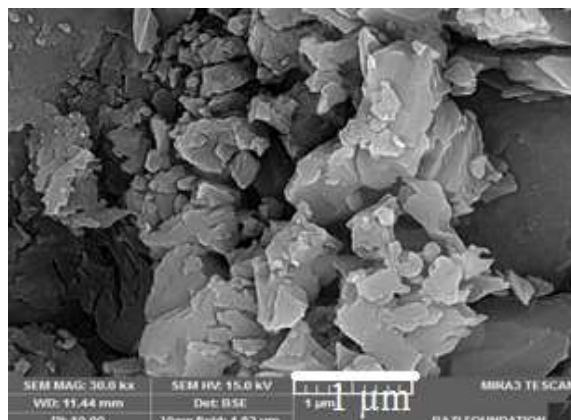
بتا-هیدرید منیزیم پهن‌تر شده و شدت آن‌ها کاهش یافته است. پس از ۳ ساعت آسیاکاری، پیک‌های مربوط به فاز گاما-هیدرید منیزیم به وجود آمده است. این فاز با ساختار اورترومبیک یک فاز پلی مورفیک شبه پایدار از بتا-هیدرید منیزیم است و معمولاً در اثر فشار بالای ناشی از برخورد گلوله‌های فلزی با ذرات پودر ($p > 2.5 \text{ GPa}$) به وجود می‌آید. لازم به ذکر است که با افزایش زمان آسیاب، مقدار فاز گاما-هیدرید منیزیم نیز به مقدار ناچیزی افزایش می‌یابد هرچند که شدت پیک‌های مرتبط با آن بسیار کمتر از پیک‌های بتا-هیدرید است [14-17]. فاز گاما-هیدرید منیزیم بر خواص واجذب هیدرید منیزیم اثرگذار است ولی با توجه به مقدار ناچیز آن نمی‌تواند عامل مهمی در تغییر دمای واجذب باشد [5]. تفرق اشعه ایکس همچنین تشکیل اکسید منیزیم (MgO) در حین آسیاکاری را نشان می‌دهد که شدت آن با افزایش زمان آسیاب افزایش یافته است. این مساله به دلیل واکنش-پذیری و حساسیت بالای هیدرید منیزیم نسبت به اکسیژن، علیرغم استفاده از اتمسفر آرگون است [18-21].



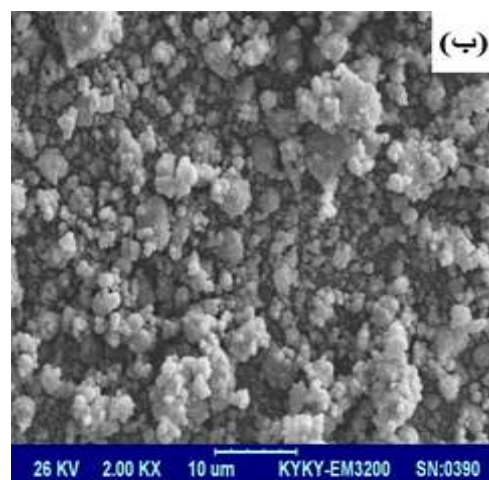
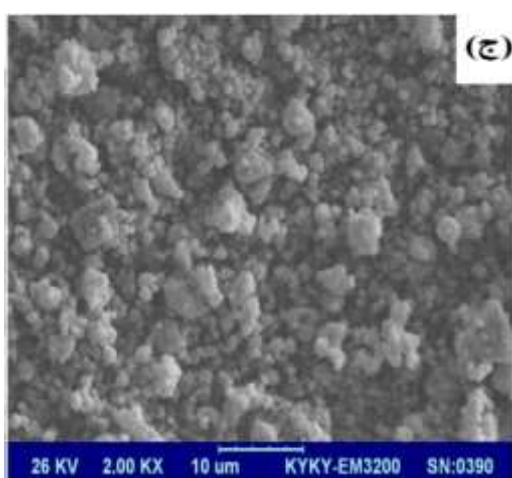
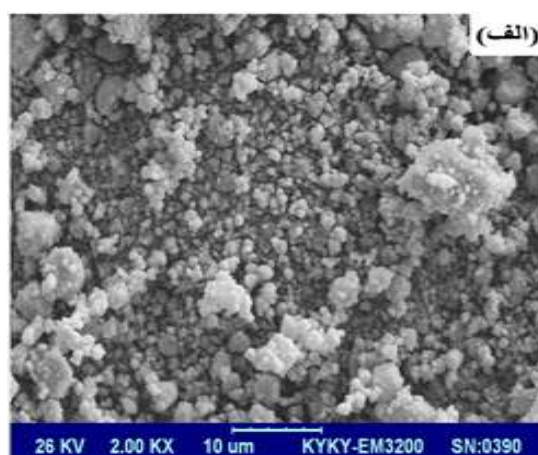
شکل ۱ آنالیز پراش پرتو ایکس هیدرید منیزیم خالص آسیاب نشده و آسیاب شده در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت

از پهن شدن پیک‌ها با افزایش زمان آسیاکاری مطابق نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس می‌توان نتیجه گرفت که اندازه دانه کاهش پیدا کرده است و یا کرنش‌های درون شبکه ایجاد شده است [5,16]. در شکل (۲) تغییر اندازه دانه و کرنش شبکه بتا-هیدرید منیزیم در زمان‌های مختلف آسیاکاری نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود اندازه دانه و

۱۵ ساعت (شکل ۴-ج) تا حدودی از مقدار آن کاسته می- تغییر قابل توجهی را نشان نمی‌دهد. شود. اما اندازه ذرات با افزایش زمان آسیاب از ۸ تا ۱۵ ساعت



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی هیدرید منیزیم آسیاکاری نشده



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از مورفولوژی پودر هیدرید منیزیم در زمان‌های، الف) ۳ ساعت، ب) ۸ ساعت و ج) ۱۵ ساعت

رویشی محاسبه شده است. همچنین اندازه دانه و میزان کرنش شبکه با تحلیل پیک‌های تفرق اشعه ایکس به کمک رابطه ویلیامسون-هال بدست آمده است.

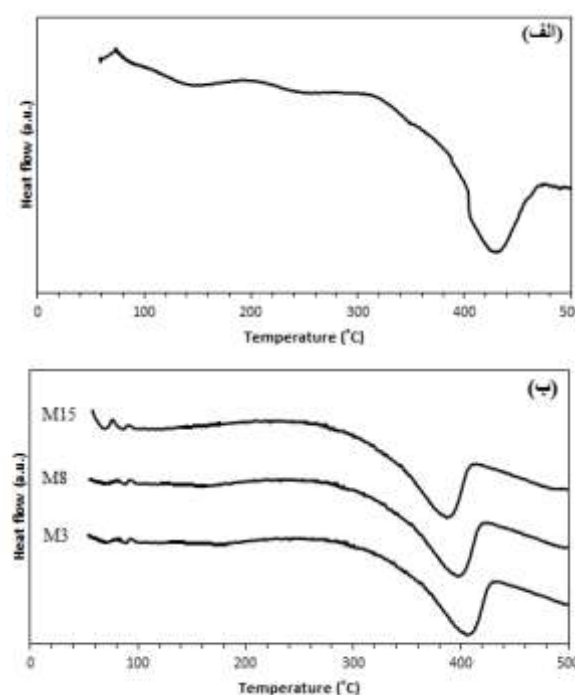
همانگونه که مشاهده می‌شود ۳ ساعت آسیاکاری مکانیکی منجر به کاهش اندازه دانه از ۴۸ به ۲۷ نانومتر شده است. و در ادامه با افزایش زمان آسیاب به ۸ و ۱۵ ساعت، اندازه دانه به ترتیب به ۲۲ و ۱۳ نانومتر کاهش می‌یابد. با کاهش اندازه دانه می‌توان انتظار داشت دمای واجذب کاهش یابد. زیرا، با کاهش اندازه دانه مرزدانه‌ها، که به علت بی‌نظمی بیشتر نسبت به دانه، مکان‌های مناسبی برای جوانه زنی و رشد فاز هیدرید می‌باشند، افزایش می‌یابند و مسیر نفوذ و یا خروج هیدروژن کاهش یافته و حرکت اتم‌های هیدروژن در مسیرهای راحت‌تر و سریع‌تر مرزدانه‌ای (نسبت به درون دانه) صورت می‌گیرد [3,14,22,23].

همانطور که قبلاً اشاره شد، با افزایش زمان آسیاکاری میزان کرنش شبکه روند افزایشی داشته است. همچنین اندازه ذره از ۳۵ میکرومتر، قبل از آسیاکاری، به ۱۰/۶، ۳/۱ و ۱/۴ میکرومتر به ترتیب پس از زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت آسیاکاری کاهش یافته است. نتایج حاصل از تحقیقات همچنین نشان داده است که در ذرات ریزتر (حد بحرانی آن را ۲ میکرومتر اعلام نمودند) به دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم (سطح مؤثر) بیشتر، طول مسیری که هیدروژن در مرحله نفوذ حجمی طی می‌کند کوتاه‌تر بوده و سهم بیشتری از یک ذره پودر به هیدرید تبدیل می‌شود در مرحله واجذب پیوندهای هیدرید در درون آن‌ها، راحت‌تر و در دماهای پایین‌تر شکسته شده و واجذب صورت می‌گیرد [16,20,24].

جدول ۱ میانگین اندازه ذره (D)، اندازه دانه (d)، کرنش شبکه (ε) و دمای واجذب هیدروژن (T) برای هیدرید منیزیم خالص قبل و بعد از آسیاکاری مکانیکی در زمان‌های مختلف

Time, h	Phase	D, μm	d, nm	E, %	T, C
0	β	35	48	0	431
3	B _۲ γ, MgO	10.6	27	0.6	405
8	B _۲ γ, MgO	3.1	22	0.8	396
15	B _۲ γ, MgO	1.4	13	0.85	390

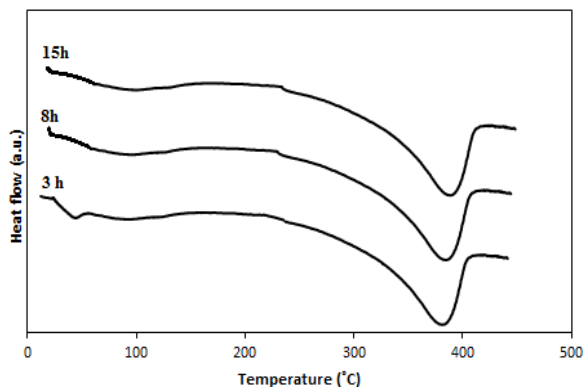
در شکل (۵) نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی (DSC) مربوط به پودر هیدرید منیزیم آسیاب شده برای زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت نشان داده شده است. نرخ گرمایش پایین‌تر در این آزمون پیک ایجاد شده را در دمای پایین‌تر ایجاد می‌کند و در مقایسه با مقالات مشابه دمای بدست آمده برای هیدرید منیزیم خالص منطقی می‌باشد [31]. همچنین نتیجه آنالیز حرارتی هیدرید منیزیم خالص نیز برای مقایسه در این شکل آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود دمای واجذب هیدروژن از ۴۳۱ درجه سانتیگراد قبل از آسیاکاری به ۴۰۵، ۳۹۶ و ۳۹۰ درجه سانتیگراد به ترتیب بعد از ۳، ۸ و ۱۵ ساعت آسیاکاری کاهش یافته است.



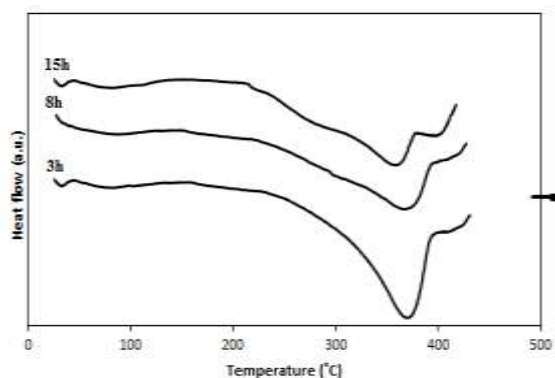
شکل ۵ نمودارهای آنالیز DSC برای: الف) نمونه‌های هیدرید منیزیم اولیه و ب) آسیاب شده در زمان‌های متفاوت

جهت بررسی دقیق‌تر، نتایج بدست آمده از آزمون‌های مختلف در جدول (۱) خلاصه شده است. لازم به ذکر است که متوسط اندازه ذرات به کمک نرم افزار Image Analyzer و از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی

هیدرید منیزیم بوده که می تواند ترمودینامیک دفع هیدروژن را تحت تأثیر قرار دهد [25,26]. اما همانطور که قبلاً اشاره شد، با توجه به مقدار کم آن نمی توان وجود آن را عامل اصلی در بهبود خواص هیدروژنی هیدرید منیزیم دانست [25]. در هر دو نمونه کامپوزیتی، پس از زمان اولیه آسیاب فاز اکسید منیزیم مشاهده می شود.



شکل ۶ نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی ترکیبات کامپوزیتی هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم بعد از زمان های مختلف آلیاژسازی مکانیکی



شکل ۷ نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی ترکیبات کامپوزیتی هیدرید منیزیم- ۲۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم بعد از زمان های مختلف آلیاژسازی مکانیکی

فاز اکسید منیزیم در نتایج تفرق اشعه ایکس هر دو نمونه کامپوزیتی مشاهده می گردد. این فاز با تشکیل لایه های اکسیدی در سطح، لایه هایی تشکیل می دهد که از

ترکیبات کامپوزیتی

در شکل (۶) و (۷) نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی مربوط به دو گروه مختلف کامپوزیت ها نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۶) مشاهده می شود افزودن ترکیب ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم به هیدرید منیزیم و آلیاژسازی مکانیکی آن در زمان های مختلف آسیاکاری منجر به کاهش دمای واجذب هیدروژن نسبت به هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده در زمان های مشابه شده است. بطوریکه از ۴۰۵ به ۳۸۲ درجه سانتیگراد در کامپوزیت MT1-3، از ۳۹۶ به ۳۸۵ درجه سانتیگراد در کامپوزیت MT1-8 و از ۳۹۰ به ۳۸۹ درجه سانتیگراد در کامپوزیت MT1-15 کاهش می یابد. همچنین مطابق شکل (۷) روند کاهش دما در نمونه های MT2-3، MT2-8 و MT2-15 با شدت بیشتر نسبت به کامپوزیت های گروه MT1، به ترتیب دماهای ۳۷۰، ۳۶۹ و ۳۶۰ درجه سانتیگراد را در زمان های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت آسیاکاری نشان می دهند.

جهت شناسایی علل این کاهش دما، از نتایج تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید.

شکل (۸)، الگوی تفرق اشعه ایکس نانوکامپوزیت های گروه MT1 و MT2 سنتز شده در زمان های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت را نشان می دهد. فاز شبه پایدار گاما-هیدرید منیزیم، در هر دو گروه از نانوکامپوزیت ها پس از ۳ ساعت آسیاکاری قابل مشاهده است. طبق مطالعات انجام شده مقدار فاز هیدرید منیزیم گاما با افزودن کاتالیست های فلزی در فرایند آلیاژسازی مکانیکی کاهش می یابد [13]. این فاز که به دلیل شبه پایدار بودن دمای واجذب پایین تری از فاز بتا-هیدرید منیزیم دارد،

می تواند بر خواص هیدروژنی هیدرید منیزیم تأثیرگذار باشد. دلیل تأثیر فاز گاما بر دمای واجذب فاز بتا، انقباض حجم و اعمال تنش بر توده بتا-هیدرید منیزیم ذکر شده است [5,16]. کرنش اعمالی ایجاد شده از طریق فاز گاما باعث کاهش پایداری فاز بتا و در نتیجه بهبود سینتیک جذب و واجذب می گردد. همچنین فاز شبه پایدار گاما-هیدرید منیزیم، دارای آنتالپی دفع هیدروژن پایین تری نسبت به

مطابق گزارش سیم چی و همکاران [5] کاتالیست‌های اکسیدی در فرایند آسیاکاری مانند گلوله‌های کوچک عمل کرده و موجب کاهش بیشتر اندازه دانه و اندازه ذره در فرایند آسیاکاری می‌شوند. همچنین هانگ و همکارانش [7] در بررسی‌های خود بر روی خواص هیدروژنی آلیاژی از Ta_2O_5 گزارش کردند که این کاتالیست اکسیدی ترکیبی ترد و شکننده دارد، بنابراین می‌تواند به خردایش بیشتر هیدرید منیزیم کمک کند. به همین دلیل، در نمونه‌های کامپوزیتی نسبت به هیدرید خالص اندازه دانه کاهش یافت. از طرف دیگر، این طور به نظر می‌رسد که در نمونه‌های MT2 به دلیل درصد بالاتر ترکیب اکسیدی Ta_2O_5 موجب کاهش بیشتر اندازه دانه شده است.

اندازه دانه و کرنش شبکه محاسبه شده به روش ویلیامسون هال نیز کاهش بیشتر اندازه دانه در نمونه‌های MT2 را تأیید می‌کند. نتایج مقادیر میانگین اندازه دانه و کرنش شبکه محاسبه شده به روش ویلیامسون-هال [15] در جدول (۲) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در هر دو نمونه کامپوزیتی با افزایش زمان آسیاب اندازه دانه روند کاهشی را نشان می‌دهد. همچنین در نمونه MT2-15 با کاهش اندازه دانه به $8/61$ نانومتر کاهش بیشتری نسبت به نمونه MT1-15 با اندازه دانه $12/27$ نانومتر دیده می‌شود. در هر دو حالت با افزایش زمان آسیاب، میزان تغییرات کرنش شبکه روند مشخصی را از خود نشان نداده است. با این حال بر اساس مطالعات سیم چی و همکاران [5]، کرنش شبکه زمانی بر دمای واجذب و خواص هیدروژنی تأثیر گذاری مستقیم و مهم دارد که به مقدار حداقل $0/9$ درصد برسد. با توجه به مقادیر کرنش بدست آمده در این پژوهش می‌توان گفت که کرنش شبکه در نمونه‌های MT1، با مقادیر بیشتر، می‌تواند نقش مهمی‌تری را در بهبود خواص هیدروژنی داشته باشد.

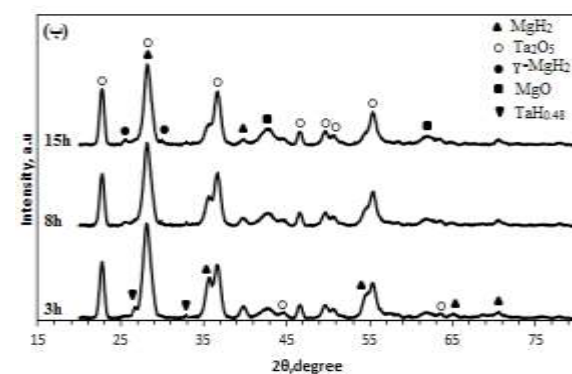
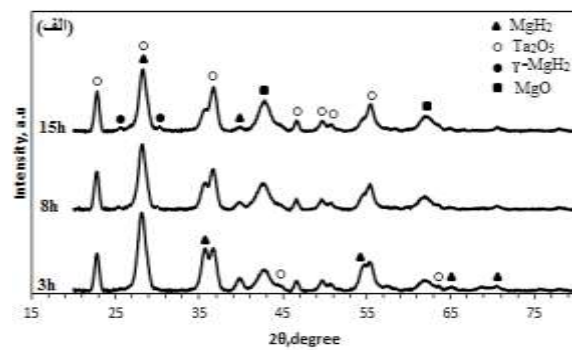
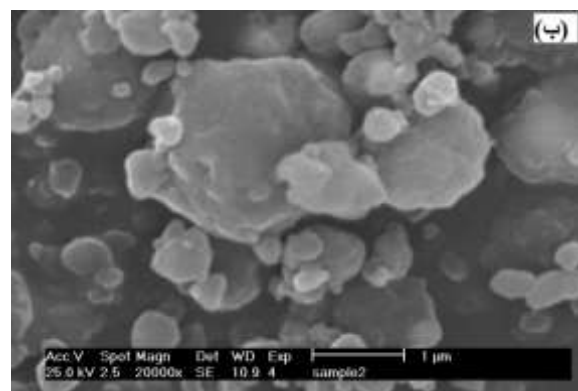
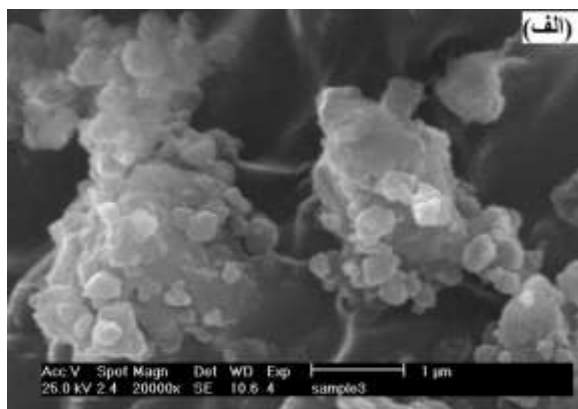
خروج اکسیژن و جوانه زنی منیزیم از هیدرید منیزیم جلوگیری نموده و بر خواص واجذب هیدروژن اثر منفی دارد [19-21]. همانگونه که در الگوهای پراش ایکس هر دو گروه از نمونه‌های کامپوزیتی، مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاب شدت پیک‌های MgO بیشتر شده است. در واقع با افزایش زمان آسیاب با کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح ذرات، اکسیداسیون شدت بالاتری می‌یابد [5].

اما با مقایسه الگوهای پراش در شکل‌های (۸-الف و ب)، مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های MgO در نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی Ta_2O_5 بیشتر از نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد وزنی Ta_2O_5 در زمان‌های مشابه آسیاکاری است که می‌تواند به دلیل درصد بالاتر ترکیب اکسیدی تانتالیم باشد که به علت خواص کاتالیستی خود از اکسیداسیون شدید سطوح تازه ایجاد شده منیزیم در اثر آسیاکاری، جلوگیری می‌کند.

همچنین در آنالیز پراش ایکس نمونه‌های هیدرید منیزیم حاوی ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم هیچ ترکیبی بین فلزی دیگری مشاهده نشده است که می‌توان مقدار کم افزودنی (۱۰ درصد وزنی) را عامل آن دانست. اما در نتایج آنالیز نمونه‌های هیدرید منیزیم حاوی ۲۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم، پیک‌های نسبتاً ضعیفی از ترکیب هیدریدی $TaH_{0.48}$ پس از ۳ ساعت آسیاکاری مشاهده شده است که با افزایش زمان آسیاکاری تغییر قابل توجهی در پیک‌های آن مشاهده نمی‌شود. هیدرید تانتالیم یک ترکیب هیدریدی آمورف است که سبب بهبود دمای واجذب می‌شود [27].

شدت پیک‌ها در همه نمونه‌های مورد بررسی، با افزودن کاتالیست نسبت به هیدرید منیزیم خالص، کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش اندازه دانه در اثر افزودن کاتالیست است. همچنین شدت پیک‌ها در نمونه‌های MT2 نسبت به نمونه‌های MT1 در زمان مشابه آسیاکاری کاهش بیشتری از خود نشان می‌دهد. این نتایج نشان دهنده کاهش اندازه دانه نمونه‌های سنتز شده نسبت به هیدرید منیزیم خالص و کاهش بیشتر در نمونه‌های MT2 نسبت به نمونه‌های MT1 می‌باشد.

شدن اندازه ذره نسبت به نمونه هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده در زمان مشابه، می‌شود. نتایج عددی مربوط به پارامترهای میانگین اندازه ذرات بدست آمده از نرم افزار MIP Image Analyzer (جدول ۲) کاهش شدیدی در اندازه ذرات در هر دو نمونه کامپوزیتی بعد از ۳ ساعت آسیاکاری نشان می‌دهد. اینطور به نظر می‌رسد که مقدار کمی از هر دو نوع کاتالیزور تأثیر قابل توجهی بر روند آسیاکاری مکانیکی داشته است. بررسی مورفولوژی پودرهای کامپوزیتی نشان می‌دهد با افزایش زمان آسیاب از ۳ به ۸ ساعت، تغییر قابل توجهی در اندازه ذره بوجود نیامده است. همچنین در نمونه-های MT1 و MT2 با افزایش زمان آسیاب، و به دلیل وقوع پدیده آگلومره شدن اندازه ذره افزایش می‌یابد که خود می‌تواند تأثیر منفی بر دمای واجذب داشته باشد. اما به دلیل افزایش جزئی در اندازه ذرات، تأثیر منفی آن بسیار کم می‌باشد. کمترین میزان اندازه ذره در نمونه MT2-3 با اندازه ذره ۰/۲۵ میکرومتر مشاهده شده است.



شکل ۸ الگوی تفرق اشعه ایکس ترکیبات کامپوزیتی، (الف) هیدرید منیزیم - ۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم و (ب) هیدرید منیزیم - ۲۰ درصد وزنی اکسید تانتالیم، پس از آسیاکاری در زمان‌های ۳، ۸ و ۱۵ ساعت

جدول ۲ میانگین اندازه ذره (D)، اندازه دانه (d)، کرنش شبکه (ε) و دمای واجذب هیدروژن (T) ترکیبات کامپوزیتی بعد از آلیاژسازی مکانیکی

Time, h	D, μm	d, nm	E, %	T, °C
MT1-3	0.27	13.3	2	382
MT1-8	0.31	12.6	1.5	385
MT1-15	0.36	12.27	1.8	389
MT2-3	0.25	10.83	1.2	370
MT2-8	0.34	10.74	1.74	369
MT2-15	0.38	8.61	0.91	360

در شکل (۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت‌های سنتز شده بعد آسیاکاری نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، اندازه ذرات پودر در اثر آسیاب کاهش یافته است و همچنین افزودن کاتالیزور باعث ریزتر

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های مختلف، کاهش دمای واجذب در ابتدا مربوط به تأثیر آسیاکاری (کاهش تا $396^\circ C$) می‌باشد که به چند دلیل عمده است:

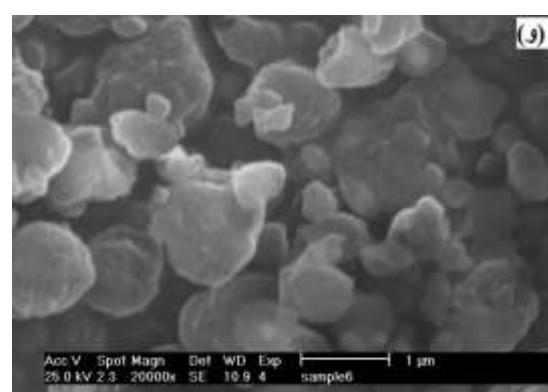
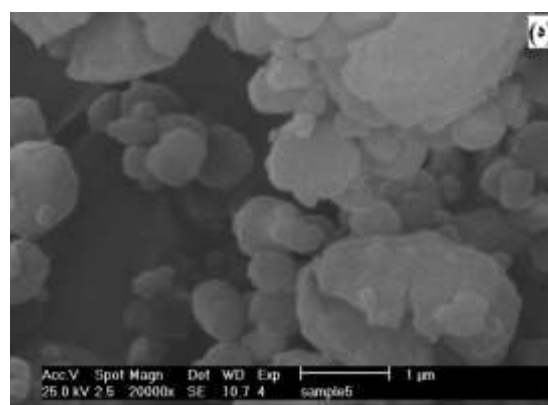
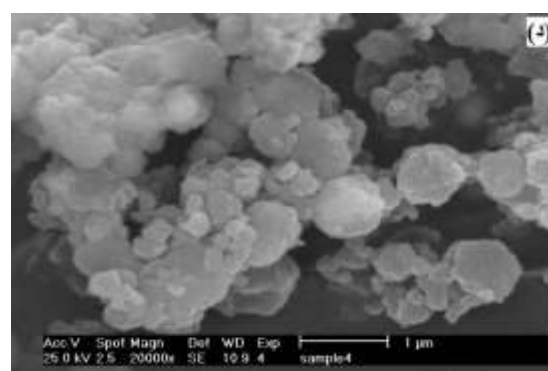
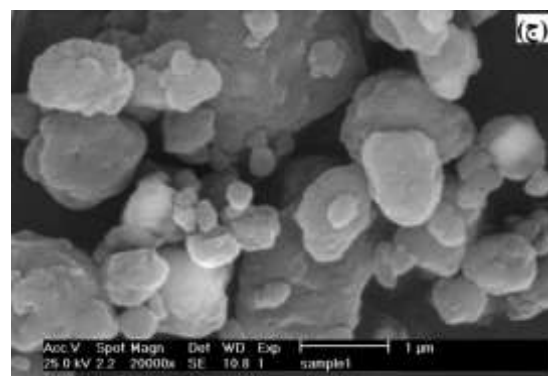
۱. تشکیل فاز شبه پایدار گاما-هیدرید منیزیم.
۲. مسیر کوتاه تر برای انتشار هیدروژن در اثر پالایش اندازه ذرات.
۳. تجمع کرنش شبکه که بر آنتالپی دفع، دمای هیدروژن زدایی و انرژی فعالسازی انتشار هیدروژن اثر می‌گذارد [5,21,29,30].

اما در ادامه با مقایسه نتایج آنالیز حرارتی نمونه‌های کامپوزیتی با نمونه‌های هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده برای مدت زمان مشابه، می‌توان کاهش دمای بیشتری در نمونه‌های کامپوزیتی مشاهده کرد، که به علت تأثیر افزودن کاتالیست‌ها بر روند هیدروژن زدایی است. کاتالیست Ta_2O_5 یک ترکیب اکسیدی ترد و شکننده است که می‌تواند به خردایش بیشتر ذرات منیزیم در طی فرایند آسیاکاری کمک کند. در واقع Ta_2O_5 به دو روش می‌تواند فرایند جذب/دفع هیدروژن در هیدرید منیزیم را بهبود دهد:

۱. خردایش بیشتر ذرات منیزیم و کوتاه‌تر شدن فاصله نفوذ و مسافت انتشار اتم‌های هیدروژن.
۲. از طریق ایجاد عیوب در سطح و داخل عناصر منیزیم که شرایط هسته زایی را تسهیل می‌کند [28].

که این عوامل مشابه تأثیر آسیاکاری بر تغییر اندازه ذرات می‌باشد که نشان دهنده تسهیل خردایش ذرات در اثر افزودن ترکیب Ta_2O_5 و خاصیت کاتالستی آن می‌باشد.

وارین و زاچکو تأثیر اساسی و مهم اندازه ذره بر خواص واجذب را وقتی اندازه ذره به کمتر از یک مقدار بحرانی (2 μm) برسد را گزارش دادند [6]. در کار حاضر نیز متوسط اندازه ذرات پودر پس از ۳ ساعت آسیاکاری در همه نمونه‌ها به کمتر از 2 μm کاهش پیدا کرده است که عامل اصلی کاهش شدید دمای واجذب هیدرید منیزیم است. اما طبق نتایج ارائه شده بر اساس اندازه ذره و مقایسه با دمای واجذب، مشاهده شده است نمونه MT2-3 با داشتن کمترین اندازه ذره (25/۰ میکرومتر) با دمای واجذب ۳۷۰ درجه سانتیگراد، دارای کمترین دمای واجذب نمی‌باشد که این نشان دهنده تأثیر



شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های

الف) MT1-3، ب) MT1-8، ج) MT1-15، د) MT2-3،

ه) MT2-8، و) MT2-15 در بزرگنمایی یکسان

هیدروژنی هیدرید منیزیم پرداختند و در بررسی‌های خود به این نتیجه رسیدند که جذب هیدروژن در نمونه هیدریدی Mg-Ta نسبت به MgH_2 در دماهای پایین-تری شروع شده است که به دلیل اثر کاتالیستی ترکیب هیدرید تانتالیم در بهبود رفتار هیدروژنی هیدرید منیزیم می‌باشد. بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده، ترکیب هیدرید تانتالیم تشکیل شده در حین آسیاکاری نمونه‌های MT2، تأثیر مثبتی بر دمای واجذب هیدروژن داشته و پایین‌تر بودن دمای واجذب در نمونه‌های MT2 نسبت به MT1 قابل توجهی است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، کامپوزیت‌هایی با ترکیب MgH_2 -10wt% Ta_2O_5 (کامپوزیت MT1) و MgH_2 -20wt% Ta_2O_5 (کامپوزیت MT2) به روش آلیاژسازی مکانیکی به مدت ۳، ۸ و ۱۵ ساعت تهیه شدند و مشخصه‌های ریزساختاری و خواص واجذب هیدروژن آن‌ها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

مهمترین نتایج بدست آمده از این پژوهش عبارتند از:

۱. بیشترین تغییرات در اندازه دانه و اندازه ذره در زمان اولیه آسیاکاری مشاهده می‌شود.
۲. ترکیبات کاتالیزوری حاوی Ta_2O_5 باعث کاهش قابل ملاحظه‌ای در اندازه دانه و اندازه ذرات شده است.
۳. نانوکامپوزیت‌های MgH_2 -20wt% Ta_2O_5 با درصد بالاتر کاتالیست اکسیدی و ترد Ta_2O_5 دارای اندازه دانه کمتر و دمای واجذب پایین‌تری نسبت به نانوکامپوزیت‌های MgH_2 -10wt% Ta_2O_5 می‌باشند.
۴. مقدار کرنش شبکه در نمونه‌های کامپوزیتی در بالاترین مقدار خود به ۲ درصد برای نمونه نانوکامپوزیتی MgH_2 -10wt% Ta_2O_5 با زمان آسیاکاری ۳ ساعت، رسید که این مقدار برای هیدرید منیزیم خالص آسیاکاری شده در بیشترین مقدار به ۰/۸۵ درصد پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری رسیده بود.
۵. آسیاکاری نانوکامپوزیت حاوی ترکیب Ta_2O_5 نسبت به هیدرید خالص، کاهش شدیدی در اندازه ذرات را نشان

عوامل دیگر نیز می‌باشد. بنابراین تغییرات اندازه ذره تنها عامل موثر بر دمای واجذب نیست. با افزایش زمان آسیاکاری اندازه ذره در هر دو نانوکامپوزیت به مقدار جزئی افزایش می‌یابد. در حالی که در نانو کامپوزیت‌های MT2 با افزایش زمان آسیاب اندازه دانه کاهش و میزان دمای واجذب نیز روند کاهشی دارد اما در نانوکامپوزیت‌های MT1 اگرچه اندازه دانه کاهش و میزان کرنش شبکه به مقدار بهینه می‌رسد با این حال دمای واجذب افزایش می‌یابد. تغییر مقدار جزئی در اندازه ذره نمی‌تواند عامل اصلی افزایش دمای واجذب باشد. برای بررسی منشا اختلاف دمایی مشاهده شده باید ترکیبات بین فلزی بوجود آمده در حین آسیاکاری را نیز مورد بررسی قرار داد.

مطابق پیک‌های آنالیز حرارتی (شکل‌های ۶ و ۷) در دو نوع نانو کامپوزیت، دمای پیک‌های واجذب در نمونه‌های MT1 بیشتر از نمونه‌های MT2 می‌باشد. با مقایسه نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (شکل‌های (۸-الف و ب)) همانطور که قبلاً اشاره شد، شدت پیک‌های فاز MgO (با تأثیر منفی بر دمای واجذب)، در نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی Ta_2O_5 بیشتر از نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد وزنی Ta_2O_5 در زمان‌های مشابه آسیاکاری است که این می‌تواند یکی از دلایل بیشتر بودن دمای واجذب در نمونه‌های MT1 نسبت به نمونه‌های MT2 باشد. از طرفی دیگر، نانو کامپوزیت‌های MT2 نسبت به نانو کامپوزیت‌های MT1 علاوه بر فازهای MgO و گاما-هیدرید منیزیم دارای ترکیب هیدریدی $TaH_{0.48}$ نیز می‌باشد.

تانتالیم دارای قابلیت حلالیت و نفوذ مقدار زیادی هیدروژن است که به دلیل ارزان بودن و ضریب نفوذ پذیری بالای هیدروژن یک گزینه پیشرو برای جداسازی هیدروژن می‌باشد. حلالیت بالای هیدروژن در تانتالیم موجب گسترش شبکه فلز شده و ایجاد تنش‌هایی می‌کند که باعث شکننده و ترد شدن فلز می‌شود [28]. بنابراین هیدریدهای تانتالیم روند خردایش را تسهیل می‌کنند و به کاهش دمای واجذب کمک می‌کنند.

علاوه بر این، دایسکی و همکارانش [27] به بررسی خواص کاتالیستی یک ترکیب هیدریدی از تانتالیم بر خواص

- می‌دهد. اما در خود نمونه‌های نانوکامپوزیتی، افزایش زمان آسیاب تغییر قابل توجهی بر اندازه ذرات ندارد.
۶. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۱۵ ساعت در نمونه‌های $MgH_2-10wt\% Ta_2O_5$ ، اندازه دانه به مقدار جزیی کاهش می‌یابد اما به دلیل تشکیل مقدار قابل توجهی از فاز MgO ، با تأثیر منفی بر خواص هیدروژنی، باعث افزایش دمای واجذب می‌شود.
۷. با افزایش زمان آسیاکاری در نمونه‌های $MgH_2-20wt\% Ta_2O_5$ ، اندازه دانه نسبت کامپوزیت‌های $MgH_2-10wt\% Ta_2O_5$ کاهش بیشتری از خود نشان می‌دهند و همچنین تشکیل فاز $TaH_{0.48}$ با تأثیر مثبت بر خواص هیدروژنی، باعث کاهش دمای واجذب می‌شود.

مراجع

1. G. Lianga, J. Huotb, S. Boilyb, A. Van Nestea, and R. Schulzb, "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2-Tm ($Tm=Ti, V, Mn, Fe$ and Ni)₂ systems", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 292, No.1, pp. 247-252, (1999).
2. Y. H. Zhanga, Z. C. Liu, B. W. Li, H. Z. Ma, S. H. Guo, and X. L. Wang, "Structure and electrochemical performances of $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0-0.4$) electrode alloys prepared by melt spinning", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No.1, pp. 427-434, (2010).
3. W. B. Fang, W. Fang, and H. F. Sun F, "Preparation of high-strength $Mg-3Al-Zn$ alloy with ultrafine-grained microstructure by powder metallurgy", *Powder Technology*, Vol. 212, No.1, pp. 161-165, (2012).
4. P. Maurizio, and P. Rinaldo, "Recent advances in hydride chemistry", 531, (2001).
5. H. Simchi, A. Kafrou, and A. Simchi, "Synergetic effect of Ni and Nb_2O_5 on dehydrogenation properties of nanostructured MgH_2 synthesized by high-energy mechanical alloying", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No.18, pp. 7724-7730, (2009).
6. R. A. Varin, T. Czujko, and S. Wronski, "Nanomaterial for Solid State Hydrogen Storage", Springer, (2009).
7. S. H. Hong, Y. S. Na, S. N. Kwon, I. S. Bae, and M. Y. Song, "Preparation and hydrogen-storage properties of $90(Mg-23.5Ni)-10Ta_2O_5$ alloy by melt spinning and oxide addition", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 465, No.1-2, pp. 512-516, (2008).
8. J. K. Young, H. L. Seong, R. M. Daniel, and Y. S. Myoung, "Development of a Mg -based hydrogen-storage material by addition of Ni and NbF_5 via milling under hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, No.35, pp. 11908-11916, (2015).
9. M. W. Rahman, S. Livraghi, F. Dolci, M. Baricco, and E. Giamello, "Hydrogen sorption properties of Ternary $Mg-Nb-O$ phases synthesized by solidstate reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No.13, pp. 7932-7936, (2011).
10. M. Nete, W. Purcell, and J. T. Nel, "Non-fluoride dissolution of tantalum and niobium oxides and their separation using ion exchange", *Hydrometallurgy*, Vol. 173, pp. 192-198, (2017).
11. Y. Zhu, F. Yu, Y. Man, Q. Tian, U. He, and N. Wu, "Preparation and performances of nanosized Ta_2O_5 powder photocatalyst", *Journal of solid State Chemistry*, Vol. 178, No.1, pp. 224-229, (2005).

12. Z. P. Li, B. H. Liu, K. H. Arai, N. Morigasaki, and S. Suda, "Protide compounds in hydrogen storage systems", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 356, pp. 469-474, (2003).
13. H. Gasan, O. Celik, N. Aydinbeyli, and Y. Yaman, "Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride", *Journal of hydrogen energy*, Vol. 37, No.2, pp. 1912-1918, (2012).
14. R. A. Varin, Czujko T. Czujko, and Z. Wronski, "Particle size, grain size and γ -MgH₂ effects of desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride proceeded by controlled mechanical milling", *Nanotechnology*, Vol. 17, No.15, pp. 3856-3865, (2006).
15. G. K. Williamson, and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, No.1, pp. 22-31, (1953).
16. A. Motavalli, and M. Rajabi, "Catalytic effect of melt-spun Ni₃FeMn alloy on hydrogen desorption properties of nanocrystalline MgH₂ synthesized by mechanical alloying", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 39, Vol. 30, pp. 17047-17053, (2014).
17. N. Mahmoudi, A. Kafrou, and A. Simchi, "Hydrogen desorption properties of MgH₂-TiCr_{1.2}Fe_{0.6} nanocomposite prepared by high-energy mechanical alloying", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No.10, pp. 4604-4608, (2011).
18. V. Khodaparast, M. Rajabi, "Hydrogen Desorption Properties of MgH₂-5 Wt% Ti-Mn-Cr Composite via Combined Melt Spinning and Mechanical Alloying", *Procedia Materials Science*, Vol. 11, pp. 611-615, (2015).
19. A. Simchi, "Desorption properties of nanostructured MgH₂", Euro PM2008, Mannheim, (2008).
20. N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujji, "Catalytic effect of Nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH₂ prepared by mechanical milling", *Journal of Physical chemistry*, Vol. 109, No. 15, pp. 7188-7194, (2005).
21. E. Callini, and R. Ahuja, "Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage: A review", *International Journal of hydrogen energ*, Vol. 41, No. 32, pp. 14404-14428, (2016).
22. S. R. Ovshinsky, "Materials and Technology for Hydrogen Economy", Symposium Proceedings, 801, (2003).
23. M. Jangir, A. Jain, S. Yamaguch, T. Ichikawa, Ch. Lal, and I. P. Jain, "Catalytic effect of TiF₄ in improving hydrogen storage properties of MgH₂", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No.32, pp. 14178-14183, (2016).
24. M. Polanski, J. Bystrzycki, and T. Polcinski, "The effect of milling conditions on microstructure and hydrogen absorption/desorption properties of magnesium hydride (MgH₂) without and with Cr₂O₃ nanoparticles", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, No.7, pp. 1859-1867, (2008).
25. L. ChitsazKhoyi, Sh. Raygan, and M. Pourabdoli, "Mechanical milling of Mg, Ni and Y powder mixture and investigating the effects of produced nanostructured MgNi₄Y on hydrogen desorption properties of MgH₂",

- international journal of hydrogen energy*, Vol. 38, No.16, pp. 6687-6693, (2013).
26. G. Liang, "Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 370, No.1-2, pp. 123-128, (2004).
 27. K. Daisuke, S. Tetsuo, K. Naoyuki, U. Atsushi, and T. Shigeo, "Synthesis of FCC Mg-Ta hydrides using GPa hydrogen pressure method and their hydrogen-desorption properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 463, No.1-2, pp. 306-310, (2008).
 28. T. Manju, and K. Nagaiyar, "Effect of aluminum on hydrogen absorption kinetics of tantalum", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 623, pp. 121-126, (2015).
 29. C. X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, and Z. X. Guo, "Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH_2+M) systems ($M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu$ and Nb) for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, No.1, pp. 73-80, (2004).
 30. N. Hanada, T. Ichikawa, Sh. Orimo, and H. Fujii, "Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH_2 ", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 366, No.1-2, pp. 269-273, (2004).
 31. M. S. Yahya, N. N. Sulaiman, N. S. Mustafa, F.A. Halim Yap, and M. Ismail, "Improvement of hydrogen storage properties in MgH_2 catalysed by K_2NbF_7 ", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, No. 31, pp. 14532-14540, (2018).

بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر انحلال میکروبی مس از کانسنگ سولفیدی کم‌عیار مجتمع مس شهر بابک*

مقاله علمی - پژوهشی

سعید شیبانی^(۱) سامان بیگزاده نوعی^(۲) فرشته رشچی^(۳)

چکیده

در این تحقیق، عوامل موثر بر انحلال میکروبی مس از کانسنگ سولفیدی کم‌عیار معدن مس شهر بابک با طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ ارزیابی شده است. از باکتری‌های مزوفیل اسیدی تیوبا سیلوس فرواک سیدان و تیوبا سیلوس تیواک سیدان استفاده شده است. غربال‌گری پارامترها به روش دوفاکتوریل صورت گرفت. بهینه‌سازی انحلال مس به روش سطح پاسخ بررسی شد. تاثیر جداگانه هر یک از پارامترها مانند نسبت جامد به مایع، درصد باکتری اسیدی تیوبا سیلوس تیواک سیدان و میزان آهن دو ظرفیتی علاوه بر برهم‌کنش آنها بر روی انحلال میکروبی مس بررسی شد. شرایط بهینه با استفاده از تحلیل آماری و تحلیل واریانس (ANOVA) مشخص شد. نسبت جامد به مایع ۷/۵۵ گرم بر میلی‌لیتر، ۸۰ درصد باکتری اسیدی تیوبا سیلوس تیواک سیدان و میزان آهن ۲۰ گرم بر لیتر به عنوان شرایط بهینه منجر به استحصال ۹۹/۴۰ درصد مس گردید. همچنین تاثیر پارامترهای انتخابی بر انحلال مس مدل سازی شد و متغیر در صد باکتری T.t بیشترین تاثیر را بر انحلال مس دارد. تحلیل آماری نشان داد که مدل به خوبی با نتایج تجربی مطابقت دارد.

واژه‌های کلیدی مس، انحلال میکروبی، کانسنگ سولفیدی، طراحی آزمایش، فاکتوریل دوسطحی، رویه پاسخ.

Optimization of Effective Parameters on Copper Bioleaching from Low-Grade Sulfide Ore from Shahr Babak Copper Complex

S. Sheibani S. Beikzadeh Noee F. Rashchi

Abstract

In this paper, the effective parameters on bioleaching of copper from low grade copper-sulfide ore from Shahr Babak copper complex were investigated using design of experiments. Mesophilic bacteria of *A. ferrooxidans* (T.f) and *A. thiooxidans* (T.t) were used. A two-factorial methodology was used to find the effective parameters. Response surface methodology was applied to optimize the leaching of copper. The individual effects and possible interactions of pulp density, percent of T.t bacteria and amount of Fe on the bioleaching of copper were investigated. The optimum conditions were determined using statistical analysis and analysis of variance (ANOVA). The optimum conditions for the copper recovery of 99.4% were pulp density of 7.55 g/mL, 80% of T.t bacteria and 20 g/L of Fe. Also, the most effective factor for the copper recovery was the percent of T.t bacteria. Furthermore, the statistical analysis indicates that the model fits the experimental data well.

Key Words Copper, Bioleaching, Sulfide Ore, Design of Experiments, Two-Level Factorial, Response Surface.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۱۲/۵ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۲/۳ می‌باشد.

Email: ssheibani@ut.ac.ir

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

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

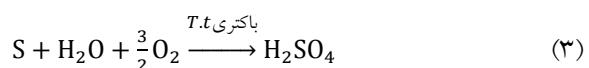
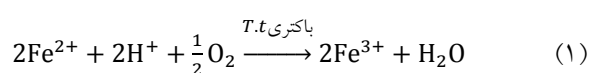
(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

مقدمه

طی سال‌های اخیر به بازیابی فلزات از معادن کم عیار، پس‌ماند فرایندهای تولید، کاتالیزهای مستعمل، سرباره‌ها، غبارها و گازهای حاصل از فرایندهای تولید، توجه زیادی شده است. با توجه به عیار نسبتاً کم فلزات در این منابع ثانویه، اغلب از روش هیدرومتالورژی استفاده شده است [1]. در این میان روش انحلال با استفاده از باکتری‌ها و میکروارگانیسم‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته است. برای استفاده از این روش دلایلی همچون ارزانی و صرفه‌ی اقتصادی، سادگی تجهیزات عملیاتی، جلوگیری از ایجاد پسماندها، زباله‌ها و اسیدهای خطرناک و نیز قابلیت بازیابی غلظت‌های بسیار کم را می‌توان ذکر نمود [2].

فرایندهای انحلال میکروبی به ویژه برای فرآوری سولفیدهای مس ثانویه بسیار مناسب هستند. به خصوص روش انحلال میکروبی توده‌ای (Heap bioleaching) به صورت صنعتی برای استخراج مس مورد استفاده قرار گرفته است. موثر بودن انحلال میکروبی تا حد زیادی به کارایی میکروارگانیسم‌ها و ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی کانسنگ بستگی دارد. بیشترین کارایی زمانی حاصل می‌شود که شرایط انحلال با شرایط بهینه رشد باکتری مطابقت داشته باشد [5-3]. بیشتر سولفیدهای ثانویه مس مانند کالکوسیت (Cu_2S)، دیگنیت (Cu_9S_5)، کوولایت (CuS) و بورنیت (Cu_5FeS_4) می‌توانند در حضور باکتری‌های مزوفیل حل شوند. باکتری‌های اسیدیتوباسیلوس فرواکسیدانس ($T.f$)، اسیدیتوباسیلوس تیواکسیدانس ($T.t$) و لپتوسپریلیوم فرواکسیدانس پرکاربردترین میکروارگانیسم‌ها در این حوزه هستند [6]. کلیه این باکتری‌ها در محیط اسیدی فعال بوده و دامنه مناسب pH برای آن‌ها ۱/۵ تا ۳/۵ است. درجه حرارت بهینه نیز برای آن‌ها ۲۵ الی ۴۰ درجه سلسیوس است. باکتری $T.f$ ، سولفید آهن را ابتدا به گوگرد عنصری و آهن دو ظرفیتی تجزیه کرده و سپس گوگرد را به اسید سولفوریک و آهن دو ظرفیتی را به آهن سه ظرفیتی اکسید می‌نماید. تبدیل سولفید آهن به گوگرد و آهن دو ظرفیتی توسط این باکتری‌ها به سرعت انجام می‌شود، ولی اکسایش گوگرد به اسید و آهن

دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی کند است. باکتری $T.t$ ، عملاً قابلیت تبدیل سولفید آهن را به گوگرد عنصری و آهن دو ظرفیتی ندارد. ولی گوگرد و آهن دو ظرفیتی تولید شده توسط $T.f$ را به سرعت به اسید و آهن سه ظرفیتی تبدیل می‌نماید و در این مورد به مراتب فعال‌تر از $T.f$ است. واکنش‌های (۱) تا (۳) مکانیزم فعالیت این باکتری‌ها را نشان می‌دهند [7].



انحلال میکروبی کانه‌های سولفیدی مس فرآیندی بسیار پیچیده است. فراهم بودن شرایط بهینه پارامترهای مختلف مانند دما، نسبت جامد به مایع و میزان تلقیح باکتری، pH، محیط کشت، میزان گوگرد و میزان آهن روی استخراج مس موثر هستند [8, 9]. در پژوهشی نحوه تاثیرگذاری دانسیته پالپ و pH روی درصد استخراج مس با انحلال میکروبی توسط باکتری‌های $T.f$ و $T.t$ انحلال کانه سولفیدی مس بررسی شده است [10]. به طور کلی سرعت انحلال شیمیایی کالکوپیریت کم است که به طبیعت مقاوم آن نسبت به انحلال شیمیایی و بیولوژیکی مربوط است [11, 12]. حضور پیریت (FeS_2) هم در کانسنگ‌های سولفوری گزارش شده است. با وجود اینکه حضور آهن در کانسنگ حاوی مس، میزان انتخاب‌گری انحلال را پایین می‌آورد، وجود پیریت در کنار کالکوسیت با تشکیل یک زوج گالوانیک موجب افزایش استحصال مس از کالکوسیت می‌شود. از طرف دیگر رشد و تکثیر باکتری در محیط کشت به ترکیب مواد معدنی در محیط بستگی دارد. لذا علت دیگر تاثیر مثبت حضور پیریت می‌تواند به حضور گوگرد و یون Fe^{2+} به شکل $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ به عنوان منبع انرژی برای رشد باکتری مربوط باشد [13]. حضور یون‌های مضر در نمونه معدنی یا ماده‌ی خام حاوی فلز مورد نظر، سبب از بین رفتن فعالیت میکروارگانیسم‌ها در محیط کشت می‌شوند. در نتیجه درصد اضافه کردن جامد در فرآیند

سولفوری کم عیار معدن میدوک مجتمع مس شهر بابک بررسی شود.

روش انجام آزمایش

مواد و تجهیزات آزمایش

از دو نوع باکتری T.f و T.t جهت انجام آزمایش‌های انحلال میکروبی استفاده شد. این دو باکتری از خانواده باسیل‌ها هستند و از نظر pH و دمای مناسب برای فعالیت و رشد باکتری در محدوده مناسبی قرار دارند. میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در این تحقیق از بانک میکروارگانیسم‌های شرکت مس شهر بابک تهیه شد. مشخصات این آنها همراه با شماره مرکز کلکسیون میکروارگانیسم‌های صنعتی ایران (Persian Type Culture Collection (PTCC No.)) در جدول (۱) ارائه گردیده است.

جدول ۱ مشخصات باکتری‌های استفاده شده

شماره	نام باکتری	PTCC No	دمای محیط کشت (°C)
۱	T.f	-	۳۰
۲	T.t	۱۶۹۲	۳۰
۳	T.t	۱۷۱۷	۲۸

جهت انجام آزمایش‌های انحلال میکروبی لازم است که هر میکروارگانیسم در محیط کشت اختصاصی خود رشد کرده و تولید اسید نماید. ترکیب شیمیایی محیط‌های کشت باکتری‌های T.f و T.t در جدول (۲) آورده شده است. مبنای تهیه محیط کشت باکتری‌ها بر اساس محلول‌های پیشنهاد شده بانک اطلاعاتی باکتری سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران بوده است. لازم به ذکر است در همه موارد ترکیب‌های بیان شده به یک لیتر آب یون‌زدایی شده اضافه می‌شود. در ابتدا سعی شد تا محیط کشت مناسب برای رشد و تکثیر باکتری از طریق کشت باکتری‌ها در محیط‌های مختلف انتخاب گردد. علاوه بر محیط‌های کشت اختصاصی A، B و 9k که به ترتیب برای باکتری‌های T.t ۱۶۹۲، T.t ۱۷۱۷ و T.f انتخاب شد، جهت بررسی حضور همزمان این

انحلال میکروبی همواره با محدودیت همراه بوده است [14]. از طرف دیگر مطالعه مقایسه‌ای روی انحلال میکروبی کانه‌های سولفیدی مس توسط محیط‌های خالص و مخلوط شامل باکتری‌های مزوفیل انجام شده است [15]. همچنین در بررسی دیگری گزارش شده است که درصد استخراج مس پس ۱۱۷ روز در محیط خالص و مخلوط به ترتیب برابر ۱۴/۸۷ و ۲۰/۱۱ حاصل می‌شود [16].

از طرف دیگر استفاده از روش طراحی آزمایش به کمک نرم‌افزارهای مهندسی جهت بررسی و مدل‌سازی فرایند انحلال میکروبی، این امکان را میسر خواهد نمود که با به دست آوردن برهم‌کنش پارامترهای موثر در فرآیند، بهترین شرایط لازم جهت حصول بالاترین میزان انحلال مس فراهم شود. لازم به ذکر است که در روش‌های معمول بررسی فرآیندهای شیمیایی، با ثابت نگه داشتن پارامترها فقط یک پارامتر در آن واحد مورد بهینه‌سازی قرار می‌گیرد ولی در این روش، پارامترها به طور همزمان مورد بررسی قرار گرفته و امکان بررسی برهم‌کنش آنها میسر می‌شود.

هدف از پژوهش حاضر بررسی تاثیر پارامترهای مهم در فرآیند انحلال میکروبی کانسنگ سولفوری کم عیار (۲۴/۰ درصد مس) معدن میدوک مجتمع مس شهر بابک بوده است. با توجه به تاثیر قابل توجه کانی‌شناسی و ترکیب کانه بر فرآیند انحلال میکروبی، در این تحقیق رفتار کانسنگ سولفوری کم عیار معدن میدوک مجتمع مس شهر بابک به طور خاص مورد بررسی قرار گرفته است. لازم به ذکر است تنوع کانه‌ها در معادن مس باعث شده تا علی‌رغم وجود بررسی‌های قبلی روی کانه‌های مس کم عیار، مطالعه موردی در این خصوص نوآوری کار محسوب شود. علاوه بر این با وجود بررسی‌های متنوع در خصوص انحلال میکروبی کانه‌های مس سولفیدی، کارایی انحلال به میزان بالایی به کارایی میکروارگانیسم در آن محیط، ترکیب شیمیایی و مینرالوژیکی ماده وابسته است. لذا میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در این تحقیق از بانک میکروارگانیسم‌های شرکت مس شهر بابک تهیه شد تا قابلیت سازگار شدن این میکروارگانیسم‌ها با شرایط انحلال میکروبی کانسنگ

باکتری‌ها در آزمایش‌های انحلال میکروبی، محیط کشت مخلوط (Mix) نیز مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی (بر حسب گرم) محیط کشت‌های باکتری

های T.f و T.t

	9k	A	B	Mix
(NH ₄) ₂ SO ₄	۳/۰	-	۲/۰۰	۴
KCl	۰/۱	-	۰/۱	۰/۱
K ₂ HPO ₄	۰/۵	-	۰/۱۰	۰/۵
MgSO ₄ .7H ₂ O	۰/۵	-	۰/۲۵	۰/۵
Ca(NO ₃) ₂	۰/۰۱	-	-	۰/۰۱
FeSO ₄ .7H ₂ O	۴۴/۲۲	-	-	۲۲/۱
CaCl ₂ .2H ₂ O	-	۰/۱۴	-	-
MgCl ₂ .6H ₂ O	-	۰/۱	-	-
KH ₂ PO ₄	-	۳	-	-
NH ₄ Cl	-	۰/۱	-	-
S	-	۱۰	۵	۵

رشد طی ۳ روز، مورد استفاده قرار گرفت. تمام آزمایش‌های انحلال میکروبی در ارلن مایر ۵۰۰ میلی‌لیتری و درون انکوباتور انجام شد. روش کار بدین‌صورت بود که بعد از تلقیح باکتری به میزان ۱۰ درصد حجمی درون محیط کشت اختصاصی هر باکتری، ارلن حاوی محیط کشت و باکتری تلقیح شده درون انکوباتور با دمای ۳۰ °C و دور همزن ۱۸۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. بعد از گذشت ۱۶ الی ۲۴ ساعت، اندازه‌گیری روزانه pH و پتانسیل محلول با دستگاه Hanna HI2211 شروع شد. باکتری‌ها با گذشت زمان شروع به رشد و تکثیر نموده و pH محلول کاهش یافته و پتانسیل افزایش می‌یابد. رشد و تکثیر باکتری با روش‌های اندازه‌گیری pH و پتانسیل محلول تحت نظر قرار گرفت. جهت کنترل رشد توسط اندازه‌گیری pH و پتانسیل محلول نیز، نمونه‌ها از دستگاه انکوباتور خارج گردیده و pH محلول و پتانسیل اندازه‌گیری گردید. حفظ روند کلی کاهش pH و افزایش پتانسیل محلول نشان‌دهنده و ملاک رشد و تکثیر باکتری‌ها و تولید اسید قرار گرفته شد. با توجه به روند تغییرات این دو پارامتر، اغلب بعد از گذشت ۴ الی ۵ روز، میزان pH محیط به نزدیک ۱ رسیده و شرایط جهت اضافه نمودن پودر ماده معدنی فراهم می‌شود. بعد از اضافه نمودن ماده معدنی به محیط کشت، روند اندازه‌گیری pH و پتانسیل محلول ادامه داده شد و جهت بررسی میزان انحلال مس طی روزهای مختلف، یک نمونه ۱۰ میلی‌لیتری از محلول جدا شده و بعد از فیلتر نمودن، محلول شفاف حاصل جهت بررسی میزان انحلال فلز هدف تحت آنالیز AAS قرار گرفت.

طراحی آزمایش

در این پژوهش، از نرم افزار Design-Expert version 7.1 (DX7) software توسعه یافته توسط Stat-Ease برای طراحی آزمایش، تحلیل نتایج و رسم و تحلیل گرافیکی نتایج به دست آمده استفاده شده است. پارامترهای pH، نسبت جامد به مایع، میزان گوگرد، میزان آهن، میزان تلقیح باکتری و درصد باکتری T.t به عنوان پارامترهای متغیر فرآیند در نظر گرفته شدند و پارامترهای سرعت هم‌زدن ۱۸۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۵ روز و دمای ۳۰ °C به عنوان پارامترهای ثابت در نظر گرفته شدند.

به منظور تعیین عیار کانه معدنی و مقدار مس موجود در آن، پس از هضم آن در حلال تیزاب، از تست طیف‌سنجی جذب اتمی ((Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) برای تعیین مقدار مس استفاده شده است که ۰/۲۴ درصد مس در این کانسنگ وجود داشت. جهت تعیین و اندازه‌گیری میزان عناصر موجود در نمونه معدنی از دستگاه فلورسانس پرتو ایکس ((X-ray Fluorescence (XRF) مدل ARL Optimax استفاده شد. به منظور شناسایی ترکیب‌ها و فازهای موجود از دستگاه پراش پرتو ایکس ((X-ray Diffraction (XRD) مدل Philips-X'pert با لامپی از جنس مس و تابش K_α با طول موج ۱/۵۴۷۸۱ آنگستروم در بازه زاویه ۲θ ای ۱۰ تا ۷۰ درجه و با سرعت ۰/۲ درجه بر ثانیه استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت مس در محلول از روش AAS استفاده شد.

آزمایش‌های انحلال میکروبی

پس از اطمینان از سازگار شدن باکتری‌ها، فرآیند انحلال میکروبی بر روی ماده معدنی سولفیدی انجام گرفت. برای این منظور باکتری‌ها پس از قرار گرفتن در شرایط مناسب

(Rotatable) استفاده گردید. مقادیر بهینه متغیرها با حل معادله به دست آمده از فرآیند حاصل شد. هریک از پارامترها در ۵ سطح کدبندی گردید. انتخاب سطوح متغیرها، با توجه به نتایج به دست آمده از نتایج آزمایش‌های غربال‌گری صورت پذیرفت. با وجود اینکه تمام بازه انتخابی هر یک از سه پارامتر بر راندمان اثر دارند، اما فقط بخشی از بازه پیشنهادی غربال‌گری انتخاب شده است که راندمان بالا وجود دارد. متغیرها و سطوح آن‌ها در جدول (۴) آورده شده است.

جدول ۴ متغیرها و سطوح آنها

فاکتور	-α	کران پایین	0	کران بالا	+α
b	۳/۳	۵	۷/۵	۱۰	۱۱/۷
f	۶۶/۵۹	۷۰	۷۵	۸۰	۸۳/۱۴
e	۱۶/۵۹	۲۰	۲۵	۳۰	۳۳/۱۴

نتایج و بحث

شکل (۱) الگوی XRD نمونه کانه معدنی را نشان می‌دهد. همچنین بر اساس نتایج آنالیز XRF، ترکیب نمونه کانه معدنی شامل پیریت (۶/۵۳ درصد وزنی)، کالکوسیت (۰/۱۵ درصد وزنی)، کوولایت (۰/۷۸ درصد وزنی) و کالکوپیریت (۰/۹۱ درصد وزنی) است. علاوه بر این اصلی‌ترین ترکیبات گانگ همراه کانه معدنی شامل کوارتز (SiO_2)، آنورتیت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) و موسکویت ($\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$) می‌شود. علت عدم مشاهده پیک‌های مربوط به ترکیبات کالکوسیت، کوولایت و کالکوپیریت در الگوی XRD به درصد کم آنها در کانه مربوط می‌شود که کمتر از حد تشخیص روش XRD است. آنالیز کانی‌شناسی نشان داده است که درصد بالای مس در کانسنگ موجود به صورت کالکوسیت (۰/۱۵ درصد وزنی)، کوولایت (۰/۷۸ درصد وزنی) و کالکوپیریت حضور دارد و سپس مس به صورت کوولایت و میزان کمتری کالکوپیریت در کانسنگ مشاهده شده است. حضور مس به شکل سولفیدهای ثانویه و کم بودن میزان کالکوپیریت شرایط را برای استفاده از روش انحلال میکروبی فراهم ساخته است. ضمناً اندازه ذرات کانه آسیاشده کمتر از ۱۰ میکرون است.

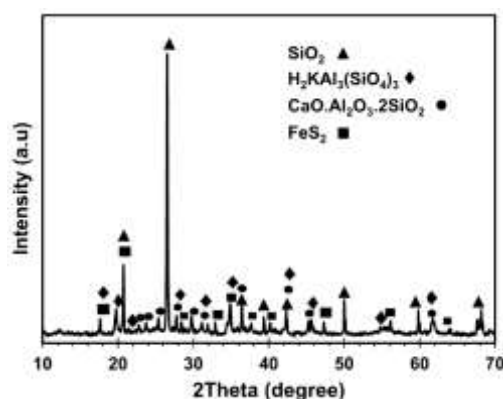
pH محلول توسط اسید سولفوریک رقیق به مقدار مشخص رسانده می‌شود. گوگرد و آهن هم به شکل پودر عنصری به محلول اضافه می‌شود. از بین انواع روش‌های فاکتوریل دو سطحی، از فاکتوریل جزئی دو سطحی با کمترین آزمایش‌ها در تفکیک‌پذیری پنج به همراه شش نقطه مرکزی (Center point) استفاده شد و با کاهش تعداد آزمایش از تاثیر برخی اندرکنش‌های ناکارآمد بر فرآیند چشم‌پوشی گردید. پارامترهای آزمایش و سطوح آن‌ها در جدول (۳) ملاحظه می‌گردد. انتخاب سطوح جدول (۳) بر اساس آزمون‌های تجربی اولیه قبلی در آزمایشگاه بوده است.

جدول ۳ پارامترهای آزمایش و سطوح آنها

فاکتور	نام	کران پایین	سطح صفر	کران بالا
a	درصد حجمی تلقیح باکتری	۱۰	۱۵	۲۰
b	نسبت جامد به مایع (گرم بر میلی‌لیتر)	۵	۱۵	۲۵
c	میزان گوگرد (گرم بر لیتر)	۵	۱۲/۵	۲۰
d	pH	۰/۷۵	۱/۶۳	۲/۵
e	میزان آهن (گرم بر لیتر)	۲۰	۴۵	۷۰
f	درصد باکتری T.t	۲۰	۵۰	۸۰

هدف از انجام این مرحله، به دست آوردن پارامترهای موثر از بین تمامی فاکتورهای محاسبه شده، به منظور به دست آوردن معادله ریاضی حاکم بر فرآیند انحلال میکروبی است. با توجه به آزمایش‌های غربال‌گری، نسبت جامد به مایع، درصد باکتری T.t و میزان آهن در محیط کشت به عنوان پارامترهای تغییرپذیر موثر انتخاب شدند. همچنین سرعت هم‌زدن ۱۸۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۵ روز، دمای 30°C ، میزان گوگرد ۵ گرم بر لیتر و میزان تلقیح باکتری ۱۰ درصد به عنوان پارامترهای ثابت انتخاب شدند. انحلال مس به عنوان پاسخ روش انتخاب و جهت بررسی این میزان، با توجه به تغییر پارامترها و بررسی اثر متقابل این متغیرها از روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology-Central Composite Design (RSM-CCD) و از آرایه چرخان

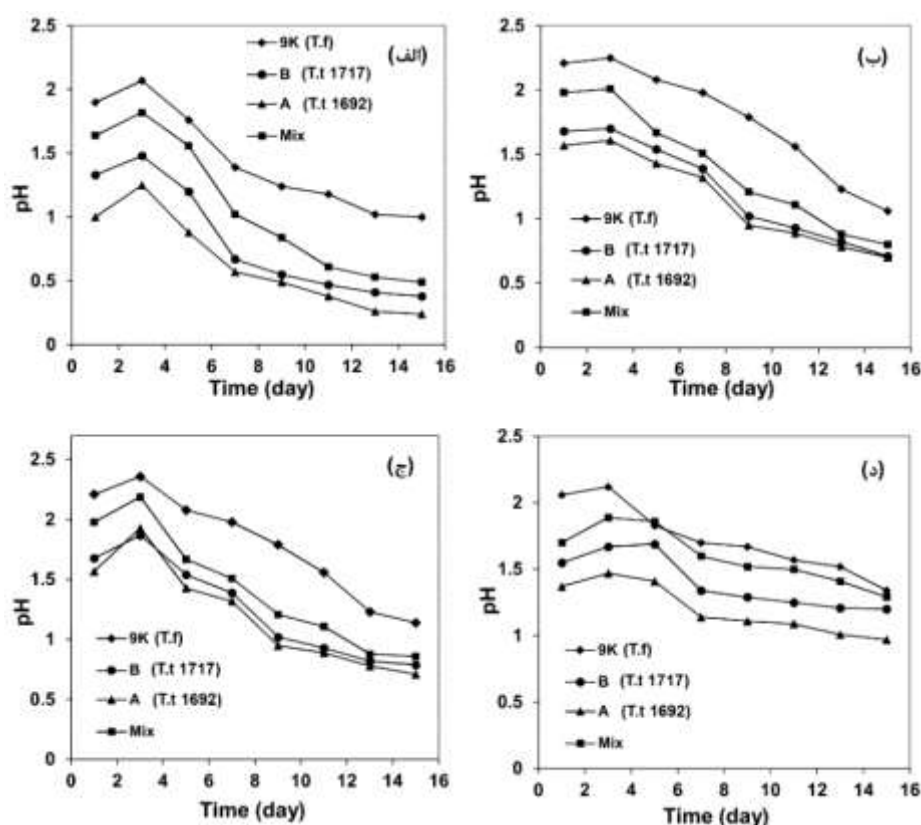
ملاحظه می‌شود. در شکل (۲) دیده می‌شود که میزان کاهش pH در باکتری‌های نوع T.t بیشتر بوده است. بعد از گذشت حدود ۶ تا ۱۰ روز میزان کاهش pH کمتر شده و تغییرات pH کمتر بوده است. کاهش pH برای باکتری‌های نوع T.f نسبت به باکتری‌های نوع T.t کمتر بوده و محدوده pH در حضور این نوع باکتری نیز بالاتر است. افزایش ماده معدنی با افزایش مصرف اسید باعث افزایش pH می‌شود. همچنین افزایش میزان ماده معدنی با توجه به افزایش میزان عناصر مضر برای رشد باکتری موجب افزایش pH محیط می‌گردد. در شکل (۲) در ابتدای حضور ماده معدنی در محیط کشت حاوی باکتری، افزایش pH محیط مشاهده می‌شود که ناشی از شوک وارده به میکروارگانیسم در اثر حضور در محیط کشت حاوی ماده معدنی با طبیعت قلیایی است.



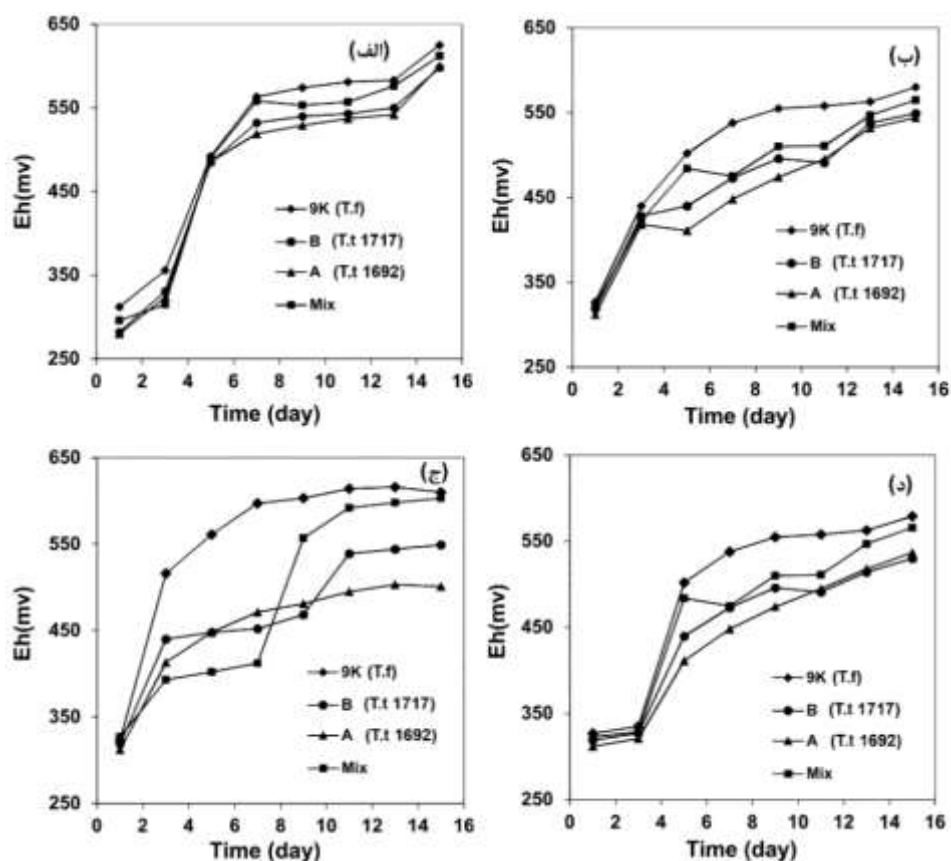
شکل ۱ الگوی XRD نمونه کانه سولفوری کم عیار معدن میدوک مجتمع مس شهر بابک

انحلال میکروبی

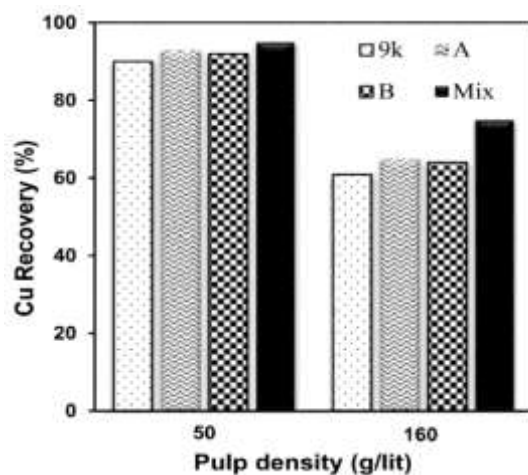
نتایج حاصل از تغییرات pH و Eh در شکل‌های (۲) و (۳)



شکل ۲ تغییرات pH محیط‌های کشت مختلف بعد از سازگارسازی در دمای ۳۰ °C و دور همزن ۱۸۰ دور بر دقیقه در حضور مقادیر مختلف نمونه معدنی سولفیدی (الف) ۲۰، (ب) ۴۰، (ج) ۸۰ و (د) ۱۶۰ گرم بر لیتر



شکل ۳ تغییرات Eh محیط‌های کشت مختلف در دمای 30°C و دور همزن ۱۸۰ دور بر دقیقه در حضور مقادیر مختلف نمونه معدنی سولفیدی (الف) ۲۰، (ب) ۴۰، (ج) ۸۰ و (د) ۱۶۰ گرم بر لیتر



شکل ۴ میزان انحلال مس در نسبت‌های جامد به مایع و محیط‌های مختلف پس از ۱۵ روز انحلال میکروبی در دمای 30°C و دور همزن ۱۸۰ دور بر دقیقه

مشخص است، باعث شروع روند کاهشی pH شده است. اما میزان کاهش pH با زمان در محیط‌های حاوی مقادیر بیشتر

با گذشت زمان، باکتری خود را با محیط تطبیق داده و شروع به رشد و تکثیر می‌کند و همان‌طور که در شکل نیز

بنابراین حضور همزمان هر دو باکتری باعث گردیده تا واکنش‌های ذکر شده در مقایسه با حالتی که هر یک از دو نوع باکتری به تنهایی فعالیت می‌کنند بازدهی بالاتری داشته باشند.

آزمایش‌های غربال‌گری به روش دو فاکتوریل

آزمایش‌های طراحی شده، در جدول (۵) آورده شده است. در جدول (۶)، مجموع مربعات از تفاوت بین مقدار میانگین برای هر پارامتر و مقدار میانگین کل به دست می‌آید. درجه آزادی عبارت است از یکی کمتر از تعداد سطوح هر پارامتر. میانگین مربعات از تقسیم مجموع مربعات بر درجه آزادی محاسبه می‌گردد. آزمایش فیشر برای هر پارامتر، از تقسیم میانگین مربع پارامتر بر میانگین مربع باقی مانده به دست می‌آید.

درصد مشارکت با توجه به مقدار آزمایش فیشر و سطح اطمینان (در اینجا ۹۵ درصد) محاسبه می‌گردد و مقدار درصد مشارکت کوچک‌تر از سطح اطمینان، نشان‌دهنده قابل قبول بودن تاثیر پارامتر مربوط است [17]. از جدول (۶) ملاحظه می‌شود که مقدار آزمایش فیشر ۱۲۷/۷۴ برای مدل دلالت بر قابل قبول بودن مدل دارد و تنها ۰/۰۱ درصد امکان آن وجود دارد که مدل بر اساس پارامتر موثر دیگری تغییر یابد. مقدار درصد مشارکت کمتر از ۰/۰۵ برای پارامترها با سطح اطمینان ۹۵ درصد دلالت بر قابل قبول بودن آنها دارد. از میان پارامترهای مورد بررسی، پارامترهای درصد باکتری T.t، نسبت جامد به مایع و میزان آهن پارامترهای موثر هستند. در واقع پارامتر pH، پارامتری موثر است و pHهای بیان شده مربوط به شروع آزمایش‌ها بوده‌اند. اما همان‌طور که قبلاً بیان شد، حین انحلال میکروبی کانه سولفیدی مس، pH با گذشت زمان تغییر می‌کند. لذا در نظر گرفته نشدن این پارامتر در واقع به دلیل عدم تاثیرگذاری آن نیست. بلکه به دلیل متغیر بودن آن حین فرآیند و بنابراین غیرقابل کنترل بودن این پارامتر است.

ماده معدنی کمتر است. به خصوص در حضور ۱۶۰ گرم از ماده معدنی این روند بسیار کند است. البته این امکان وجود دارد که با تغییر برخی مشخصات محیط کشت و یا حتی استفاده از محیط کشت‌های دیگر، توانایی باکتری‌ها را نیز در تحمل مقادیر بیشتر ماده اضافه شده به محیط ارتقا داد. به همین دلیل در قسمت بعد به انتخاب محیط کشت بهینه برای انحلال مس از ماده معدنی با کمک این میکروارگانیسم‌ها پرداخته می‌شود. با توجه به شکل (۳)، افزایش مقدار پتانسیل محلول نشان‌دهنده قدرت اکسیدکنندگی باکتری و تبدیل گوگرد عنصری به اسید سولفوریک است [7]. برآیند رفتار صعودی باکتری در پتانسیل محلول، روند نزولی pH و در نهایت میزان انحلال مس در طی زمان، نشان‌دهنده مناسب بودن باکتری و رشد و تکثیر آن جهت دسترسی به میزان قابل قبول از انحلال مس است. در ادامه آزمایش‌های انحلال میکروبی، محیط کشت مناسب باکتری که موجب بیشترین میزان انحلال مس می‌شود انتخاب گردید. شکل (۴) میزان انحلال مس را در مدت ۱۵ روز و در محیط‌های کشت مختلف و غلظت‌های ۵۰ و ۱۶۰ گرم بر لیتر نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، بیشترین میزان انحلال فلز مس در این غلظت‌ها در محیط کشت Mix اتفاق افتاده است که نشان می‌دهد حضور همزمان باکتری‌های T.t و T.f می‌تواند به انحلال موثرتر فلز منجر گردد. باکتری T.f در مقایسه با T.t از قدرت اکسیداسیون قوی‌تری برخوردار بوده، درحالی که باکتری T.t در تولید اسید قوی‌تر عمل می‌کند. همزمانی این دو مکانیزم در محیط کشت Mix باعث شده تا در مقایسه با سایر محیط‌ها، بازدهی بالاتری حاصل گردد. اختلاف میان انواع محیط کشت به طور مشخص‌تر در هنگام حضور مقدار ماده معدنی بیشتر، به سادگی قابل مشاهده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، با افزایش مقدار جامد به ۱۶۰ گرم بر لیتر، میزان انحلال مس کاهش محسوسی داشته که نشان‌دهنده این واقعیت است که باکتری نتوانسته در مدت زمان فرآیند سازگار سازی، شرایط رشد و تکثیر خود را با حضور مقادیر بیشتر ماده معدنی هماهنگ نماید و به همین خاطر، انحلال بالایی از فلز هدف حاصل نشده است.

جدول ۵ آزمایش های غربالگری و مقدار انحلال مس تحت سرعت همزدن ۱۸۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۵ روز و دمای ۳۰ °C

استاندارد	اجرا	f	e	d	c	b	a	درصد انحلال مس
۱	۲۱	۲۰	۲۰	۰/۷۵	۵	۵	۱۰	۸۷
۲	۶	۸۰	۷۰	۰/۷۵	۲۰	۵	۱۰	۹۵
۳	۲	۸۰	۲۰	۲/۵	۵	۵	۱۰	۸۹
۴	۱۳	۲۰	۷۰	۲/۵	۲۰	۵	۱۰	۸۲/۶۹
۵	۱۶	۸۰	۷۰	۰/۷۵	۵	۲۵	۱۰	۶۹/۲۳
۶	۲۲	۲۰	۲۰	۰/۷۵	۲۰	۲۵	۱۰	۶۵
۷	۱	۲۰	۷۰	۲/۵	۵	۲۵	۱۰	۶۷
۸	۲۰	۸۰	۲۰	۲/۵	۲۰	۲۵	۱۰	۷۱/۵۶
۹	۴	۲۰	۷۰	۰/۷۵	۵	۵	۲۰	۸۵
۱۰	۳	۸۰	۲۰	۰/۷۵	۲۰	۵	۲۰	۹۴/۶۷
۱۱	۱۴	۸۰	۷۰	۲/۵	۵	۵	۲۰	۹۸/۶۵
۱۲	۱۵	۲۰	۲۰	۲/۵	۲۰	۵	۲۰	۹۲
۱۳	۵	۸۰	۲۰	۰/۷۵	۵	۲۵	۲۰	۷۳/۴۵
۱۴	۱۱	۲۰	۷۰	۰/۷۵	۲۰	۲۵	۲۰	۶۳
۱۵	۱۲	۲۰	۲۰	۲/۵	۵	۲۵	۲۰	۶۲/۹۳
۱۶	۱۰	۸۰	۷۰	۲/۵	۲۰	۲۵	۲۰	۷۵
۱۷	۱۷	۵۰	۴۵	۱/۶۳	۱۲/۵	۱۵	۱۵	۸۱/۷۸
۱۸	۹	۵۰	۴۵	۱/۶۳	۱۲/۵	۱۵	۱۵	۷۹
۱۹	۱۹	۵۰	۴۵	۱/۶۳	۱۲/۵	۱۵	۱۵	۸۳
۲۰	۱۸	۵۰	۴۵	۱/۶۳	۱۲/۵	۱۵	۱۵	۸۲
۲۱	۸	۵۰	۴۵	۱/۶۳	۱۲/۵	۱۵	۱۵	۸۳
۲۲	۷	۵۰	۴۵	۱/۶۳	۱۲/۵	۱۵	۱۵	۸۱/۶

جدول ۶ نتایج آنالیز واریانس

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آزمون فیشر	درصد مشارکت	توضیحات
مدل	۲۲۳۰/۷۳	۳	۷۴۳/۵۸	۱۲۷/۷۴	< ۰/۰۰۰۱	قابل قبول
b	۱۹۵۴/۵۲	۱	۱۹۵۴/۵۲	۳۳۵/۷۶	< ۰/۰۰۰۱	-
f	۲۳۹/۷۹	۱	۲۳۹/۷۹	۴۱/۱۹	< ۰/۰۰۰۱	-
e	۳۶/۴۲	۱	۳۶/۴۲	۶/۲۶	۰/۰۲۲۹	-
انحناء	۲۲/۷۱	۱	۲۲/۷۱	۳/۹۰	۰/۰۶۴۷	غیر قابل قبول
باقی مانده	۹۸/۹۶	۱۷	۵/۸۲	-	-	-
عدم تطابق	۸۸/۱۹	۱۲	۷/۳۵	۳/۴۱	۰/۰۹۲۴	غیر قابل قبول
خطا	۱۰/۷۷	۵	۲/۱۵	-	-	-
مجموع	۲۳۵۲/۴۰	۲۱	-	-	-	-
انحراف معیار استاندارد	۲/۸۲		R ²		۰/۹۴۱۹	
PRESS	۲۳۷/۰۴		دقت کافی		۲۲/۱۹۰	

جدول ۷ آزمایش‌های بهینه‌سازی و درصد انحلال مس تحت سرعت

هم‌زدن ۱۸۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۵ روز و دمای ۳۰ °C

استاندارد	اجرا	b	f	e	درصد انحلال مس
۱	۲	۵	۷۰	۲۰	۹۵/۳۸
۲	۱۷	۱۰	۷۰	۲۰	۹۳/۳
۳	۱۹	۵	۸۰	۲۰	۹۹/۱۰
۴	۱۳	۱۰	۸۰	۲۰	۹۸/۵۸
۵	۱۶	۵	۷۰	۳۰	۹۵/۴۱
۶	۷	۱۰	۷۰	۳۰	۹۳/۵۲
۷	۸	۵	۸۰	۳۰	۹۴/۰۰
۸	۲۰	۱۰	۸۰	۳۰	۹۴/۶۱
۹	۱۸	۳/۳۰	۷۵	۲۵	۹۵/۰۴
۱۰	۱۲	۱۱/۷۰	۷۵	۲۵	۹۳/۵۴
۱۱	۱۵	۷/۵۰	۶۶/۵۹	۲۵	۹۶/۰۲
۱۲	۱	۷/۵۰	۸۳/۴۱	۲۵	۹۹/۵۵
۱۳	۱۱	۷/۵۰	۷۵	۱۶/۵۹	۹۴/۹۴
۱۴	۶	۷/۵۰	۷۵	۳۳/۴۱	۹۴/۶۳
۱۵	۳	۷/۵۰	۷۵	۲۵	۹۷/۲۰
۱۶	۱	۷/۵۰	۷۵	۲۵	۹۶/۸۰
۱۷	۹	۷/۵۰	۷۵	۲۵	۹۸/۱۱
۱۸	۵	۷/۵۰	۷۵	۲۵	۹۸/۰۲
۱۹	۱۴	۷/۵۰	۷۵	۲۵	۹۷/۳۲
۲۰	۱۰	۷/۵۰	۷۵	۲۵	۹۶/۹۶

آزمایش‌های بهینه‌سازی

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش غربال‌گری، به منظور بهینه‌سازی فرآیند از روش سطح پاسخ استفاده شد. روش‌های سطح پاسخ با توجه به دقت بالا و همچنین کاهش تعداد آزمایش‌ها و نیز زمان لازم برای انجام محاسبات، روش مناسب‌تری برای بهینه‌سازی نسبت به روش دو فاکتوریل هستند. در جدول ۷ آزمایش‌های طراحی شده و میزان مس انحلال یافته در هر آزمایش نشان داده شده است. جدول ۸ نشان‌دهنده آنالیز واریانس برای مدل تعیین شده با استفاده از پارامترهای انتخابی است. از جدول ۸ ملاحظه می‌شود که مقدار آزمایش فیشر ۲۵/۲۵ برای مدل دلالت بر قابل قبول بودن مدل دارد و تنها ۰/۱ درصد امکان آن وجود دارد که مدل بر اساس پارامتر موثر دیگری تغییر یابد. مقدار درصد مشارکت کمتر از ۰/۰۵ برای پارامترها با سطح اطمینان ۹۵ درصد دلالت بر قابل قبول بودن آنها دارد. بنابراین، پارامترهای نسبت جامد به مایع، میزان باکتری T.t و میزان آهن پارامترهای موثر هستند. با توجه به مقدار آزمایش فیشر و درصد مشارکت، ملاحظه می‌شود که پارامترهای انتخابی به درستی در مدل برازش شده‌اند. مقدار آزمایش فیشر برای نقصان برازش ۰/۶۱ است که بیانگر آن است که این مدل به خوبی بر روی پارامترهای برازش شده است.

در نهایت، مدل به دست آمده برای فرآیند به صورت زیر است.

برای تفسیر موضوع، نمودار اختلالی (perturbation)

مربوط به مدل ارائه شده در شکل (۵) آمده است و تاثیر عوامل مختلف نسبت جامد به مایع (b)، میزان آهن (e) و درصد باکتری T.t (f) در مقدار ثابت پارامترهای دیگر را نشان می‌دهد. محور افقی در این نمودار انحراف از نقطه مرجع در حالت کد شده است. این شکل بیانگر آن است که در بین پارامترهای مورد بحث، پارامتر نسبت جامد به مایع و میزان آهن تاثیر منفی و درصد باکتری T.t تاثیر مثبت بر درصد انحلال مس دارد. هر چه شیب مربوط به یک پارامتر بیشتر

$$\text{درصد انحلال مس} = 97.36 - 0.47 \times \frac{\text{جامد}}{\text{مایع}} + 1.07 \times$$

$$\times \frac{\text{جامد}}{\text{مایع}} + 0.51 \times \text{میزان آهن} - 0.68 \times \text{درصد باکتری T.t}$$

$$\times \text{درصد باکتری T.t} - 1.17 \times \text{درصد باکتری T.t}$$

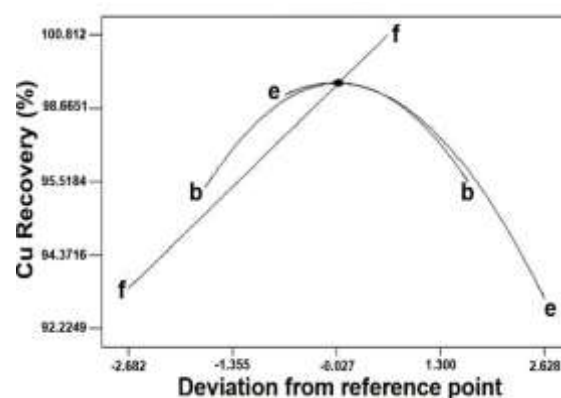
$$\times \left(\frac{\text{جامد}}{\text{مایع}} \right)^2 - 1.06 \times \text{میزان آهن} - 0.88 \times (\text{میزان آهن})^2$$

(۴)

دلیل اثر منفی کمتر افزایش نسبت جامد به مایع در درصد باکتری بالاتر، حضور مقدار باکتری بیشتر و در نتیجه تولید اسید بیشتر است. در واقع در این شرایط، محیط توانایی بیشتری برای انحلال عنصر مس خواهد داشت. بالعکس، در درصد پایین تر باکتری T.t، اثر منفی غلظت جامد بالطبع بیشتر شده و بازدارندگی از تولید اسید نیز افزایش می‌یابد. به عبارتی با افزایش در صد باکتری T.t، اسید بیشتری تولید شده و منجر به انحلال بیشتر مس خواهد شد. در واقع به کمک این نمودار می‌توان راحت تر میزان انحلال مس در شرایط مختلف را بررسی کرد.

برای تفهیم موضوع، نمودار اختلالی (perturbation) مربوط به مدل ارائه شده در شکل (۵) آمده است و تاثیر عوامل مختلف نسبت جامد به مایع (b)، میزان آهن (e) و درصد باکتری T.t (f) در مقدار ثابت پارامترهای دیگر را نشان می‌دهد. محور افقی در این نمودار انحراف از نقطه مرجع در حالت کد شده است. این شکل بیانگر آن است که در بین پارامترهای مورد بحث، پارامتر نسبت جامد به مایع و میزان آهن تاثیر منفی و درصد باکتری T.t تاثیر مثبت بر درصد انحلال مس دارد. هر چه شیب مربوط به یک پارامتر بیشتر باشد آن پارامتر موثرتر است. به عبارتی هر چه میزان جامد در محیط افزایش یابد بازده استحصال مس کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند کاهش نسبت واکنش دهنده (اسید) به ماده معدنی در اثر افزایش میزان جامد باشد. به عبارتی مصرف اسید با افزایش میزان جامد بیشتر می‌شود. علت احتمالی دیگر به تاثیر عناصر مضر برای باکتری‌ها مربوط می‌شود که با افزایش میزان جامد مقدار عناصر مضر افزایش یافته و از فعالیت باکتری‌ها جلوگیری می‌کند. نسبت جامد به مایع بیشترین تاثیر منفی را در بین پارامترها داشته است. در حالی که افزایش درصد باکتری T.t تاثیر مثبت روی واکنش دارد که نشان می‌دهد میزان اسید تولید شده در محیط تاثیر زیادی در انحلال فلز مس دارد.

باشد آن پارامتر موثرتر است. به عبارتی هر چه میزان جامد در محیط افزایش یابد بازده استحصال مس کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند کاهش نسبت واکنش دهنده (اسید) به ماده معدنی در اثر افزایش میزان جامد باشد. به عبارتی مصرف اسید با افزایش میزان جامد بیشتر می‌شود. علت احتمالی دیگر به تاثیر عناصر مضر برای باکتری‌ها مربوط می‌شود که با افزایش میزان جامد مقدار عناصر مضر افزایش یافته و از فعالیت باکتری‌ها جلوگیری می‌کند. نسبت جامد به مایع بیشترین تاثیر منفی را در بین پارامترها داشته است. در حالی که افزایش درصد باکتری T.t تاثیر مثبت روی واکنش دارد که نشان می‌دهد میزان اسید تولید شده در محیط تاثیر زیادی در انحلال فلز مس دارد.



شکل ۵ نمودار اختلالی

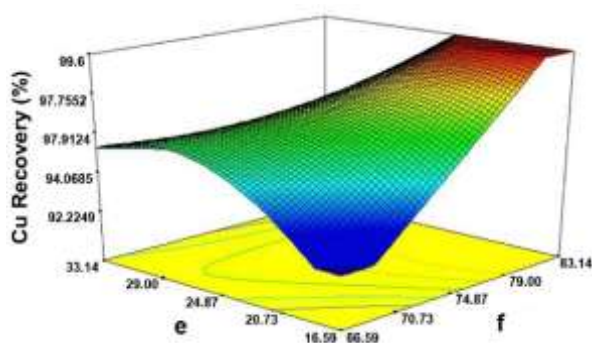
برهم‌کنش بین پارامترها

برای درک بهتر نتایج، تفسیر گرافیکی برهم‌کنش پارامترها در شکل‌های (۶) و (۷) نشان داده شده‌اند. شکل (۶) حالت سه‌بعدی برهم‌کنش دو پارامتر نسبت جامد به مایع و درصد باکتری T.t را نشان می‌دهد. در واقع این برهم‌کنش‌ها نشان می‌دهند که اثر ایجاد شده توسط یک پارامتر به سطح سایر پارامترها وابسته است. همان‌طور که دیده می‌شود در درصد بالای باکتری T.t، تاثیر منفی افزایش میزان جامد کمتر است. در حالی که در درصد پایین تر این باکتری، افزایش میزان جامد موجب کاهش بیشتر درصد انحلال مس می‌گردد.

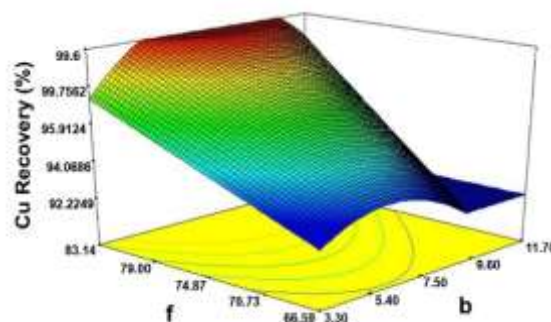
جدول ۸ نتایج آنالیز واریانس

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آزمون F	درصد مشارکت	توضیحات
مدل	۶۳/۲۶	۷	۹/۰۴	۲۵/۲۵	< ۰/۰۰۰۱	قابل قبول
b	۳/۰۰	۱	۳/۰۰	۸/۳۹	۰/۰۱۳۴	-
f	۱۵/۶۴	۱	۱۵/۶۴	۴۳/۷۰	< ۰/۰۰۰۱	-
e	۶/۳۹	۱	۶/۳۹	۱۷/۸۵	۰/۰۰۱۲	-
bf	۲/۰۶	۱	۲/۰۶	۵/۷۶	۰/۰۳۳۶	-
fe	۱۰/۸۶	۱	۱۰/۸۶	۳۰/۳۳	۰/۰۰۰۱	-
b ²	۱۶/۲۴	۱	۱۶/۲۴	۴۵/۳۷	< ۰/۰۰۰۱	-
e ²	۱۱/۳۱	۱	۱۱/۳۱	۳۱/۵۸	۰/۰۰۰۱	-
باقی مانده	۴/۳۰	۱۲	۰/۳۶	-	-	-
عدم تطابق	۴/۳۰	۷	۰/۶۱	-	۰/۳۶۵۷	-
خطا	۱/۴۳	۵	۰/۸۶	-	-	-
مجموع	۶۷/۵۵	۱۹	-	-	-	-
انحراف معیار استاندارد	۰/۶		R ²	۰/۹۳۶۴		
PRESS	۲۰/۹۶		دقت کافی	۱۶/۵۵۷		

افزایش این باکتری انحلال مس به شدت افزایش می‌یابد. علت می‌تواند ناشی از این باشد که در اثر حضور بیشتر آهن، باکتری T.f بیشتر در محیط فعال می‌شود و باکتری T.t نقش کمتری در تولید اسید ایفا می‌کند و افزایش آن تأثیر زیادی در درصد انحلال مس نخواهد داشت. در کل، بیشترین حالت استحصال مس در میزان آهن محیط کم و درصد باکتری T.t زیاد حاصل می‌گردد.



شکل ۷ نمودار سه بعدی میزان انحلال مس در میزان آهن (e) و درصد باکتری T.t (f) مختلف



شکل ۶ نمودار سه بعدی میزان انحلال مس در نسبت‌های جامد به مایع (b) و درصد باکتری T.t (f) مختلف

برهم‌کنش پارامترهای درصد باکتری T.t و میزان آهن در نسبت جامد به مایع برابر با ۷/۵ در شکل (۷) نشان داده شده است. برهم‌کنش بین میزان آهن و درصد باکتری T.t نشان‌دهنده آن است که درصد باکتری به ازای سطوح زیاد و کم میزان آهن به ترتیب تأثیر خیلی کم و خیلی زیادی بر روی درصد انحلال مس دارد. به بیان دیگر در میزان آهن زیاد با افزایش باکتری T.t تغییر چندانی در استحصال مس ایجاد نمی‌شود. در حالی که در مقادیر کم میزان آهن، با

بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره گردید، هدف از انجام این آزمایش‌ها، بررسی شرایط مناسب جهت رسیدن به بیشترین میزان انحلال مس است. با توجه به تاثیر پارامترها و مدل ارائه شده، فرآیند با استفاده از نرم افزار DX7 مورد بهینه‌سازی قرار گرفته و ۱۱ جواب به عنوان بهترین جواب‌ها برای بهینه‌سازی مدل با شرایط گوناگون و مطلوبیت‌های (Desirability) مختلف ارائه شده است. بهینه‌سازی به منظور بیشینه کردن انحلال مس بوده است. شرایط بهینه به صورت نسبت جامد به مایع ۷/۵۵ گرم بر میلی‌لیتر، ۸۰ درصد باکتری T.t، میزان آهن ۲۰ گرم بر لیتر و میزان استحصال مس ۹۹/۴۰ درصد توسط مدل پیش‌بینی شد. به منظور اطمینان از این موضوع، آزمایش عملی انحلال تحت شرایط بهینه پیشنهادی انجام شد و درصد انحلال به حدود ۹۸/۸ رسید. لذا نتایج بهینه‌سازی تا حد بسیار مطلوبی مورد تایید است.

نتیجه‌گیری

جهت بررسی اثر پارامترهای مختلف موثر بر فرآیند انحلال میکروبی آزمایش‌های مختلف به کمک روش طراحی آزمایش و با به کارگیری نرم افزار DX7 طراحی شدند. با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌های اولیه سرعت هم‌زدن، زمان و دما به عنوان پارامترهای ثابت در نظر گرفته شدند.

مراجع

1. Ahmadi A., Schaffie M., Petersen J., Schippers A. and Ranjbar M., "Conventional and electrochemical bioleaching of chalcopryrite concentrates by moderately thermophilic bacteria at high pulp density", *Hydrometallurgy*, Vol. 106, pp. 84-92, (2011).
2. Muñoz J.A., Dreisinger D.B., Cooper W.C. and Young S.K., "Silver-catalyzed bioleaching of low-grade copper ores. Part I: shake flasks tests", *Hydrometallurgy*, Vol. 88, pp. 3-18, (2007).
3. Lee J., Acar S., Doerr D.L. and Brierley J.A., "Comparative bioleaching and mineralogy of composited sulfide ores containing enargite, covellite and chalcocite by mesophilic and thermophilic microorganisms", *Hydrometallurgy*, Vol. 105, pp. 213-221, (2011).
4. Muravyov M.I., Fomchenko N.V. and Kondratyeva T.F., "Biohydrometallurgical technology of copper recovery from a complex copper concentrate", *Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya*, Vol. 47, pp. 663-

غربال‌گری پارامترها به کمک روش دوفاکتوریل صورت گرفت. از میان پارامترهای pH، نسبت جامد به مایع، میزان گوگرد، میزان آهن، میزان تلقیح باکتری و درصد باکتری‌های T.t و T.f، پارامترهای میزان آهن، نسبت جامد به مایع و درصد باکتری T.t به عنوان پارامترهای موثر شناسایی شدند. در ضمن با توجه به اینکه روش دو فاکتوریل روشی مناسب برای بهینه‌سازی نیست، پس از غربال‌گری و شناخت بهتر سطوح موثر پارامترهای ذکر شده، بهینه‌سازی این پارامترها به کمک روش سطح پاسخ بررسی شد. مدل به دست آمده توسط روش سطح پاسخ به صورت رابطه ریاضی ارائه شد. متغیر درصد باکتری T.t بالاترین ضریب را در مدل دارد که نشان می‌دهد در شرایط طراحی شده بیشترین تاثیر را بر انحلال مس دارد. با توجه به تاثیر پارامترها و مدل ارائه شده، فرآیند با استفاده از نرم افزار DX7 مورد بهینه‌سازی قرار گرفت. در نهایت ۹۹/۴ درصد انحلال مس با شرایط نسبت جامد به مایع ۷/۵۵ g/mL، ۸۰ درصد باکتری T.t و میزان آهن ۲۰ گرم بر لیتر به دست آمد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق در دانشگاه تهران و با حمایت شرکت ملی صنایع مس ایران انجام شده است. نویسندگان کمال تشکر و قدردانی را از این شرکت به عمل می‌آورند.

- 671, (2007).
۵. لطفعلیان م.، رنجبر م.، فضائلی پور م.ح.، شفیعی م.، منافی ز.، "افزایش بازیابی مس در بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی با کنترل الکترو شیمیایی پتانسیل پالپ در حالت پیوسته" نشریه علوم و مهندسی جاد/سازی، دوره ۷، ۳۵-۴۳، (۱۳۹۴).
6. Demergasso C.S., Galleguillos P.A., Escudero G., Zepeda L.V., Castillo D. and Casamayor E.O., "Molecular characterization of microbial populations in a low-grade copper ore bioleaching test heap", *Hydrometallurgy*, Vol. 80, pp. 241-253, (2005).
7. Brandle H., "Microbial leaching of metals", *Biotechnology*, Vol. 10, pp. 191-224, (2001).
۸. وقار ر.، اولیازاده م.، وقار م.ر.، "فناوری میکروبی در متالورژی"، تهران: دانشگاه صنایع و معادن ایران، (۱۳۷۹).
9. Brombacher C., Bachon R., Brand H., "Biohydrometallurgical processing of solids: a patent review", *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 48, pp. 577-587, (1997).
10. Wang J., Zhu S., Zhang Y., Zhao H., Hu M., Yang C., Qin W. and Qiu G., "Bioleaching of low-grade copper sulfide ores by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*", *Journal of Central South University*, Vol. 21, pp. 728-734, (2014).
11. Akcil A., Ciftci H. and Deveci H., "Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate", *Journal of Minerals Engineering*, Vol. 20, pp. 310-318, (2007).
12. Pradhan N., Nathsarma K.C., Rao K.S., Sukla L.B. and Mishra B.K., "Heap bioleaching of chalcopyrite: A review", *Minerals Engineering*, Vol. 21, pp. 355-365, (2008).
13. Manafi Z., Abdollahi H. and Tuovinen O.H., "Shake flask and column bioleaching of a pyritic porphyry copper sulphide ore", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 119, pp. 16-20, (2013).
14. Wang Y., Su L.J., Zeng W., Qiu G., Wan L., Chen X. and Zhou H., "Optimization of copper extraction for bioleaching of complex Cu-polymetallic concentrate by moderate thermophiles", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 24, pp. 1161-1170, (2014).
15. Pogliani C., Fetsis P. and Donati E., "Bioleaching of copper sulphide ore by pure and mixed cultures of mesophilic bacteria", *Hydrometallurgy*, Vol. 87, pp. 275-281, (2005).
16. Yang Y., Diao M., Liu K., Qian L. and Qiu G., "Column bioleaching of low-grade copper ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in pure and mixed cultures with a heterotrophic acidophile *Acidiphilium* sp", *Hydrometallurgy*, Vol. 131/132, pp. 93-98, (2013).
17. Montgomery D.C., "Design and Analysis of Experiments", 8th Edition, John Wiley & Sons, Incorporated, (2013).

امکان سنجی تولید پوشش آلیاژی آنتروپی بالای CoCrFeMnNi به روش رسوب الکتروشیمیایی و مشخصه‌یابی آن*

مقاله علمی - پژوهشی

فاطمه یوسفان^(۱) علی اشرفی^(۲) سید محمود منیرواقفی^(۳)

چکیده

آلیاژهای آنتروپی بالا (HEA) به‌طور معمول به‌عنوان آلیاژهای محلول جامد حاوی بیش از پنج عنصر اصلی با درصد اتمی تقریباً یکسان تعریف شده‌اند. آلیاژهای آنتروپی بالادر دو نوع بالک و پوشش تولید می‌شود. اغلب این آلیاژها به‌صورت بالک بوده و تحقیقات کمتری بر روی تولید آن‌ها به‌صورت پوشش انجام گرفته است. یکی از روش‌های کمتر استفاده‌شده، روش رسوب الکتروشیمیایی است. در تحقیق حاضر آلیاژ آنتروپی بالای CoCrFeMnNi به روش رسوب الکتروشیمیایی با پتانسیل ثابت در حمام کلریدی با حلال DMF-CH₃CN تولید شد. اثر اعمال پتانسیل ثابت در مقادیر ۱ تا ۶ ولت بر روی تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا، ساختار، ترکیب و مورفولوژی مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و ساختار میکروسکوپی نمونه‌های حاصل به ترتیب به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنج انرژی (EDS) و پراش پرتو ایکس لایه‌نازک (GXR) شناسایی شد. نتایج نشان داد که امکان پوشش دهی این آلیاژ ۵ جزئی در پتانسیل کمتر از ۴ ولت وجود ندارد. همچنین نتایج حاصل از آنالیز EDS نشان داد که تغییر در پتانسیل پوشش دهی از ۴ تا ۶ ولت باعث تغییر در ترکیب شیمیایی شده است. نکته حائز اهمیت آن‌که در تمامی حالت‌های پوشش حاصل در پتانسیل‌های ۴، ۵ و ۶ ولت، آنتروپی اختلاط بیشتر از ۱۲ JK⁻¹mol⁻¹، در محدوده تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا، بوده است. نتایج حاصل از آنالیز GXR، نیز تشکیل ساختار محلول جامد با شبکه FCC را اثبات نمود. تأثیر پتانسیل پوشش دهی بر مورفولوژی پوشش نیز با استفاده از SEM/انجام پذیرفت. نتایج نشان داد مورفولوژی پوشش به‌صورت سطحی صاف، بدون ترک و فشرده بوده است.

واژه‌های کلیدی آلیاژهای آنتروپی بالا، محلول جامد، رسوب الکتروشیمیایی.

The Feasibility of Producing CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Coatings by Electrochemical Deposition Method and Its Characterization

F. Yoosefan A. Ashrafi S. M. Monir Vaghefi

Abstract

High entropy alloys (HEAs) are commonly defined as alloys composed of 5 or more alloying elements and several particular HEA systems have the ability to form a mono-phase solid solution structure. Altogether there are many high entropy alloys with unique properties. The production of high entropy alloys has been carried out in two types of bulk and coatings; HEAs are usually prepared by physical methods that used for obtaining bulk materials. HEA coatings have been produced by various deposition methods. Electrochemical deposition is a low-cost alternative for the synthesis of high entropy alloy thin films, and less research has been done on this method. In the present study, CoCrFeMnNi high entropy alloy was produced by potentiostatic electrochemical deposition in a chlorine bath with DMF-CH₃CN solvent. The effect of applying constant potentials at values of 1, 2, 3, 4, 5 and 6 volts on the formation of a high entropy alloy with a solid solution structure FCC, composition and morphology was investigated. Microstructure and chemical composition are determined by X-ray diffraction for thin films (GXR), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) are used to investigate the corrosion behavior. The results of the EDS analysis showed that the chemical composition changed with the change of each electrodeposition parameters, but in all states, the entropy of mixing around 12 JK⁻¹mol⁻¹ that was in the range of formation of high entropy alloys. The results of the GXR analysis proved the formation of a solid solution structure with the simple FCC phase. Coating morphology in a constant potential coating was flat, non-cracked and compact.

Key Words High Entropy Alloys, Solid Solution, Electrochemical Electrodeposition.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۳/۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۱۱/۲۹ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

مقدمه

در دنیای صنعتی پیشرفته، یکی از بخش‌های عمده فعالیت-های تحقیقاتی صرف گسترش مواد نو به‌ویژه آلیاژهای با خواص مناسب و کارایی بهتر از مواد موجود با توجه به تقاضای فناوری مدرن می‌گردد. در این راستا توسعه پوشش-های آلیاژی از اهمیت ویژه‌ای در مصارف صنعتی و حفاظتی برخوردار است. بخصوص که این روش‌ها از نظر اقتصادی نیز دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشند.

در حال حاضر، آلیاژهای آنترپی بالا (HEAs) به‌عنوان یک زمینه تحقیقاتی جدید و کاربردی، توجه بخش قابل‌ملاحظه‌ای از جامعه علوم و مواد مهندسی را به خود جذب کرده است. آلیاژهای آنترپی بالا (HEAs) نسل جدیدی از مواد فلزی هستند که برخلاف آلیاژهای سنتی، که بر پایه‌ی یک جزء اصلی ساخته می‌شوند [1,2]؛ چند جزئی بوده و بر اساس مخلوطی از پنج یا تعداد بیشتری عنصر با نسبت مولی تقریباً برابر تولید می‌شوند. بر اساس نظریه متالورژی کلاسیک، ساختار این مواد باید از تعدادی از ترکیبات بین فلزی تشکیل شده باشد؛ ولی با توجه به آنترپی اختلاط بالا در این آلیاژهای چند جزئی، تمایل به تشکیل ساختارهای محلول جامد ساده و ساختارهای کریستالی تک فاز بیشتر است. علاوه بر اثر آنترپی بالا، از دیگر مشخصه‌های این آلیاژها می‌توان به اثر نفوذ کند (Sluggish diffusion effect) و اعوجاج شدید شبکه‌ای (Severe lattice distortion) اشاره کرد؛ که نشان‌دهنده تأثیر قابل توجهی بر ریزساختار و خواص این آلیاژها می‌باشد [3-5].

تحقیقات گسترده‌ای به‌منظور بررسی HEA ها انجام شده و سیستم‌های آلیاژی متعددی تولید شده است؛ که خواص قابل توجهی مانند سختی بالا، استحکام بالا، مقاومت بالا در برابر نرم شدن حین آنیل، مقاومت به خوردگی و سایش و نیز قابلیت مغناطیسی و الکتریکی خوب داشته، که برای کاربردهای مختلف، قابل استفاده هستند. از ویژگی‌های اصلی آلیاژهای آنترپی بالا می‌توان به قابلیت پایداری این خواص در دماهای بالا اشاره کرد.

HEA ها معمولاً به روش‌های فیزیکی و غالباً به روش ذوب و ریخته‌گری تولید می‌شوند. آلیاژسازی مکانیکی و

انجماد سریع نیز از جمله فرآیندهای سنتز مورد استفاده برای تولید مواد بالک می‌باشد [6,7]. پوشش‌های HEA نیز به روش‌های مختلفی از جمله اسپاترینگ مگنترون و روکش‌کاری فلزی با لیزر تولید شده است [8,9]. رسوب الکتروشیمیایی یک جایگزین کم‌هزینه برای سنتز لایه‌های نازک آلیاژی آنترپی بالا است [10,11]؛ که به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت نیاز ندارد و با استفاده از مواد اولیه ارزان و در دسترس، قابل تولید می‌باشد. این روش‌های ساده پوشش دهی، امکان ایجاد فیلم نازک بر روی زیر لایه‌های با هندسه پیچیده را فراهم می‌کند. این پوشش‌ها را در دماهای پایین و با مصرف انرژی پایین می‌توان ایجاد کرد. رسوب الکتروشیمیایی به کنترل آسان ترکیب، مورفولوژی و ضخامت پوشش از طریق تغییر پارامترهای رسوب دهی کمک می‌کند. در سال‌های اخیر رسوبات آلیاژی اهمیت گسترده‌ای پیدا کرده، که به دلیل تأمین خواص ویژه‌ای بوده که در برخی کاربردها نمی‌توان توسط سایر روش‌ها به دست آورد. از آن جمله ایجاد رسوبات آلیاژی با ساختار آمورف و یا میکرو کریستالی و همچنین پوشش‌های لایه‌ای می‌باشد. این ساختارها دارای خواص ویژه‌ای بوده و توسط روش‌های غیر تعادلی همانند رسوب الکتروشیمیایی به وجود می‌آیند.

از انواع الکترولیت‌هایی که در فرآیندهای رسوب دهی الکتروشیمیایی استفاده می‌شود، می‌توان به محلول‌های مایع، نمک‌های ترکیبی، مایع‌های یونی و جامداتی که به علت وجود یون‌ها هادی هستند، اشاره کرد. در حال حاضر، حلال‌های غیرآبی، با توجه به ویژگی‌هایی از جمله پایداری شیمیایی و حرارتی خوب، هدایت الکتریکی بالا، طیف دمای کاری گسترده و از همه مهم‌تر پنجره الکتروشیمیایی گسترده‌ای که مانع از احیای گاز هیدروژن و هیدروکسید می‌شود، بهترین جایگزین برای رسوب دهی الکتروشیمیایی فلزات و آلیاژها هستند.

تاکنون، تحقیقات محدودی بر روی تولید آلیاژهای آنترپی بالا به روش رسوب الکتروشیمیایی انجام شده است. تانگ و همکاران، فیلم‌های نازک چند جزئی HEA با ترکیبات BiFeCoNiMn ، MgMnFeCoNiGd و TmFeCoNiMn را به روش رسوب الکتروشیمیایی در DMF (یا DMSO) و CH_3CN تولید کرده‌اند [12,13]. در این گروه از آلیاژها، بنا

الکترولیت پایه $\text{DMF-CH}_3\text{CN}$ ، تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج، رسوب داده شد؛ که شامل MnCl_2 ، CrCl_3 ، FeCl_2 ، NiCl_2 و CoCl_2 تهیه شده از شرکت مرک، بود. ترکیب الکترولیت در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی الکترولیت

ترکیب الکترولیت	CrCl_3	FeCl_2	MnCl_2	CoCl_2	NiCl_2
(mol/L)	۰/۰۱۳	۰/۰۱	۰/۰۱۰۳	۰/۰۱	۰/۰۰۱

سلول الکتروشیمیایی شامل دو الکترو، پلاتینی به عنوان آند و زیر لایه به عنوان کاتد است. رسوب دهی الکتروشیمیایی در مقادیر ۱ تا ۶ ولت به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. قبل از فرآیند پوشش دهی، نمونه های مسی به صورت مکانیکی با کاغذهای ساینده پولیش شده، پس از آن مطابق با شرایط جدول (۲) پولیش الکتروشیمیایی انجام شد [7,8]. در نهایت پس از شستشو با الکل تقطیر و انجام آلتراسونیک نمونه ها برای پوشش دهی آماده شد.

جدول ۲ مواد و شرایط الکتروپولیش

ماده	مقدار	شرایط
H_3PO_4	۷۰٪	زمان ۴ دقیقه
آب دو بار تقطیر	۳۰٪	درجه حرارت 25°C
PEG	۱٪	جریان ۵۰mA

آزمون های انجام شده بر روی پوشش ها

به منظور بررسی مورفولوژی پوشش ایجاد شده، آنالیز عنصری و بررسی توزیع عناصر در پوشش ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips مدل XL30 با استفاده از سیگنال-های الکترون برگشتی و الکترون های ثانویه و تحت ولتاژ ۲۰ کیلوولت و آنالیز تفکیک انرژی پراش پرتو ایکس (EDS) با استفاده از دستگاه Seron مدل AIS2300C استفاده شد.

به منظور بررسی ساختار کریستالی رسوب های آلیاژی ایجاد شده، از پراش پرتو ایکس استفاده شد. برای این منظور

به انتخاب ترکیبات و روش های تولید مختلف، آلیاژی برای کاربردهای مغناطیسی، فوتوالکترونیکی، ترموالکتریک، مواد سلول سوخت، مقاوم به اکسیداسیون و خوردگی و غیره تولید می گردد.

مطالعات گسترده ای بر روی رسوب الکتروشیمیایی آلیاژهای گروه آهن به طور مثال Co-Fe ، Ni-Co و Ni-Fe با روش جریان مستقیم انجام شده است. این آلیاژها علاوه بر اهمیت تجاری، خواص مقاومت به خوردگی قابل توجهی دارند [7]. در تحقیقات متعدد دیده شد که آلیاژهای Fe-Cr Ni نیز کاربرد وسیعی به دلیل مقاومت بالای خوردگی، مغناطیسی و خواص مکانیکی مطلوب دارند؛ همچنین این آلیاژها به دلیل زیست سازگاری و مقاومت بالا در برابر محیط های مهاجم، بهترین انتخاب برای بهبود ابزارهای زیستی ارزان، می باشند [4]. مطالعات نشان داده است که وجود عناصری از جمله نیکل، منگنز و آهن در آلیاژها، خواص مختلف آن ها از قبیل استحکام، انعطاف پذیری و مقاومت به خوردگی را بهبود می دهد [16,17]. تحقیقات متعددی بر روی آلیاژ بالک با ترکیب CoCrFeMnNi دیده شد که این آلیاژ دارای خواصی از جمله چقرمگی بالا، سختی، مقاومت به سایش، پایداری حرارتی بالا و مقاومت به خوردگی قابل توجهی است [18-21].

در این پژوهش برای اولین بار به تولید آلیاژ آنترپی بالای CrFeMnNi به روش رسوب الکتروشیمیایی و نیز بررسی خواص خوردگی آن پرداخته شده است. پیش از این نیز این آلیاژ به روش های ذوب و ریخته گری، اسپاترینگ، لیزر و همچنین آلیاژسازی مکانیکی تولید شده است. آلیاژ تولید شده به دلیل داشتن مقاومت به خوردگی مناسب، انتخاب مناسبی برای برنامه های کاربردی پوشش در زمینه حفاظت در برابر خوردگی می باشد [5].

مواد و روش ها

رسوب الکتروشیمیایی آلیاژهای آنترپی بالا و مطالعات الکتروشیمیایی در دمای 298 K با استفاده از دستگاه DC Power Supply مدل HEP35 Extra ساخت ژاپن انجام شد. فیلم های نازک آلیاژ آنترپی بالا بر روی زیر لایه های مسی (مفتول مسی به قطر ۱۰ میلی متر) به روش رسوب الکتروشیمیایی پوتانسو استاتیک از یک سیستم ارگانیک با

موجود در ترکیب آلیاژ آنتروپی بالا، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی به روش ولتامتری چرخه‌ای در یک سیستم آلی DMF-CH₃CN (با حجم کسری ۴:۱) که شامل NiCl₂ ۰/۰۱ mol/L FeCl₂ ۰/۰۱ mol/L MnCl₂ ۰/۰۱ mol/L CoCl₂ ۰/۰۱ mol/L و CrCl₃ ۰/۰۱۳ mol/L با نرخ رویش ۱۰۰ mV/s انجام شد. در شکل (۱)، چهار پیک (کاهشی) در پتانسیل‌های (۱) ۰/۸ V-، (۲) ۱/۳۷ V- و (۳) ۲/۵۹ V- مشاهده می‌شود که متناظر با کاهش جریان ناشی از رسوب عناصر به ترتیب (۱) کروم (III)، (۲) آهن (II) و نیکل (II) و (۳) منگنز (II) و کبالت (II) است.

نتایج حاصل از آنالیز EDS فیلم‌های پوشش داده‌شده در جدول (۳)، نشان داد که ترکیب شیمیایی فیلم‌های پوشش ایجادشده در پتانسیل ۱ تا ۴ ولت تنها شامل عناصر نیکل و آهن بوده است. پس از آن با پوشش دهی در پتانسیل ۴ تا ۶ ولت مشاهده شد که هر پنج عنصر موجود در محلول، با موفقیت پوشش داده‌شده است. همچنین آنتروپی اختلاط پوشش ایجادشده محاسبه شد؛ همان‌طور که مشاهده می‌شود، آنتروپی اختلاط در تمامی شرایط در محدوده تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا است.

آنتروپی اختلاط برای یک محلول جامد متشکل از N عنصر با استفاده از رابطه (۲) زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum C_i \ln C_i \quad (2)$$

که در آن C_i درصد مولی هر جزء، R ثابت گازها و ۱ $\sum_{i=1}^n C_i =$ است [11,22].

در تحقیقات مشابه نیز مشاهده شد که آنتروپی اختلاط با حضور بیش از ۵ عنصر اصلی در ترکیب، در محدوده تشکیل آلیاژهای آنتروپی بالا قرار دارد.

از یک دستگاه پراش پرتوایکس Asenware مدل AW-DX300 تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر استفاده شد. زمان روبش ۱ ثانیه، اندازه گام روبش ۰/۰۵ درجه و محدوده روبش ۱۰ تا ۸۰ درجه برحسب محل قرار گرفتن پیک‌ها انتخاب گردید. به دلیل ضخامت کم پوشش از قابلیت GXR (آزمون لایه‌های نازک زیر ۱۰۰ نانومتر، Grazing incident) استفاده شد. شناسایی و فازبندی با توجه به الگوهای پراش به‌دست‌آمده از نمونه‌ها و با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus و استانداردهای تعریف‌شده برای نرم‌افزار انجام گرفت.

آزمون‌های انجام‌شده بر اساس استاندارد ASTM G8 صورت گرفت و بر این اساس آزمون‌ها هریک ۳ بار تکرار شد. نتایج ارائه‌شده میانگین نتایج حاصل از سه آزمون است. اندازه کریستالیت رسوب‌ها با استفاده از پهنای پیک (۱۱۱) الگوی پراش مربوط به پوشش‌ها، در نیمه ارتفاع آن‌ها (Full-Width at Half Maximum (FWHM)) و رابطه شرر محاسبه شد. هرچه اندازه کریستالیت‌ها در یک ماده کوچک‌تر باشد، پهنای پیک‌های XRD آن بیشتر می‌شود. لذا می‌توان از روی پهنای پیک‌های XRD اندازه کریستالیت‌ها را به دست آورد. به کمک رابطه شرر (Scherrer equation) می‌توان ارتباط بین پهنای پیک‌های XRD و اندازه کریستالیت‌ها را به‌صورت تخمینی به دست آورد:

$$t = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

که در این رابطه:

t: اندازه کریستالیت برحسب نانومتر

λ : طول موج پرتو ایکس برحسب نانومتر

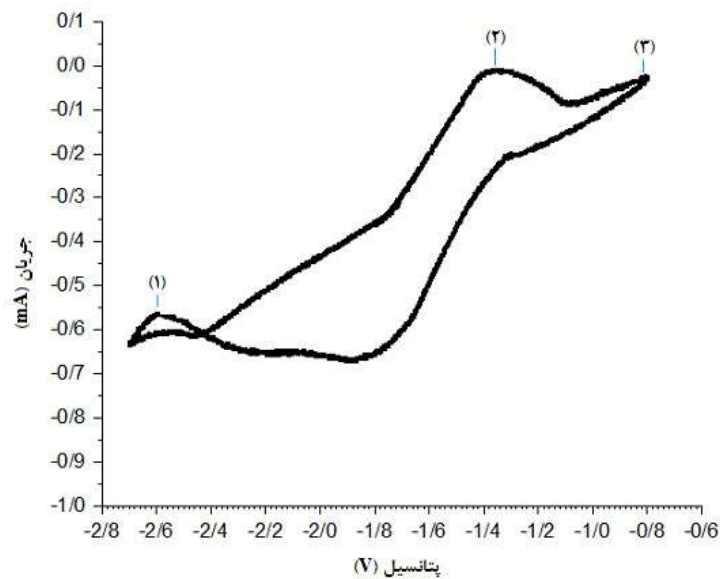
β : پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن برحسب رادیان

θ : زاویه تفرق پیک برحسب رادیان می‌باشد. رابطه (۱)

هنگامی که اندازه کریستالیت‌ها کمتر از ۰/۱ میکرومتر است قابل استفاده می‌باشد.

نتایج و بحث

برای تعیین پتانسیل رسوب الکتروشیمیایی همه عناصر



شکل ۱ ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکترود مسی با نرخ روبش ۱۰۰ mV/s

جدول ۳ ترکیب و آنتروپی اختلاط پوشش‌ها

ΔS_{mix} ($JK^{-1}mol^{-1}$)	درصد اتمی					پوشش
	Co	Fe	Mn	Ni	Cr	
۱۲/۱۷۹	۱۹/۸۸	۲۶/۱۰	۳۶/۴۲	۷/۳۰	۱۰/۳۱	۴ ولت
۱۲/۲۲	۲۴/۴۴	۱۹/۷۳	۳۷/۰۴	۶/۸۳	۱۱/۹۶	۵ ولت
۱۲/۰۳۷	۱۹/۳۰	۲۶/۵۸	۳۷/۶۵	۷/۴۰	۹/۰۷	۶ ولت

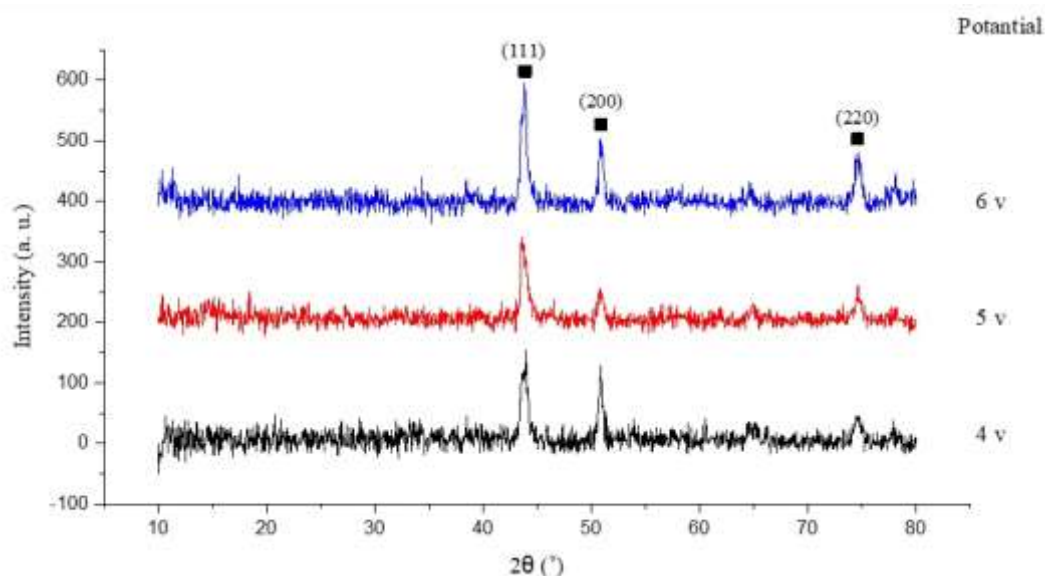
عدم حضور پیک‌های مربوط به عناصر خالص موجود در ترکیب آلیاژ می‌تواند نشان‌دهنده‌ی تشکیل محلول جامد باشد.

همچنین تأثیر پتانسیل‌های مختلف اعمال‌شده در پوشش دهی با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDX بر ترکیب پوشش‌ها بررسی شد. در شکل (۳) تغییرات ترکیب شیمیایی پوشش با تغییر پتانسیل اعمال‌شده نشان داده‌شده است.

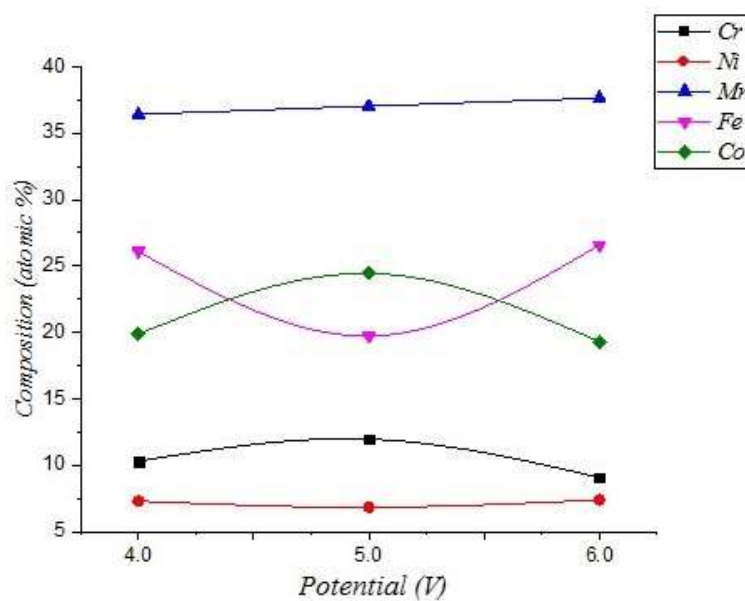
در تحقیقی که بر روی تأثیر پتانسیل پوشش دهی بر درصد اتمی عنصر منگنز انجام گردید؛ مشاهده شد که با افزایش پتانسیل پوشش دهی، درصد اتمی عنصر منگنز رسوب داده‌شده در ترکیب افزایش یافت [10]. در تحقیق حاضر با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که با افزایش پتانسیل میزان منگنز رسوب داده‌شده افزایش یافته است.

نتایج نشان می‌دهد که آنتروپی اختلاط مربوط به پوشش‌های اعمال‌شده در محدوده‌ی تشکیل فاز ساده FCC و یا BCC می‌باشد که در این ترکیب ساختار پیش‌بینی‌شده و با توجه به نتایج آنالیز XRD ساختار ساده FCC به‌صورت محلول جامد ایجاد شده است.

الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش آلیاژی CoCrFeMnNi، تولیدشده به روش رسوب الکتروشیمیایی با پتانسیل ثابت ۴، ۵ و ۶ ولت در شکل (۲) آورده شده است. با دقت در الگوی پراش می‌توان به‌وضوح پیک‌های مربوط به ساختار FCC را مشاهده کرد که تشکیل این ساختار با توجه به ترکیب موردنظر انتظار می‌رفت. همچنین می‌توان وجود عناصر ترکیب موردنظر در مخلوط پودری اولیه را با فازهای موجود در دیتابیس نرم‌افزار X'Pert HighScore تطبیق داد.



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش آلیاژی CoCrFeMnNi در شرایط مختلف پتانسیل ثابت



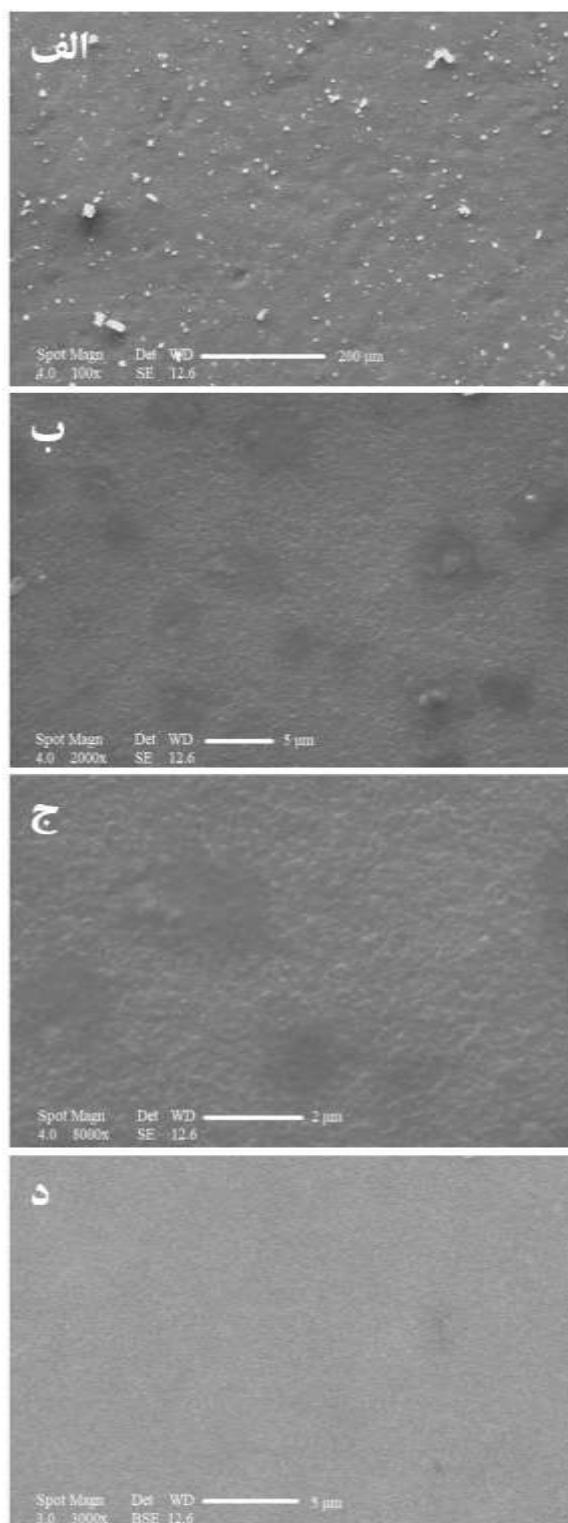
شکل ۳ تغییرات ترکیب شیمیایی پوشش با تغییر پتانسیل اعمال شده

پوشش اعمال شده از روند مشخصی پیروی نکرده است. یکی از پارامترهای بسیار مهم در تغییر مورفولوژی پوشش‌ها، انتخاب مقادیر مختلف پتانسیل در پوشش دهی است. شکل (۴) تا (۶)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مربوط به پوشش‌های اعمال شده در پتانسیل‌های ثابت ۴، ۵ و ۶ ولت در مدت ۱ ساعت را نشان می‌دهد.

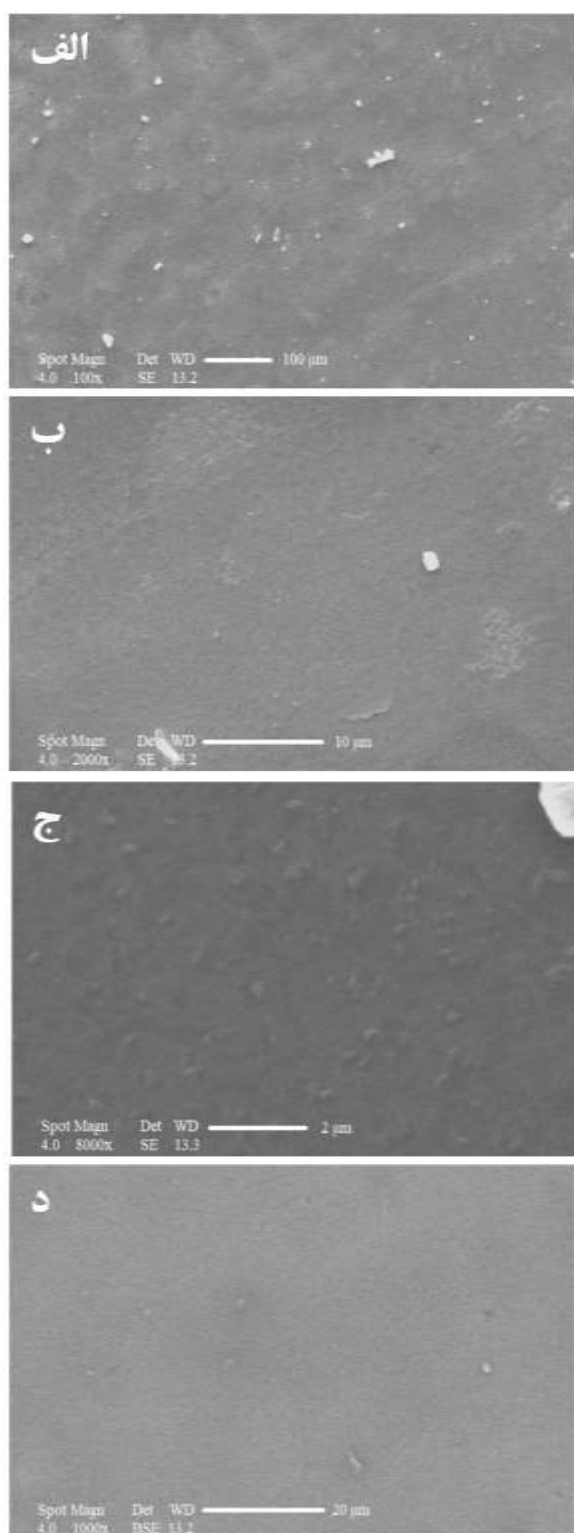
در تحقیقی دیگر نیز مشاهده شد که با تغییر پتانسیل اعمال شده در محدوده ۱ تا ۳ ولت، ترکیب شیمیایی عناصر مورد بررسی در تحقیق حاضر از روند افزایشی و یا کاهشی مشخصی پیروی نکرده است [11,22,24]. در تحقیق حاضر نیز مشاهده می‌شود که برای عناصر کبالت، کروم، آهن و نیکل با تغییر پتانسیل، تغییر ترکیب شیمیایی این عناصر در

همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود؛ نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل ۴ ولت، دارای سطحی بدون ترک و مورفولوژی خاص بوده، که اندازه کریستالیت‌های آن با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD در حدود ۱۰۹ تا ۱۶۳ نانومتر محاسبه شده است. بر روی سطح پوشش تعدادی تاول هیدروژنی مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از ولتاژ اضافی (Over Voltage) کم در این پتانسیل و تولید H_2 پس از تجزیه هیدرید کروم باشد [1]. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDX مشاهده می‌گردد که پوشش ایجادشده در این پتانسیل نسبت به سایر نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل ثابت، حداقل میزان منگنز وجود دارد. با توجه به شعاع اتمی بزرگ عنصر منگنز که می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های داخلی در پوشش گردد، می‌توان کم بودن و بدون ترک بودن این پوشش را نسبت به سایر شرایط توجیه نمود. علاوه بر این با توجه به تصویر BSE (Back Scattered Electron detector) از سطح نمونه، مشاهده می‌گردد که حتی در ضخامت کم پوشش به‌طور کامل سطح زیر لایه پوشانده شده است.

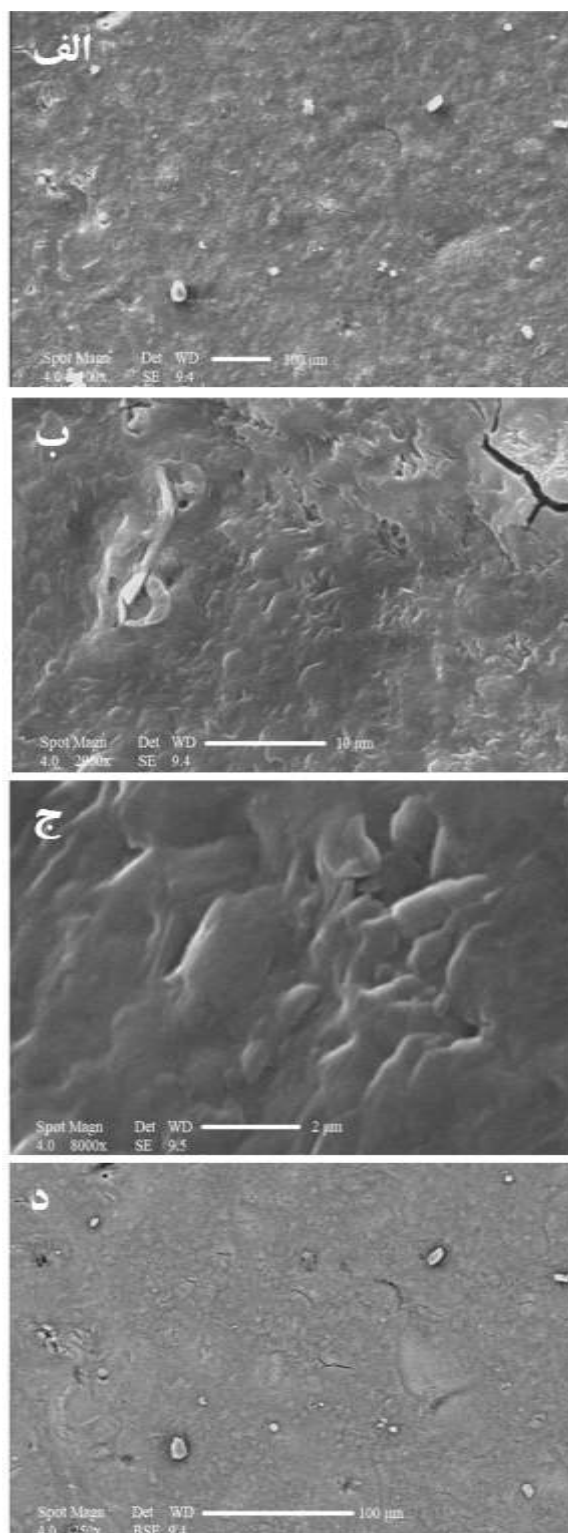
در شکل (۵)، تصاویر مربوط به نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل ۵ ولت آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پوشش به‌صورت لایه لایه بوده و سطحی ناصاف ایجادشده است. بر روی سطح پوشش تاول‌هایی وجود دارد که در برخی نقاط اثرات کندگی تاول‌ها نیز مشاهده می‌گردد. سطح شامل ترک‌های متعدد بوده که در برخی نقاط ترک‌ها به‌صورت شاخه شده با پهنای و عمق بیشتر می‌باشد. بنا بر نتایج حاصل از آنالیز XRD اندازه کریستالیت‌ها در حدود ۱۴۳ تا ۲۱۰ نانومتر محاسبه شد. بر طبق نتایج EDX این پوشش نسبت به سایر نمونه‌ها شامل حداکثر مقدار کبالت و کروم و حداقل مقدار آهن و نیکل می‌باشد. بنابراین می‌توان وجود ترک‌های موجود بر سطح پوشش را ناشی از مقادیر کم نیکل و مقادیر زیاد کبالت دانست. به‌علاوه با توجه به تصویر BSE از سطح نمونه، مشاهده می‌گردد که حتی در ضخامت کم پوشش و در حضور ترک‌ها، سطح زیر لایه کاملاً پوشانده شده است.



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه رسوب الکتروشیمیایی در پتانسیل ثابت ۴ ولت در بزرگنمایی‌های مختلف: الف) ۱۰۰x، ب) ۲۰۰۰x، پ) ۸۰۰۰x و ت) تصویر BSE در بزرگنمایی ۳۰۰۰x

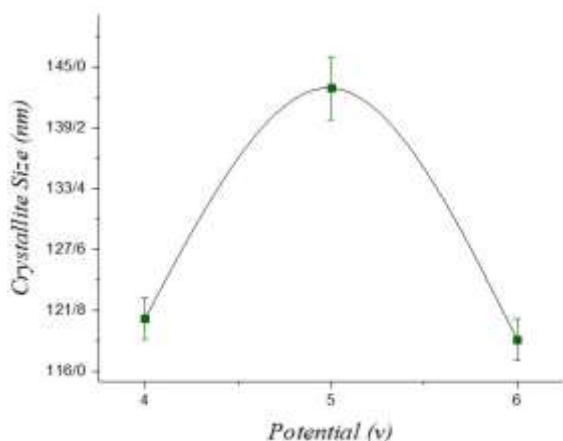


شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه رسوب الکتروشیمیایی در پتانسیل ثابت ۶ ولت در بزرگنمایی‌های مختلف: (الف) ۱۰۰x، (ب) ۲۰۰۰x، (پ) ۸۰۰۰x و (ت) تصویر BSE در بزرگنمایی ۱۰۰۰x



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه رسوب الکتروشیمیایی در پتانسیل ثابت ۵ ولت در بزرگنمایی‌های مختلف: (الف) ۱۰۰x، (ب) ۲۰۰۰x، (پ) ۸۰۰۰x و (ت) تصویر BSE در بزرگنمایی ۲۵۰x

آلیاژ دانست. در شکل (۷)، تغییرات اندازه کریستالیت با توجه به تغییر پتانسیل اعمالی، ارائه شده است.



شکل ۷ تغییرات اندازه کریستالیت با تغییر پتانسیل اعمالی

نتیجه‌گیری

فیلم پوشش آلیاژ آنتروپی بالای CrFeMnNi برای اولین بار به روش رسوب الکتروشیمیایی پتانسیواستات در پتانسیل‌های ۴ تا ۶ ولت از سیستم آلی DMF-CH₃CN با موفقیت ایجاد شد.

۱. آنالیز EDX نشان داد که در پتانسیل‌های بیشتر از ۴ ولت، تمام پنج عنصر رسوب داده شده و با تغییر پتانسیل اعمال شده، ترکیب شیمیایی تغییر کرده است. در تمامی حالت‌ها، آنتروپی اختلاط در حدود $12 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ، در محدوده تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا، بوده است.
 ۲. نتایج حاصل از آنالیز GXRD، تشکیل ساختار محلول جامد با شبکه FCC را اثبات نمود.
- مورفولوژی پوشش به صورت سطحی صاف، بدون ترک و فشرده مشاهده شد.

همان‌طور که در تصویر (۶) دیده می‌شود؛ پوشش ایجادشده در پتانسیل ۶ ولت، پوششی بدون ترک بوده که در سطح آن اثراتی از ایجاد تاول‌های هیدروژنی کوچکی مشاهده می‌گردد. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD اندازه کریستالیت‌های نمونه در حدود ۱۱۹ تا ۱۴۰ نانومتر محاسبه شد. نتایج حاصل از آنالیز EDX نشان داد که در این پوشش حداقل مقدار کروم و کبالت و حداکثر مقدار منگنز و نیکل وجود دارد؛ که با توجه به مقادیر کبالت و نیکل می‌توان بدون ترک بودن پوشش را توجیه نمود. همچنین با توجه به تصویر BSE از سطح نمونه، مشاهده می‌گردد که حتی در ضخامت کم پوشش سطح زیر لایه به‌طور کامل، پوشانده شده است. به‌منظور بررسی بهتر تأثیر تغییر پتانسیل بر مورفولوژی پوشش، نتایج به دست آمده در این تحقیق با چند تحقیق مشابه مقایسه شد.

در تحقیقی مشابه دیده شد که با افزایش پتانسیل پوشش دهی، به دلیل افزایش چگالی جریان اعمالی و سرعت رسوب‌دهی، سطح ناهمواری ایجاد می‌شود [26,27]. در تحقیق حاضر مشاهده می‌شود که ساختار پوشش در دو نمونه‌ی ۴ و ۶ ولت به‌صورت سطحی صاف بوده که دارای تعدادی دانه به‌صورت کروی و برجسته بر روی سطح می‌باشد. در نمونه‌ی ۵ ولت سطح ناهموار و دارای ترک‌های عمیق و تخلخل‌های متعدد بر روی آن است.

در تحقیقی که بر روی ایجاد پوشش ZnMn انجام گردید؛ مشاهده شد که با افزایش دانسیته جریان از ۶۰ به 140 mA/cm^2 ، اندازه کریستالیت‌ها افزایش یافت [10]. در تحقیق حاضر نیز مشاهده شد که با افزایش پتانسیل پوشش دهی از ۴ به ۶ ولت، اندازه کریستالیت‌ها افزایش یافته است؛ ولی در پتانسیل ۵ ولت بزرگ‌ترین اندازه کریستالیت گزارش شده است که می‌تواند به علت وجود بیشترین میزان کروم (بزرگ‌ترین شعاع اتمی) و کمترین مقدار نیکل (کوچک‌ترین شعاع اتمی) نسبت به سایر نمونه‌ها در ترکیب

مراجع

1. Adelkhani H., Arshadi, M.R., "Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 476, No. 1-2, pp.234-237, (2009).

2. Cheng J., Liu D., Liang X., Xu B. "Microstructure and electrochemical properties of CoCrCuFeNiNb high-entropy alloys coatings". *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol. 27, No.6, pp. 1031–1037, (2014).
3. Chung C.-K., Chang W.T., "Effect of pulse frequency and current density on anomalous composition and nanomechanical property of electrodeposited Ni–Co films", *Thin Solid Films*, Vol. 517, No. 17, pp.4800–4804, (2009).
4. Dolati A.G., Ghorbani M., Afshar A., "The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte" Part I Processing, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 166, No. 2–3, pp.105–110, (2003).
5. Hsu C.-Y., Yeh J.-W., Chen S.-K., Shun T.-T., "Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl 0.5 Fe alloy with boron addition", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35, 5, pp. 1465–1469, (2004).
6. Jeníček V., Diblíková L., Bláhová M., "Electrochemical deposition of coatings of highly entropic alloys from non-aqueous solutions", *Koroze a ochrana materialu*, Vol. 60, No.1, pp. 6–12, (2016).
7. Kang J.-C., Lalvani S.B., Melendres C.A., "Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys", *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 25, No. 4, pp. 376–383, (1995).
8. Li W.-J., Khan U., Irfan M., Javed K., Liu P., Ban S.L., Han X.F., "Fabrication and magnetic investigations of highly uniform CoNiGa alloy nanowires", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 432, pp.124–128, (2017).
9. Liu X.-T., Lei W.-B., Li J., Ma Y., Wang W.-M., Zhang B.-H., Liu C.-S., Cui J.-Z., "Laser cladding of high-entropy alloy on H13 steel", *Rare Metals*, Vol. 33, No. 6, pp.727–730, (2014).
10. Loukil N., Feki M., "Zn–Mn alloy coatings from acidic chloride bath: Effect of deposition conditions on the Zn–Mn electrodeposition-morphological and structural characterization", *Applied Surface Science*, Vol. 410, pp. 574–584, (2017).
11. Miracle D.B., Senkov O.N., "A critical review of high entropy alloys and related concepts", *Acta Materialia*, Vol. 122, pp. 448–511, (2017).
12. Murty B.S., Yeh J. W, Ranganathan S., "High-entropy alloys", *Butterworth-Heinemann*, (2014).
13. Oh J.-E., Kim Y.-H., "The corrosion resistance characteristics of Ni, Mn, and Zn phosphates in automotive body panel coatings", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, No. 3, pp. 1082–1087, (2012).
14. Otto F., Dlouhý A., Somsen C., Bei H., Eggeler G., George E.P., "The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy", *Acta Materialia*, Vol. 61, No.15, pp. 5743–5755, (2013).
15. Ramezanzadeh B., Attar M.M. and Farzam M., "Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No.3, pp. 874–884,

- (2010).
16. Ren B., Liu Z.X., Li D.M., Shi L., Cai B., Wang, M.X., "Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 493, No. 1–2, pp.148–153, (2010).
 17. Soare V., Burada M., Constantin I., Mitrică D., Bădiliță V., Caragea A., Târcolea M., "Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films", *Applied Surface Science*, Vol. 358, pp.533–539, (2015).
 18. Tasan C.C., Deng Y., Pradeep K.G., Yao M.J., Springer H., Raabe D., "Composition dependence of phase stability, deformation mechanisms, and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy system". *Jom*, Vol. 66, No. 10, pp. 1993–2001, (2014).
 19. Tsai M.-H., Yeh J.-W., "High-entropy alloys: a critical review", *Materials Research Letters*, Vol. 2, No. 3, pp. 107–123, (2014).
 20. Tsai W.-T., Chung S.-T., "Electrodeposition of high phosphorus Ni-P alloys in emulsified supercritical CO₂ baths", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 95, pp. 292–297, (2014).
 21. Yao C.-Z., Zhang P., Liu M., Li G.-R., Ye J.-Q., Liu P., Tong Y.-X., "Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 28, pp. 8359–8365, (2008).
 22. Ye Q., Feng K., Li Z., Lu F., Li R., Huang J., Wu Y., "Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating", *Applied Surface Science*, Vol. 396, pp. 1420–1426, (2017).
 23. Yeh J., Chen S., Lin S., Gan J., Chin T., Shun T., Tsau C., Chang S., "Nanostructured high- entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 6, No. 5, pp. 299–303, (2004).
 24. Yu P.F., Zhang L.J., Cheng H., Zhang H., Ma M. Z., Li Y. C., Li G., Liaw P. K., Liu R. P., "The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering", *Intermetallics*, Vol. 70, pp.82–87, (2016).
 25. Zhang L. S., Ma G. L., Fu L. C., Tian J. Y., "Recent progress in high-entropy alloys", *Advanced Materials Research*, pp. 227–232, (2013).
 26. Zhang S., Wu C.L., Zhang C.H., Guan M., Tan J. Z., "Laser surface alloying of FeCoCrAlNi high-entropy alloy on 304 stainless steel to enhance corrosion and cavitation erosion resistance", *Optics & Laser Technology*, Vol. 84, pp. 23–31, (2016).
 27. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P., "Microstructures and properties of high-entropy alloys", *Progress in Materials Science*, Vol. 61, pp. 1–93, (2014).

رسم نمودارهای فازي نانو برای سیستم‌های دوتایی در محیط نرم افزاری متلب*

مقاله علمی - پژوهشی

معصومه توکلی خراسانی^(۱) فرزانه سادات تیموری طوفال^(۲) مصطفی میرجلیلی^(۳) سمانه صاحبیان سقی^(۴)

چکیده

هنگامی که ابعاد مواد تا نانومتر کاهش می‌یابد بر خصوصیات ذره مثل نقطه ذوب و در نتیجه نمودار فازي تعادلی اثرگذار است. در این مطالعه برنامه‌ای در محیط نرم‌افزاری متلب تدوین شده است. با اعمال روش‌های مبتنی بر ترمودینامیک سطح، از این برنامه برای رسم نمودارهای فازي نانوذرات، بررسی تاثیر شعاع نانوذرات بر نمودار فازي تعادلی آنها و مقایسه آن با حالت توده استفاده شده است. با توجه به نتایج حاصل استنباط می‌شود که با کاهش اندازه ذرات، خطوط جامد و مذاب در نمودار فازي تعادلی به طرف پایین حرکت می‌کنند. علاوه بر این حلالیت حالت جامد در مقیاس نانو تا حد زیادی افزایش یافته و مناطق دو فازي باریک‌تر می‌شوند.

واژه های کلیدی نانوذرات، اندازه ذره، نقطه ذوب، نمودار فازي، نرم‌افزار متلب.

Developing Phase Diagrams for Nano Binary Systems by MATLAB

M. Tavakoli Khorasani F. Teimoory M. Mirjalili S. Sahebani

Abstract

Reducing the dimensions of material particles down to nanoscale, can affect the particle properties such as its melting point and equilibrium phase diagram. In this study, a program was developed by MATLAB based on the thermodynamics of surface. The program was used for plotting phase diagrams of nanosystems and comparing it with the bulk ones. According to this study, it was concluded that reducing the particle size to nanoscale leads to lower solidus and liquidus temperatures in the equilibrium phase diagram. Furthermore, reaching to nanoscales decreases the solid solubility regions.

Keywords: Nano-particles, Phase diagram, Particle size, Melting point, MATLAB.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۳/۱۲ تاریخ پذیرش آن ۹۸/۴/۲۶ می‌باشد.

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

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

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

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

Email: mirjalili@um.ac.ir

مقدمه

بکارگیری مواد نانو در سال‌های اخیر توسعه چشم‌گیری یافته‌است که از آن جمله می‌توان به صنایع مختلفی از جمله الکترونیک، کاتالیز، سرامیک، ذخیره‌سازی مغناطیسی اطلاعات، اجزای ساختمانی و ... اشاره نمود؛ به عنوان مثال مینیاتوری نمودن تجهیزات الکترونیکی نیاز به جایگزین کردن قطعات با ابعاد در حد نانومتر دارد. با کاهش ابعاد تا این حدود، مواد خواص مکانیکی و فیزیکی جالب و غیر منتظره‌ای از خود نشان می‌دهند که افزایش استحکام مکانیکی، افزایش ضریب نفوذ [3-1]، بالا رفتن گرمای ویژه و مقاومت الکتریکی [4]، [1] و کاهش نقطه ذوب [5] و در نتیجه تغییر نمودار فازی تعادلی از آن جمله‌اند.

به منظور بررسی اثر اندازه بر نقطه ذوب نانوذرات و نمودار فازی تعادلی آنها مطالعات بسیاری صورت گرفته است. به عنوان مثال در سال ۲۰۰۸ مدلی برای پیش‌بینی نقطه ذوب نانوذرات بر اساس عدد کوئوردیناسیون متوسط ارائه شده است که نشان می‌دهد با توجه به اینکه دمای ذوب متناسب با عدد کوئوردیناسیون می‌باشد و این عدد در نانوذرات نسبت به حالت توده کم‌تر است، در نتیجه دمای ذوب نانوذرات با کاهش شعاع ذره روند نزولی را نشان می‌دهد [5]. لی و همکارانش اثر اندازه ذرات بر روی دمای ذوب آلیاژ Ag-Pb را بررسی کردند. نتایج مطالعات آنها نشان می‌دهد که قطر ذرات با دمای ذوب ارتباط مستقیم و خطی دارد [6].

در تحقیق دیگری که توسط گارزل و همکارانش بمنظور بررسی تاثیر اندازه و شکل ذرات بر روی نمودار فازی دوتایی نانوذرات Ag-Cu صورت گرفته، گزارش شده است با کاهش اندازه ذرات، دمای یوتکتیک کاهش پیدا کرده و همچنین ترکیب یوتکتیک نیز به مقادیر کمتر Cu در نمودار فازی انتقال پیدا می‌کند [7]. مطالعات تاناکا بر روی اثر اندازه ذرات بر سیستم‌های آلیاژی دوتایی نشان می‌دهد که در اثر کاهش قطر ذرات علاوه بر کاهش دمای ذوب، منطقه حلالیت در نمودارهای فازی افزایش می‌یابد [8]. نتایج تحقیقات یانگ و همکارانش در پی چگونگی محاسبه نمودارهای فازی

نانوذرات نیز منجر به یافتن رابطه خطی بین آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی بر هم کنش اتمی (Ω)، با انرژی پیوستگی (E_C) شد. آنها ادعا کردند با کاهش قطر ذرات، خطوط جامد و خط مذاب در دماهای پایین‌تری نسبت به حالت بالک ماده قرار می‌گیرد و منطقه دو فازی نیز کاهش می‌یابد [9]. لیانگ و هایمینگ در تحقیقات خود به نتایجی مشابه نتایج یانگ دست یافتند. به این ترتیب در این مدل‌ها می‌توان با جایگذاری آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی بر هم کنش اتمی نانوذره به جای مقادیر مربوط به توده آن، نمودار فازی تعادلی نانوذرات را به دست آورد [11]، [10].

همانطور که پیش از این اشاره شد تاکنون مدل‌های متنوعی برای پیش‌بینی نمودار فازی نانوذرات ارائه شده است. هدف از این پژوهش ارائه الگوریتمی نوین به منظور رسم نمودارهای فازی نانو در سیستم‌های باقاعده و بی قاعده است که با پیاده‌سازی آن در نرم‌افزار متلب بتوان نمودارهای فازی را در حالت توده و نانو با دقت قابل قبولی در حداقل زمان ممکن رسم کرده و تاثیر معادلات ارائه شده در این مدل‌ها را بر نمودار فازی نانوذرات مشاهده نمود.

مواد و روش تحقیق

همانطور که گفته شد هدف اصلی در این تحقیق علاوه بر بررسی تاثیر اندازه دانه بر نمودارهای فازی تعادلی، یافتن راه‌حلی است تا با حداقل هزینه و زمان بتوان نمودارهای تعادلی را در شرایطی به دور از آزمایشات پیچیده رسم کرد. در این راستا برنامه‌ای در محیط نرم‌افزاری متلب نوشته شده است.

نرم افزار متلب (MATLAB) برنامه‌ای کامپیوتری است که برای کسانی که با محاسبات عددی، و بویژه جبر خطی سر و کار دارند، تهیه شده است. کار کردن با ماتریس‌ها در متلب بسیار ساده است. در حقیقت تمام داده‌ها در آن به شکل یک ماتریس ذخیره می‌شوند.

در این مطالعه، به منظور ساده سازی محاسبات، ابتدا معادلات انرژی آزاد گیبس تمام فازهای موجود بر حسب دما و درصد اتمی در نظر گرفته شد. سپس در هر دما نمودار هر

نقاط بعدی روی منحنی یک خط متصل می‌شود. سپس هر خط رسم شده به ازای تمامی مقادیر محور طولی (درصد اتمی)، با تابع مینیمم مقایسه می‌شود. تنها در صورتی که خط عبوری به طور کامل در تمام بازه‌ها پایین تر از تابع مینیمم قرار گیرد، خط مورد نظر یک مماس خواهد بود (شکل ۲). بدین ترتیب پس از پیدا کردن خط مورد نظر، نقاطی از تابع مینیمم که خط مذکور بر آن‌ها مماس گردیده است، در یک ماتریس جمع‌آوری می‌گردد. در مرحله آخر نیز با رسم ماتریس نهایی (حاصل از نقاط مماس مشترک) نمودار فازی حاصل می‌شود.

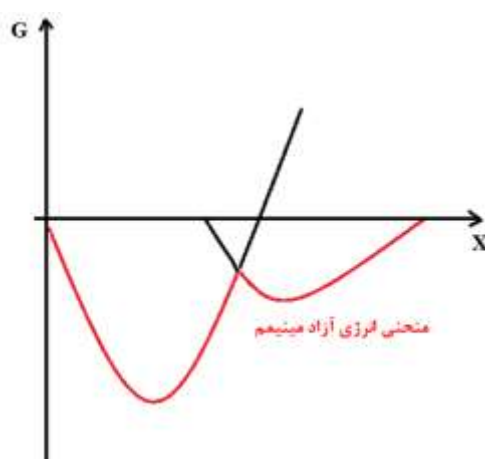
در شکل (۳) فلوچارت و مراحل ترسیم نمودار فازی نمایش داده شده است.

فاز، بر حسب درصدهای جزئی ترسیم گردید. بررسی‌ها نشان داد نمودارهای فازهای مختلف، در برخی درصدهای اتمی با یکدیگر هم پوشانی دارند. بنابراین با توجه به اینکه از لحاظ ترمودینامیکی، فاز با انرژی آزاد گیبس کمتر پایداری بیشتری دارد، در هر یک از این دماها، نمودار انرژی آزاد گیبس هر یک از فازهای موجود در تمامی درصدهای اتمی با یکدیگر مقایسه شد و فاز دارای حداقل انرژی به عنوان فاز پایدار در یک ماتریس تحت عنوان "ماتریس مینیمم" با ابعاد مشخص ذخیره گردید (جدول ۱ و شکل ۱). این عمل برای تمامی دماها تکرار شد و در نهایت تمام منحنی‌ها به یک منحنی مینیمم تبدیل گردید.

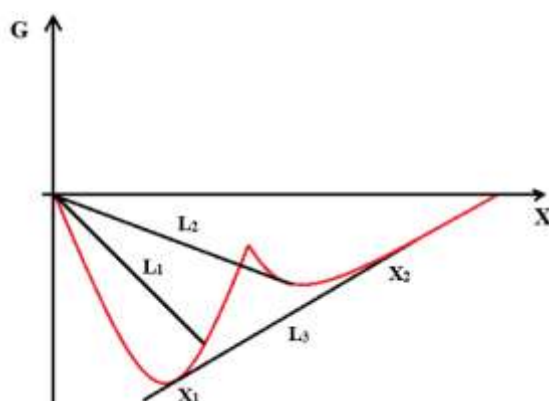
در ادامه هدف پیدا کردن خطوط مماس بر دو نقطه از یک منحنی است. بنابراین از یک نقطه از تابع مینیمم به تمام

جدول ۱ پیدا کردن ماتریس مینیمم انرژی آزاد در یک دمای مشخص و تمام ترکیبات

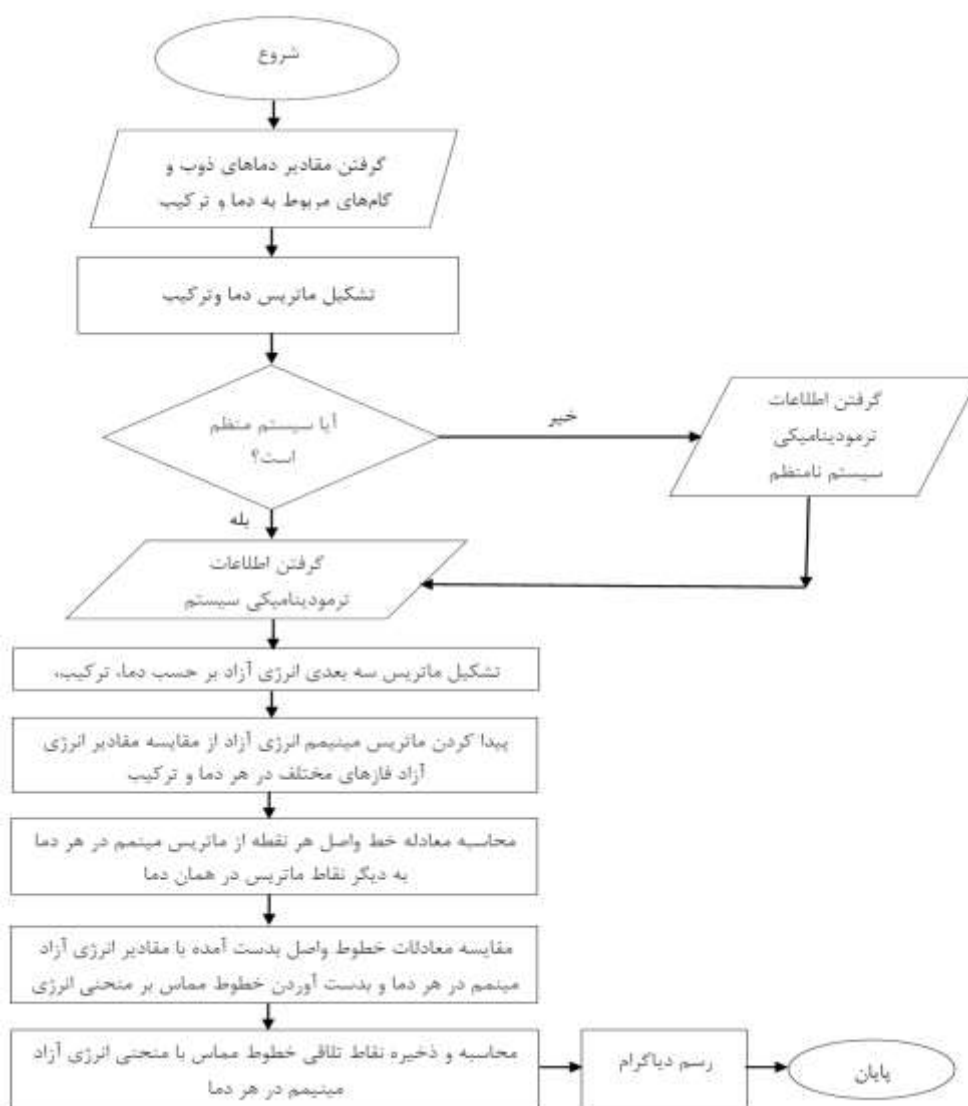
	X_s	X_s+X_{step}	...	X_f
G1	$G1(X_s)$	$G1(X_s+X_{step})$	...	$G1(X_f)$
⋮	⋮	⋮	...	⋮
GnL	GnL	$GnL(X_s+X_{step})$	...	$GnL(X_f)$
$GnL+1$	$GnL+1$	$GnL+1(X_s+X_{step})$	...	$GnL+1(X_f)$
⋮	⋮	⋮	...	⋮
$GnL+nS$	$GnL+nS$	$GnL+nS(X_s+X_{step})$	...	$GnL+nS(X_f)$
Gmin	Gmin	$Gmin(X_s+X_{step})$	...	$Gmin(X_f..)$



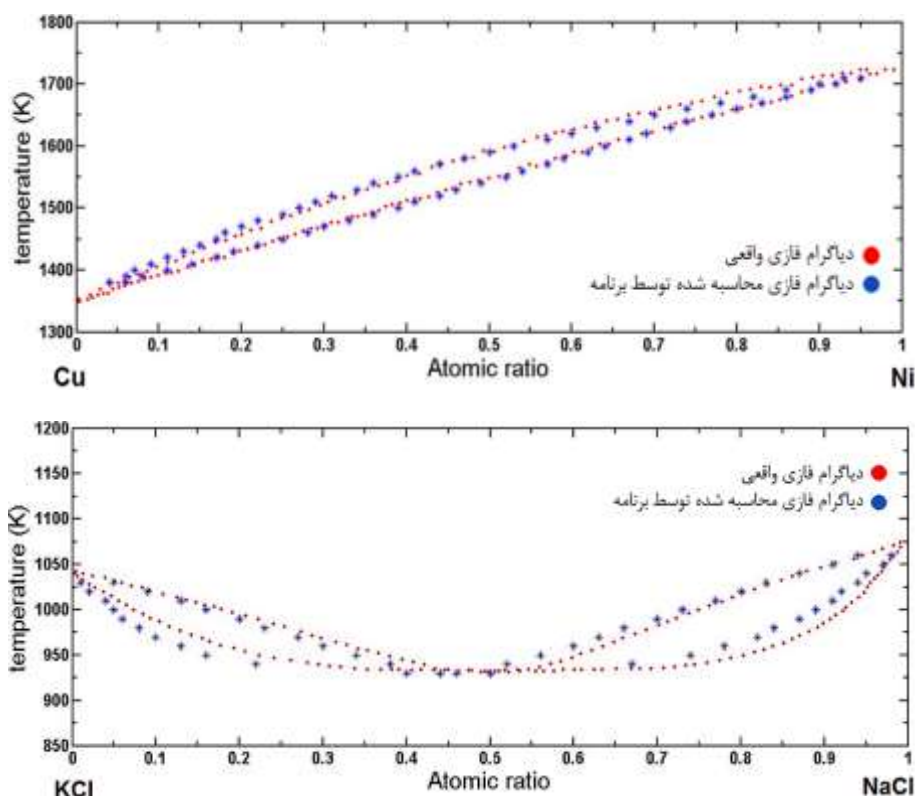
شکل ۱ پیدا کردن منحنی انرژی آزاد مینیمم در یک دمای معین و در تمام بازه ترکیب شیمیایی



شکل ۲ محاسبه خطوط واصل در یک دمای معین و مقایسه آن با منحنی انرژی آزاد مینیمم در همان دما (همانطور که در شکل پیداست تنها خط $L1$ در تمام بازه پایین‌تر از تابع مینیمم قرار دارد؛ بنابراین نقاط $X1$ و $X2$ از آن ذخیره می‌شود).



شکل ۳ فلوچارت و مراحل رسم نمودار فازی در متلب



شکل ۴ (الف) نمودار فازی سیستم Cu-Ni، (ب) نمودار فازی سیستم KCl-NaCl

در این بخش هدف، بررسی سه مدل پیش‌بینی نمودارهای فازی تعادلی نانوذرات، با اعمال فرضیات آنها در مقادیر ورودی نرم‌افزار می‌باشد. در مدل لیانگ فرضیاتی برای آنتالپی ذوب، دمای ذوب و همچنین انرژی برهم‌کنش اتمی مطابق معادلات زیر در نظر گرفته شده است.

$$T_m(D) = T_m(\infty) \exp \left[-\frac{2S_{vib}(\infty)}{3R} \frac{1}{D/D_0 - 1} \right] \quad (1)$$

$$H_m(D) = H_m(\infty) \left(\frac{1}{D/D_0 - 1} \right) \exp \left[-\frac{2S_{vib}(\infty)}{3R} \frac{1}{D/D_0 - 1} \right] \quad (2)$$

$$\Omega(D)/\Omega(\infty) = 1 - 2D/D_0 \quad \Omega_l = 0KJ \quad (3)$$

در این روابط $T_m(D)$ ، $T_m(\infty)$ و $H_m(D)$ ، $H_m(\infty)$ به ترتیب آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی برهم‌کنش توده ماده و نانوذره مربوط به آن می‌باشد. علاوه بر این R ثابت گازها، $S_{vib}(\infty)$ آنتروپی ارتعاشی، D شعاع نانوذره و D_0 نیز قطر بحرانی است که در آن تمامی اتم‌ها بر

نتایج و بحث

در این قسمت ابتدا تعدادی از نمودارهای فازی دوتایی توده به کمک نرم افزار رسم و بمنظور راستی آزمایشی نرم‌افزار با نمودار فازی واقعی آنها مقایسه شده است. در ادامه نیز، به کمک سه مدل ارائه شده در مقالات، نمودارهای فازی تعادلی نانو برای ذراتی با شعاع ۱۰ نانومتر ارائه و با حالت توده مقایسه شده است.

نتایج خروجی از نرم‌افزار در حالت توده

در شکل (۴-الف و ب)، نمودارهای فازی مربوط به دو سیستم Cu-Ni و KCl-NaCl به کمک نرم‌افزار ارائه شده در این مقاله رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمودارهای فازی که از خروجی نرم‌افزار بدست آمده تا حدود زیادی بر نمودار فازی واقعی این سیستم‌ها منطبق است.

بررسی تاثیر اندازه ذره بر نمودار فازی

جدول ۲ اطلاعات مورد استفاده جهت ترسیم شکل (۳) [10]

D(nm)		Ge	Si
∞	$T_m[K]$	1210.4	1685
	$H_m[Jmol^{-1}]$	36940	50550
	$\Omega^S[Jmol^{-1}]$	7666.74	
	$\Omega^L[Jmol^{-1}]$	7715.47	
	$h(nm)$	0.351	0.3338
	$S_{vib}[Jg - atom^{-1}K^{-1}]$	4.62	6.72
10	$T_m[K]$	1096.7	1472.2
	$H_m[Jmol^{-1}]$	24542.94	33135.53
	$\Omega^S[Jmol^{-1}]$	4437.51	
	$\Omega^L[Jmol^{-1}]$	4465.71	

در مدل هایمینگ (Haiming) ارتباط بین آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی برهم‌کنش اتمی نانوذره و توده ماده به صورت زیر تعریف شده است:

$$\frac{T_m(D)}{T_m(\infty)} \approx \frac{H_m(D)}{H_m(\infty)} \approx \left[1 - \frac{1}{12D/D_0 - 1}\right] \exp\left[\frac{-2S}{3R} \frac{1}{12D/D_0 - 1}\right] \quad (4)$$

$$\frac{\Omega(x,D)}{\Omega(\infty)} = \left[1 - \frac{1}{12D/D_0 - 1}\right] \exp\left[\frac{-2S}{3R} \frac{1}{12D/D_0(x) - 1}\right] \quad (5)$$

که در این رابطه S آنتروپی تبخیر می‌باشد [11]. مدل دیگری نیز توسط تاناکا ارائه شده است. در این مدل با فرض محلول باقاعده تاثیر ریز شدن ذرات بر نمودار جامد خالص به عنوان حالت مرجع انرژی گیس، برای یک سیستم آلیاژی با ذرات کوچک با شعاع r می‌توان انرژی گیس کل را برای فازهای مذاب و جامد به صورت زیر نوشت:

$$\Delta G^{Total,Liq} = \Delta G^{Bulk,Liq} + \Delta G^{Surface,Liq} \quad (6)$$

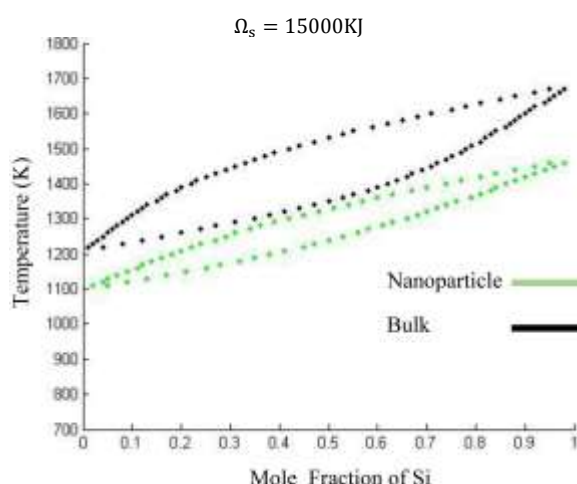
$$\Delta G^{Total,Sol} = \Delta G^{Bulk,Sol} + \Delta G^{Surface,Sol} \quad (7)$$

در روابط فوق، $\Delta G^{Bulk,Liq}$ و $\Delta G^{Bulk,Sol}$ انرژی‌های گیس توده فازهای مذاب و جامد بوده که در $r = \infty$ برابر با $\Delta G^{Total,Liq}$ و $\Delta G^{Total,Sol}$ خواهند بود.

تاثیر سطح بر انرژی گیس کل، $\Delta G^{Surface,Liq}$ و $\Delta G^{Surface,Sol}$ نیز بصورت روابط زیر فرض می‌شود:

سطح واقع می‌شوند و می‌توان از رابطه $D_0 = 2(3-d)h$ محاسبه می‌شود. به این ترتیب می‌توان با دادن مقادیر آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی برهم‌کنش اتمی مربوط به نانوذره به جای توده ماده به نرم افزار، نمودار فازي نانوذرات را به دست آورد. مقادیر ذکر شده برای نانوذره آلیاژی ژرمانیم-سیلیسیم با قطر ۱۰ نانومتر و حالت توده آن در جدول (۲) آورده شده است و نمودار فازي در هر دو حالت به کمک نرم‌افزار در شکل (۵) رسم شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش اندازه ذره تا محدوده نانو دمای ذوب کاهش می‌یابد، در نتیجه خطوط جامد و مذاب به طرف پایین حرکت می‌کنند. هر چه میزان کاهش قطر بیش‌تر باشد، جابجایی خط جامد و خط مذاب نیز بیش‌تر خواهد بود، علاوه بر این منطقه دو فازي کوچک‌تر شده است. با توجه به رابطه (۳)، با در نظر گرفتن دو برابر مقدار بحرانی برای قطر نانو ذره، مقدار Ω برابر صفر شده و محلول با قاعده به محلول ایده‌آل تبدیل می‌گردد. در این صورت منطقه دو فازي دیگر در نمودار فازي مشاهده نمی‌شود. از آنجایی که $H_m(D)$ و $\Omega(D)$ هر دو تابع اندازه ذره هستند، این مدل نسبت به سایر مدل‌ها کاهش بیش‌تری را در موقعیت خطوط جامد و مذاب و در اندازه منطقه دو فازي پیش‌بینی می‌کند [10].



شکل ۵ نمودار فازي سیستم Ge-Si در حالت توده و نانو (با قطر ۱۰ نانومتر) بر اساس مدل لیانگ

$$A_X = LN_0^{1/3} (V_X^L)^{2/3} \quad (۱۴)$$

در این رابطه N_0 عدد آووگادرو، X یکی از اجزای A یا B و $L = 1.091$ می باشد. $G_X^{E.P.Surf}(T, X_B^{Surf})$ و $G_X^{E.P.Bulk}(T, X_B^{Bulk})$ نیز انرژی های گیس اضافی مولار جزئی X در سطح و توده می باشند که به صورت تابعی از T و X_B^{Surf} یا X_B^{Bulk} در نظر گرفته می شوند. انرژی گیس اضافی مولار جزئی توده مستقیماً با استفاده از روابط زیر به دست می آید:

$$G_A^{E.P.Bulk}(T, X_B^{Bulk}) = G^{Excess.P} - X_B \frac{\partial G^{Excess.P}}{\partial X_B} \quad (۱۵)$$

$$G_B^{E.P.Bulk}(T, X_B^{Bulk}) = G^{Excess.P} - (1 - X_B) \frac{\partial G^{Excess.P}}{\partial X_B} \quad (۱۶)$$

انرژی گیس اضافی مولار جزئی سطح نیز به صورت رابطه زیر به دست می آید:

$$G_X^{E.P.Surf}(T, X_B^{Surf}) = \beta^{MIX.P} \cdot G_X^{E.P.Bulk}(T, X_B^{Surf}) \quad (۱۷)$$

که برای آلیاژهای فلزی مذاب $\beta^{MIX} = 0.83$ و برای آلیاژهای جامد $\beta^{MIX} = 0.75$ می باشد. به این ترتیب روابط (۱۲) و (۱۳)، معادلاتی خواهند بود که با حل آنها می توان مقدار σ^L را بدست آورد.

در نهایت با جایگذاری پارامترهای فوق در معادلات (۸) و (۹) می توان مقادیر انرژی آزاد سطح آلیاژهای جامد و مذاب را بدست آورد. با اضافه کردن این مقادیر به انرژی آزاد توده ماده (معادلات ۶ و ۷)، انرژی آزاد کل محاسبه و در رسم نمودارهای نانو استفاده می گردد [8].

در این مطالعه به منظور ساده کردن روابط فرضیات زیر در محاسبات اعمال شده است:

کسر مولی عناصر تشکیل دهنده آلیاژ در سطح و توده یکسان فرض شده است.
از وابستگی دمایی حجم مولی مذاب و جامد خالص صرف نظر شده است.
کشش سطحی مذاب و جامد خالص مستقل از دما و به ترتیب برابر با $\sigma_{X,m}^L$ و $1.25\sigma_{X,m}^L$ در نظر گرفته شده است.

$$\Delta G^{Surface.Liq} = \frac{2\sigma^{Liq}V^{Liq}}{r} - \frac{2(X_A\sigma_A^{Sol}V_A^{Sol} + X_B\sigma_B^{Sol}V_B^{Sol})}{r} \quad (۸)$$

$$\Delta G^{Surface.Sol} = \frac{2\sigma^{Sol}V^{Sol}}{r} - \frac{2(X_A\sigma_A^{Sol}V_A^{Sol} + X_B\sigma_B^{Sol}V_B^{Sol})}{r} \quad (۹)$$

در این روابط r شعاع ذره، σ^{Liq} و σ^{Sol} کشش های سطحی آلیاژهای مذاب و جامد، V^{Liq} و V^{Sol} حجم های مولی آلیاژهای مذاب و جامد هستند. همچنین σ_A^{Sol} و σ_B^{Sol} کشش های سطحی جامدهای خالص A و B و V_A^{Sol} و V_B^{Sol} نیز حجم های مولی آنها بوده که مقادیر آنها در مراجع موجود است.

حجم های مولی آلیاژهای مذاب و جامد، V^{Liq} و V^{Sol} به صورت روابط زیر فرض می شوند:

$$V^{Liq} = X_A V_A^{Liq} + X_B V_B^{Liq} \quad (۱۰)$$

$$V^{Sol} = X_A V_A^{Sol} + X_B V_B^{Sol} \quad (۱۱)$$

کشش سطحی آلیاژهای مذاب و جامد، $P=liq$ or $(J.A.V. Butler)$ بصورت زیر قابل محاسبه می باشد.

$$\sigma^P = \sigma_A^L + \frac{RT}{A_A} \ln \left(\frac{X_A^{Surf}}{X_A^{Bulk}} \right) + \frac{1}{A_A} G_A^{E.P.Surf}(T, X_B^{Surf}) - \frac{1}{A_A} G_A^{E.P.Bulk}(T, X_B^{Bulk}) \quad (۱۲)$$

$$\sigma^P = \sigma_B^L + \frac{RT}{A_B} \ln \left(\frac{X_B^{Surf}}{X_B^{Bulk}} \right) + \frac{1}{A_B} G_B^{E.P.Surf}(T, X_B^{Surf}) - \frac{1}{A_B} G_B^{E.P.Bulk}(T, X_B^{Bulk}) \quad (۱۳)$$

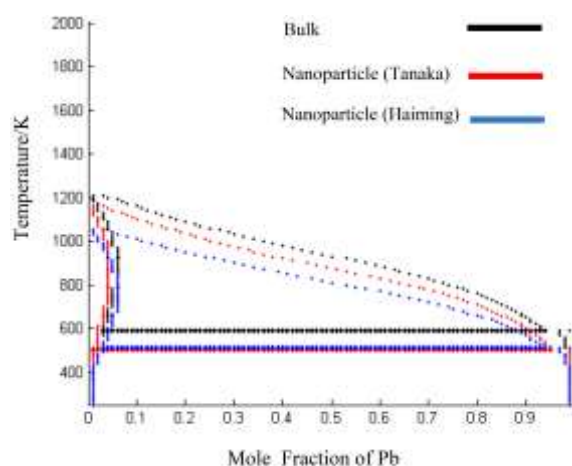
در این روابط σ_A^L و σ_B^L کشش سطحی اجزای مذاب خالص، و X_B^{Surf} و X_B^{Bulk} کسر مولی عنصر B به ترتیب در سطح و توده می باشد که در این تحقیق برای محاسبه نمودار فازي یکسان فرض شده اند. A_X نیز سطح مولی جز خالص X می باشد که طبق رابطه زیر از حجم مولی مذاب X ، V_X^L بدست می آید:

سیستم‌های با قاعده و بی‌قاعده وجود دارد. اساس این الگوریتم پیدا کردن تابع انرژی آزاد مینیمم در هر دما بر حسب ترکیب شیمیایی و همچنین یافتن خطی مماس بر آن است که در تمام بازه پایین‌تر از منحنی انرژی آزاد مینیمم قرار گرفته باشد. به این ترتیب نقاط تقاطع این خط با منحنی انرژی آزاد مینیمم محاسبه و در ماتریسی ذخیره می‌شود. با رسم این ماتریس در تمام دماها و در طول بازه ترکیب شیمیایی می‌توان به نمودار فازي سیستم مورد نظر دست یافت.

در ادامه با در نظر گرفتن معادلات متاثر از بخش نانو که از مدل‌های لیانگ، هایمینگ و تاناکا اقتباس شده و اعمال آنها در مقادیر ورودی نرم‌افزار، نمودارهای فازي نانو مربوط به سیستم‌های دوتایی Ge-Si و Ag-Pb رسم شد. نتایج نشان می‌دهد نمودارهای رسم شده بر اساس الگوریتم مورد استفاده در این تحقیق مطابقت خوبی با آنچه در مقالات این سه محقق ارائه شده، دارد.

بعلاوه نتایج تایید می‌کند با دریافت مقادیر کوچکتر اندازه ذرات در ورودی این الگوریتم، میزان افت خط جامد و خط مذاب نیز بیش‌تر خواهد بود. بعبارتی خطوط جامد و مذاب در حالت نانو نسبت به حالت توده به سمت پایین حرکت می‌کند. زیرا بنابر اصول هندسی حاکم، کاهش اندازه ذره تا محدوده نانو، سبب افزایش نسبت سطح به حجم شده و تاثیرگذاری انرژی سطحی موجب کاهش نقطه ذوب می‌گردد. علاوه بر این با کاهش اندازه ذره در مقادیر ورودی نرم افزار در نمودارهای دوتایی ساده ملاحظه شد، محدوده دوفازی کوچک‌تر شده و مناطق محلول جامد نیز گسترش می‌یابد

در ادامه دو مدل هایمینگ و تاناکا بر روی سیستم دوتایی Ag-Pb اعمال شده و نمودار فازي این سیستم برای نانوذره‌ای به قطر ۱۰ نانومتر و همچنین حالت توده آن رسم شده است (شکل ۶).



شکل ۶ نمودار فازي سیستم Ag-Pb در حالت توده و نانو (با قطر ۱۰ نانومتر) بر اساس مدل هایمینگ و تاناکا

با توجه به شکل (۶)، با کاهش اندازه ذره به سبب تاثیر فاکتور سطح، نقاط ذوب کاهش یافته و خطوط جامد و مذاب به سمت پایین حرکت می‌کنند. علاوه بر این با نانومتری شدن اندازه ذره، ناحیه دوفازی با گسترش منطقه محلول جامد، محدودتر می‌شود. البته در مدل تاناکا این مطلب مشاهده نمی‌شود و این ممکن است به دلیل فرضیاتی باشد که برای ساده کردن روابط این مدل در این مطالعه در نظر گرفته شده است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، الگوریتمی ارائه شد که با پیاده‌سازی آن در محیط نرم‌افزاری متلب، امکان رسم نمودارهای فازي برای

مراجع

1. Satyavani T., Kiran B., Kumar et al., "Effect of particle size on DC conductivity, activation energy and diffusion coefficient of lithium iron phosphate in Li-ion cells", *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Vol. 19, No. 1, pp. 40-44, (2016).

2. Bhatt P., Pratap A., Jha P., "Size and dimension dependent diffusion coefficients of SnO₂ nanoparticles", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1536, No. 1, pp. 237-238, (2013).
3. Zhang S., "Size-Dependent Diffusion Coefficient in Nanocrystalline Materials", *Advanced Materials Research*, Vol. 391, pp. 418-421, (2012).
4. Zeng H., Wu Y., Zhang et al., "Grain size-dependent electrical resistivity of bulk nanocrystalline Gd metals", *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 23, No. 1, pp. 18-22, (2013).
5. Mirjalili M., Vahdati-Khaki J., "Prediction of nanoparticles' size-dependent melting temperature using mean coordination number concept", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, No. 8, pp. 2116-2123, (2008).
6. Chen C. L., Lee J-G., Arakawa K., Mori H., "Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag-Pb system", *Applied Physics Letters*, Vol. 98, No. 8, pp. 83-108, (2011).
7. Garzel G., Janczak-Rusch J., Zabdyr L., "Reassessment of the Ag-Cu phase diagram for nanosystems including particle size and shape effect", *Calphad*, Vol. 36, pp. 52-56, (2012).
8. Tanaka T., "Prediction of phase diagrams in nano-sized binary alloys", *Materials Science Forum*, Vol. 653, pp. 55-75, (2010).
9. Zhao N., He Y Q., Yang C C., "A new approach to construct bulk and size-dependent continuous binary solution phase diagrams of alloys", *RSC Advances*, Vol. 5, No. 117, pp. 96323-96327, (2015).
10. Liang L H., Liu D., Jiang Q., "Size-dependent continuous binary solution phase diagram", *Nanotechnology*, Vol. 14, No. 4, pp. 438, (2003).
11. Lu H., Meng X., "Nanophase diagram of binary eutectic Au-Ge nanoalloys for vapor-liquid-solid semiconductor nanowires growth", *Scientific reports*, Vol. 5, pp. 1-7, (2015).

بررسی تاثیر اضافه شدن تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) بر ساختار میکروسکوپی و خواص لومینسانس نانو ذرات مواد

فسفری $Y_2O_3: Tb^{3+}$

مقاله علمی - پژوهشی

سید مهدی رفیعیانی^(۱)

چکیده

در این پژوهش ابتدا نانو پودر $Y_2O_3: Tb^{3+}$ با اندازه تقریبی ذرات ۸۰ نانومتر به روش سل-ژل فراوری گردید. سپس از طریق اضافه نمودن تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به مواد اولیه مورد نظر، ترکیبات دوپ شده YSO در حضور مقادیر مختلفی از فاز SiO_2 تولید و ساختار کریستالی و میکروسکوپی و همچنین خواص لومینسانس مواد تولید شده مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور مطالعه فازهای تشکیل شده و همچنین اندازه ذرات و مورفولوژی ساختارهای سنتز شده $Y_2O_3: Tb^{3+}$ و ترکیبات $YSO: Tb^{3+}$ ، به ترتیب آنالیزگر پراش با اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد استفاده قرار گرفتند. در این تحقیق بصورت جالبی دیده شد که افزودن سیلیکا باعث رشد چشمگیری در اندازه دانه ها می گردد و این اندازه به حدود ۴۰۰-۳۰۰ نانومتر می رسد. ضمناً با به خدمت گیری یک آنالیزگر خواص فتو لومینسانس، خواص نوری این مواد مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت مشخص شد که در حالتیکه مقدار فاز SiO_2 مصرفی به اندازه استوکیومتری لازم جهت تشکیل Y_2SiO_5 باشد بالاترین شدت انتشار حاصل شده و مقادیر بیشتری از SiO_2 به کاهش این شدت منجر می گردد.

واژه های کلیدی سل-ژل، خواص نوری، لومینسانس، نانو، مواد فسفری.

Study of Addition of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) on Microstructure and Luminescence Properties of Nanoparticles of $Y_2O_3: Tb^{3+}$ Phosphor Materials

S. M. Rafiaei

Abstract

In this investigation, firstly $Y_2O_3: Tb^{3+}$ nano-powders with the approximate size of 80 nm was synthesized via sol-gel approach. Then, with the addition of Tetraethyl orthosilicate (TEOS) to the considered raw materials, the doped YSO compounds were produced in the presence of different amounts of SiO_2 and crystallographic and microscopic structure and also the luminescence properties of the produced materials were evaluated. To study the formed phases and also particle size and morphology of $Y_2O_3: Tb^{3+}$ and $YSO: Tb^{3+}$ synthesized structures, X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM) were used. In this research, interestingly it was seen that the addition of silica results in the severe grain growth and this size reaches to 300-400 nm. In addition, with the employment of photoluminescence analyzer, the optical properties of these materials were studied. Finally, it was determined that in a case that the quantity of consumed SiO_2 phase is equal to the stoichiometric values required for the formation of Y_2SiO_5 , the highest emission intensity is achieved and the higher amounts of SiO_2 leads to the reduction of intensity.

Key words Sol-Gel, Optical Properties, Luminescence, Nano, Phosphor Materials.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۳/۲۵ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۴/۱۷ می باشد.

Email: rafiaei@gut.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گلپایگان، اصفهان.

DOI: 10.22067/ma.v31i1.73528

مقدمه

در سالهای اخیر فسفرها با خواص بسیار متنوع و مطلوبی که از خود نشان داده اند کاربردهای بسیار وسیعی در صنایع مختلف پیدا نموده اند [4-1]. از جمله این کاربردها می توان به قطعات الکترونیکی، لیزرهای حالت جامد، ال ای دی ها، سلولهای خورشیدی، حسگرهای نوری و نمایشگرها اشاره نمود. خواص لومینسانس این فسفرها معمولاً از طریق دوپ کردن عناصر نادر خاکی و یا لانتانیدها تامین می گردد. از جمله این عناصر می توان به یوروپیم، سریم، گادالانیم و دیسپرسیم اشاره نمود که این عناصر در لایه آخر تراز الکترونی خود دارای اربیتال های می باشند. بطور کلی Y_2O_3 به عنوان یک ماده اکسیدی میزبان در تولید مواد فسفری شناخته شده است که می تواند عناصر مختلفی از لانتانیدها را در خود جای داده و دارای کاربردهای متعددی در زمینه های صفحات نمایش با وضوح و کارایی بالا، تقویت سلولهای خورشیدی، دیودها، حسگرهای نوری، لیزر و همچنین مواد زیست سازگار باشد [11-5]. در واقع این ماده اکسیدی که دارای شبکه کریستالی مکعبی است خواص نوری جالبی از خود نشان می دهد و به همین واسطه به شدت مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. مروری بر منابع نشان می دهد که اکسید ایتیریم توسط روش های متنوعی مانند سنتز احتراقی، هایدروترمال، سل-ژل، حالت جامد و الکتروریسی قابل تولید می باشد [20-12]. در بین تکنیک های مذکور، روش سل-ژل دارای اهمیت ویژه ای است زیرا با امکانات نسبتاً ساده ای به آسانی قابل اجرا می باشد. به بیان دیگر برای فرآوری مواد فسفری از این تکنیک، نیازی به استفاده از دماهای بالا و همچنین تجهیزات گران قیمت نیست و لذا این روش به لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به صرفه و مناسب می باشد. همانطور که قبلاً نیز به آن اشاره شد عناصر نادر خاکی متعددی به عنوان ناخالصی و عامل ایجاد خواص لومینسانس می توانند به ایتیریا اضافه شوند. نکته قابل توجه آنست که این عناصر معمولاً دارای قیمت بسیار بالایی هستند و اگرچه میزان مصرف آنها کم است ولی نقش مهمی در افزایش قیمت تمام شده این مواد ایفا می نمایند. یکی از راهکارهای کاهش قیمت این مواد فسفری استفاده از اضافه شونده هایی ارزان

قیمت است که از جمله این مواد میتوان به اکسید سیلیسیم اشاره نمود. با توجه به این واقعیت که عنصر سیلیسیم دارای فراوانی بسیار بالایی در پوسته کره زمین است اکسید آن دارای قیمت بسیار پایینی می باشد. از طرف دیگر باید بدانیم که مطابق با تحقیقات انجام شده، SiO_2 خنثی بوده و باعث بروز اختلالی در خواص نوری مواد فسفری نمی گردد [21]. مطابق با نتایج حاصل از پژوهش هایی که قبلاً در این زمینه انجام شده است، افزودن سیلیکا به مواد لومینسانس علاوه بر کاهش هزینه تمام شده این مواد، منجر به تقویت رفتار تحریک و انتشار آنها می گردد [22].

بر اساس این مقدمه، در این پژوهش ابتدا $Y_2O_3: Eu^{+3}$ به عنوان ماده مرجع با استفاده از روش سنتز سل-ژل فرآوری گردید. سپس از طریق اضافه نمودن TEOS به مواد اولیه مورد نظر، ترکیبات YSO در حضور مقادیر مختلفی از سیلیکا تولید و در نهایت فازهای کریستالی، ساختار میکروسکوپی و خواص فتولومینسانس این مواد مورد مطالعه و واکاوی قرار گرفت. برای این منظور مشخصه یاب طیف های پراش (توسط اشعه ایکس)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین آنالیزگر خواص لومینسانس به خدمت گرفته شدند.

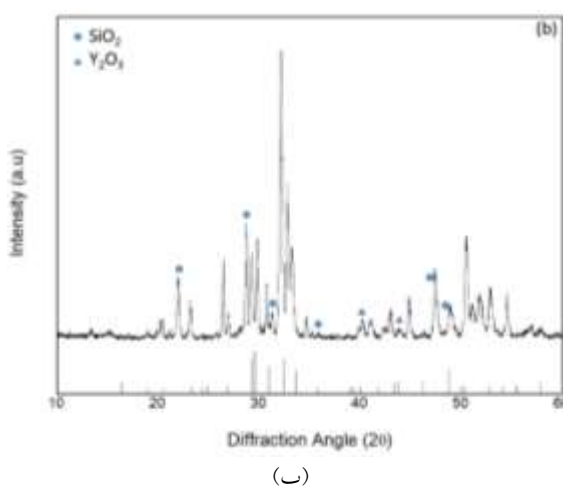
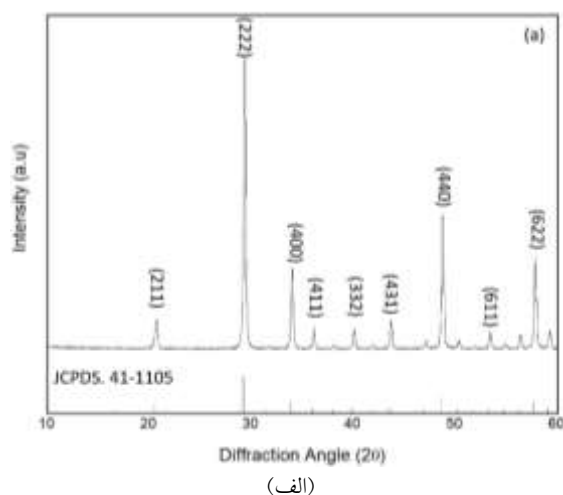
مراحل آزمایشگاهی

سنتز نانو مواد

برای تولید نانو پودر $Y_2O_3: Tb^{+3}$ روش سل-ژل در مورد استفاده قرار گرفت. مواد اولیه شامل $Y(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ ، $Tb(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ و TEOS ($SiC_8H_{20}O_4$) می باشند که این مواد با بالاترین درجه خلوص ممکن از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری و بدون هرگونه تغییری مورد استفاده قرار گرفتند. برای این منظور محلولی متشکل از $Y(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ ، $Tb(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ در مقادیر بسیار اندکی آب مقطر حل شده و سپس با اضافه نمودن اسید نیتریک در شرایطی که محلول تحت اغتشاش قرار داشت، pH محلول به حدود ۱ کاهش پیدا نمود. پس از آن مقادیر محاسبه شده ای از TEOS به همراه اتانول به محلول متلاطم اضافه گردید تا محلولی شفاف که سل نامیده می شود به دست

نتایج و بحث

نتایج XRD. شکل (۱) طیف‌های XRD مربوط به نمونه های A و D را نشان می‌دهد. مطابق با شکل (۱-الف) واضح است که در شرایطی که از ماده TEOS در تولید مواد فسفری استفاده نشود پیک‌های موجود به‌خوبی از الگوی تفرق JCPDS با شماره ۴۱-۱۱۰۵ که متعلق به Y_2O_3 می‌باشد تبعیت می‌نماید. در این تصویر صفحات اصلی تفرق نشان داده شده‌اند که شامل صفحات (۲۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۱۱)، (۳۳۲)، (۴۳۱)، (۴۴۰)، (۶۱۱) و (۶۲۲) هستند. اما شکل (۱-ب) نشان می‌دهد که به‌تدریج با افزودن مقادیر مشخصی از سیلیکا، الگوی تفرق کاملاً تغییر می‌کند.



شکل ۱ نمودارهای XRD مربوط به نمونه های الف) A و ب) D پس از حرارت دادن در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد

آمد. محلول حاصل در دمای اتاق نگهداری شد تا ژل مورد نظر تولید گردد. واضح است برای تولید $Y_2O_3:Tb^{3+}$ مراحل فوق بدون استفاده از TEOS انجام گردید. سپس محصول حاصل در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در یک آون به مدت ۳ روز حرارت داده شد تا کاملاً خشک گردد. در نهایت نیز به‌منظور حذف مواد آلی باقیمانده و همچنین رسیدن به ساختار کریستالی مناسب، محصولات به دست آمده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد. در جدول (۱) ترکیبات $Y_2O_3:Tb^{3+}$ و $YSO:Tb^{3+}$ فرآوری شده با کدهای A-F نشان داده شده‌اند.

جدول ۱ کد و ترکیب مواد سنتز شده

کد	ترکیب	R
A	$Y_2O_3:Tb^{3+}$	0
B	$Y_2O_3:Tb^{3+}/SiO_2$	0.25
C	$Y_2O_3:Tb^{3+}/SiO_2$	0.5
D	$Y_2O_3:Tb^{3+}/SiO_2$	1
E	$Y_2O_3:Tb^{3+}/SiO_2$	2
F	$Y_2O_3:Tb^{3+}/SiO_2$	4

در جدول فوق پارامتر R نشان دهنده نسبت میزان SiO_2 مصرفی به اندازه استوکیومتری لازم این ماده برای تشکیل ترکیب Y_2SiO_5 می‌باشد.

آنالیز مواد

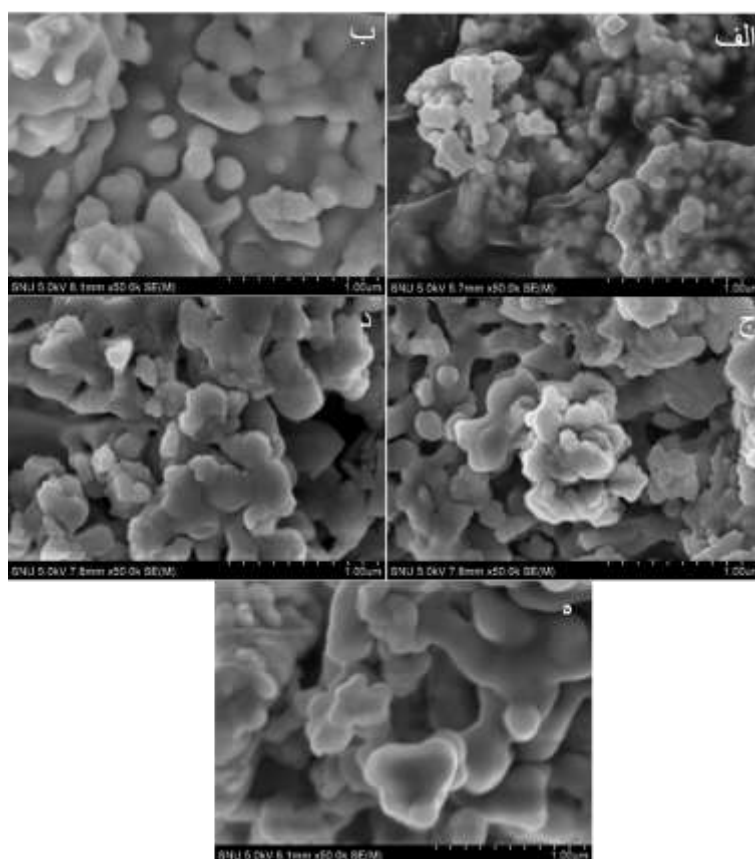
ساختار مواد تولید شده توسط مشخصه‌یاب پراش اشعه ایکس (XRD Rigaku D/Max-3C) و با طول موج nm $\lambda = 0.154$ با آند دوار و منبع تابش مسی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با به‌خدمت گرفتن میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, ZEISS SUPRA 55VP, Germany) مورفولوژی ساختارهای حاصل مطالعه شد. در نهایت نیز طیف تحریک و انتشار مواد فسفری حاصل با استفاده از یک آنالیزگر فتولومینه‌سانس (PL Horiba Jobin Yvon, Japan) حاصل گردید.

را نشان می‌دهد. واضح است که ماده A که فاقد اکسید سیلیسیم می‌باشد دارای اندازه تقریبی ذرات ۸۰ نانومتر است. بصورت جالبی مشاهده می‌گردد که اندازه این ذرات به تدریج با افزایش میزان اکسید سیلیسیم افزایش یافته است. در نهایت دیده می‌شود که در نمونه های E و F اندازه ذرات رشد چشمگیری یافته و به حدود ۴۰۰-۳۰۰ نانومتر رسیده‌اند. نگاهی اجمالی به این تصاویر نشان می‌دهد که نوعی بهم چسبیدن ذرات و آگلومراسیون بین ذرات سنتز شده اتفاق افتاده است. در حقیقت اضافه شدن TEOS ضمن تولید ترکیبات YSO باعث نوعی جوش خوردن ذرات مواد فسفوری $Y_2O_3:Tb^{+3}$ شده است. همچنین دیده می‌شود که با افزودن TEOS سطح ذرات فرآوری شده هموارتر، مسطح‌تر و عاری از پستی و بلندی‌های میکروسکوپی شده است که این امر بر تقویت خواص نوری مواد فسفوری مؤثر است [23].

نکته قابل توجه آنست که ماده حاصل تطابق کاملی با الگوی تفرق JCPDS با شماره ۲۱-۱۴۵۶ (که متعلق به Y_2SiO_5 است) ندارد. در واقع با توجه به الگوی پیک‌های تفرق شماره کارت ۳۹-۱۴۲۵ که متعلق به SiO_2 می‌باشد این واقعیت روشن می‌شود که پیک‌هایی که در زوایای 2θ ۲۱/۹۸، ۲۸/۴۴، ۳۱/۴۶، ۳۶/۰۸، ۴۷/۰۶ و ۴۸/۶۱ دیده می‌شوند نشان دهنده حضور سیلیکا در ترکیب فرآوری شده می‌باشند. ضمناً همانطور که در این شکل به تصویر کشیده شده است، پیک‌هایی نیز متعلق به ماده اکسیدی Y_2O_3 می‌باشد. لذا در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که ماده فرآوری شده ترکیبی از SiO_2 و Y_2SiO_5 ، Y_2O_3 می‌باشد.

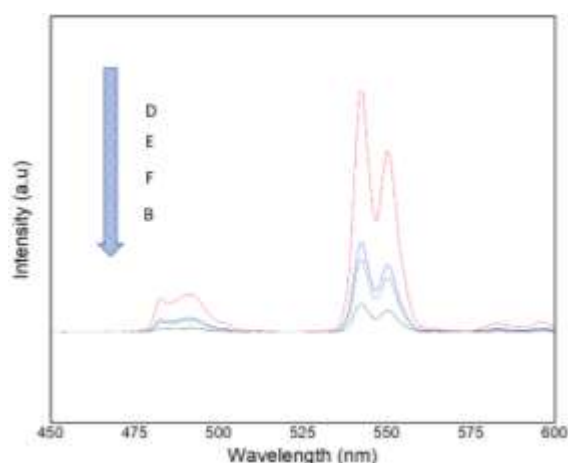
مشاهدات میکروسکوپی

شکل (۲) تصویر حاصل از مطالعه میکروسکوپی مواد سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی



شکل ۲ تصاویر FESEM مربوط مواد فسفوری مختلف (الف) A (ب) B (ج) C (د) D (ه) E

موج تحریک یاد شده (۲۵۰ نانومتر) قرار گرفتند در نظر گرفته شد. مقایسه این نمودارها نشان می‌دهد که بیشترین شدت انتشار مربوط به ترکیب D می‌باشد. در واقع زمانی که نسبت SiO_2 مصرفی به میزان استوکیومتری آن برای تشکیل Y_2SiO_5 برابر ۱ باشد بالاترین میزان انتشار حاصل می‌گردد. این تقویت رفتار انتشار به دلیل افزایش اندازه ذرات و همچنین هموار شدن سطح ذرات می‌باشد [23].



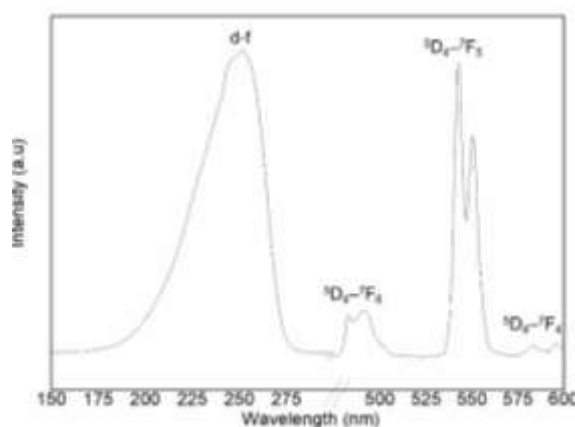
شکل ۴: نمودار انتشار طیف مربوط به مواد $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{+3}/\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{+3}$ که در حضور مقادیر مختلفی از TEOS فرآوری شده اند (زمانیکه طول موج تحریک برابر ۲۵۰ نانومتر باشد)

پس از آن با افزایش میزان SiO_2 شدت انتشار این مواد کاهش می‌یابد (نمونه‌های E و F) که این رفتار با حضور ناخالصی‌های سیلیکایی در مجاورت Y_2SiO_5 قابل توجیه می‌باشد. ذکر این نکته لازم است که کاهش شدت انتشار یاد شده به این مفهوم است که اثر مخرب ناشی از ناخالصی‌ها بر اثرات مثبتی که رشد و هموار شدن ذرات بر شدت انتشار مواد فسفری داشته‌اند غالب می‌باشد. در نهایت نیز مشاهده می‌گردد که کمترین شدت انتشار مربوط به نمونه B می‌باشد. این نتیجه نشان می‌دهد که حضور ناخالصی‌های سیلیکایی منجر به کاهش چشمگیر شدت انتشار می‌گردد. به بیان دیگر با توجه به جدول (۱) واضح است که در نمونه B میزان سیلیکای مصرفی برای تشکیل ترکیبات YSO کافی نمی‌باشد و لذا سیلیکای اضافه شده به شکل ناخالصی وجود خواهد

خواص لومینسانس

نمودار کلی طیف‌های تحریک و انتشار ماده $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{+3}$ در شکل (۳) نشان داده است. دیده می‌شود که در محدوده طول موج ۱۷۵ تا ۲۸۰ نانومتر پیک قدرتمند و عریضی وجود دارد که مربوط به رفتار تحریک این ماده است. این پیک که حداکثر شدت آن در طول موج ۲۵۰ نانومتر رخ داده، ناشی از d-f است. قسمت راست این نمودار نشان می‌دهد که در شرایطی که این ماده تحت طول موج ۲۵۰ نانومتر تحریک شود، انتشاری در محدوده ۴۵۰ تا ۶۰۰ نانومتر از خود بروز می‌دهد که پیکهای این ناحیه متعلق به $^5\text{D}_4-^7\text{F}_j (j=6,5,4)$ می‌باشند. بررسی تغییرات شدت انتشار بر حسب طول موج در این مواد نشان می‌دهد که قوی‌ترین پیک انتشار در طول موج تقریبی ۵۴۱/۵ نانومتر رخ می‌دهد و متعلق به انتقال دو قطبی $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ است [24].

بعلاوه، پیکهای نسبتاً ضعیف‌تری نیز در ۴۸۱، ۴۹۰، ۵۸۰ و ۵۹۵ نانومتر دیده می‌شوند که مربوط به سایر دو قطبی‌ها یعنی $^5\text{D}_4-^7\text{F}_6$ و $^5\text{D}_4-^7\text{F}_4$ می‌باشند و در مقایسه با $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ از اهمیت کمتری برخوردار هستند.



شکل ۳: نمودار کلی طیف‌های تحریک و انتشار مواد $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{+3}$

در شکل (۴) نمودار انتشار طیف مربوط به مواد $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{+3}/\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{+3}$ که در حضور مقادیر مختلفی از TEOS فرآوری شده‌اند نشان داده شده است. برای بررسی رفتار لومینسانس، نمودار انتشار زمانیکه این مواد تحت طول

داشت.

بالاترین و پایین ترین مقادیر شدت انتشار مواد YSO در ترکیبات D و B یعنی زمانی که نسبت میزان SiO_2 مصرفی به اندازه استوکیومتری لازم این ماده برای تشکیل ترکیب Y_2SiO_5 به ترتیب برابر ۱ و ۰/۲۵ باشد رخ می دهد.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{+3}$ به روش سل-ژل فرآوری گردید. سپس با اضافه نمودن TEOS به مواد اولیه مورد نظر، ترکیبات $\text{YSO} / \text{Y}_2\text{O}_3$ تولید گردید. در این پژوهش بصورت جالبی دیده شد که افزودن مقادیر مختلفی از سیلیکا باعث رشد چشمگیری در اندازه دانه ها از حدود ۸۰ به ۴۰۰ نانومتر می گردد. در نهایت نیز نشان داده شد که

تقدیر و تشکر

از حمایت های بسیار زیاد سرکار خانم شهزاد ملک پور کوپائی مراتب قدردانی بعمل می آید.

مراجع

1. Zhang X., Fu Y., Zhao Z., Yang J., Li N., Zhang M., "Statistical design for the optimization of the red to orange ratio in $\text{YBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ phosphors", *Journal of Luminescence*, Vol. 194, pp.311-315 (2018).
2. Yano K., Takeshita S., Iso Y., Isobe T., "Combinatorial optimization of the atomic compositions for green-emitting $\text{YBO}_3: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ and red-emitting $\text{YBO}_3: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors using a microplate reader", *RSC. Adv.* Vol. 7, pp. 17586-17592 (2017).
3. Rafiaei S.M., Kim A., Shokouhimehr M., "Enhanced luminescence Properties of Combustion Synthesized $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Gd}$ Nanostructure", *Current Nanoscience*, Vol. 12, pp. 244-249 (2016).
4. Shokouhimehr M., Rafiaei S.M., "Combustion synthesized $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ phosphors: effect of fuels on nanostructure and luminescence properties", *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 11469-11473 (2017).
5. Dai Q.L., Foley M.E., Breshike C.J., Lita A., Strouse G.F., "Ligand-passivated $\text{Eu}: \text{Y}_2\text{O}_3$ Nanocrystals as a Phosphor for White Light Emitting Diodes", *Journal of American Chemistry Society*, Vol.133, pp. 15475-15486 (2011).
6. Qin X.P., Zhou G.H., Yang H., Yang Y., Zhang J., Wang S.W., "Synthesis and upconversion luminescence of monodispersed, submicron-sized $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_2\text{O}_3$ spherical phosphors", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 493, pp. 672-677 (2010).
7. Singh, V., Rai, V. K., Ledoux-Rak, I., Watanabe, S., Gundu, Rao, T. K., Chubaci, J., Badie, L., Pelle, F., Ivanova, S., "NIR to visible up-conversion, infrared luminescence, thermoluminescence and defect centres in $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}$ phosphor", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 42, pp. 065104-065112 (2009).
8. Vetrone F., Boyer J.C., Capobianco J.A., Speghini A., Bettinelli M., "A spectroscopic investigation of trivalent lanthanide doped Y_2O_3 nanocrystals", *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 75-81 (2004).
9. Som S., Sharma S.K., " $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 45, pp. 415102-415112 (2012).

10. Atabaev T.S., Hwang Y.H., Kim H.K., "Color-tunable properties of Eu^{3+} - and Dy^{3+} -codoped Y_2O_3 phosphor particles", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 7, pp. 556-562 (2012).
11. Sukul P.P., Mahata M.K., Kumar K., "NIR optimized dual mode photoluminescence in Nd doped Y_2O_3 Ceramicphosphor", *Journal of Luminescence*, Vol. 185, pp. 92-98 (2017).
12. Gao L., Wang G., Zhu H., Zhou W., Ou G., "Hydrothermal synthesis of Y_2O_3 coated $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanotubes for enhanced photoluminescence properties". *Materials Research Bulletin*, Vol. 70, pp. 876-880 (2015).
13. Mancic L., Lojpur V., Marinkovic B.A., Dramicanin M.D., Milosevic O., "Hydrothermal synthesis of nanostructured Y_2O_3 and $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.25})_2\text{O}_3$ based phosphors", *Optical Materials*, Vol. 35, pp. 1817-1823 (2013).
14. Vazquez R.M., Hernandez M.G., Marure A.L., Camacho P.Y.L., Ramirez A.D.J.M., Conde H.I.B., "Sol-Gel Synthesis and Antioxidant Properties of Yttrium Oxide Nanocrystallites Incorporating P-123", *Materials*, Vol. 7, pp. 6768-6778 (2014).
15. Koo H.Y., Ju S.H., Hong S.K., Jung D.S., Kang Y.C., Jung K.Y., "Effect of Boric Acid Flux and Drying Control Chemical Additive on the Characteristics of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, pp. 9083-9087 (2006).
16. Rafiaei S.M., Kim A., Shokouhimehr M., "Enhanced luminescence Properties of Combustion Synthesized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Gd}$ Nanostructure", *Current Nanoscience*, Vol. 12, pp. 244-249 (2016).
17. Shokouhimehr M., Rafiaei S.M., "Combustion synthesized $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors: effect of fuels on nanostructure and luminescence properties", *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 11469-11473 (2017).
18. Kabira M., Ghahari M., Afarani M.S., "Co-precipitation synthesis of nano $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ with different morphologies and its photoluminescence properties", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 10877-10885 (2014).
19. Pang Q., Shi J., Liu Y., Xing D., Gong M., Xu N., "A Novel Approach for Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanoparticles by Microemulsion-Microwave Heating", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 103, pp. 57-61 (2003).
20. Yu H., Wang H., Li T., Che R., "Preparation and luminescent properties of $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ nanofibers by electrospinning", *Applied Physics A*, Vol. 108, pp. 223 -227 (2012).
21. Ogi T., Nandiyanto A.B.D., Okino K., "Towards better phosphor design: effect of SiO_2 nanoparticles on photoluminescence enhancement of $\text{YAG}:\text{Ce}$ ". *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 2, pp. 91-95 (2013).
21. Rafiaei S.M., Kang S., "Effect of nano-sized SiO_2 on the optical properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors", *Composite Interfaces*, Vol. 24, pp. 319-333 (2017).
22. Do H.S., Kim E.J., Hong S.H., "Improved moisture resistance of $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with nanoscale SiO_2 coating", *Journal of Luminescence*, Vol. 130, pp. 1400-1403 (2010).

23. Jiang L., Zhang Z., Xiao Y., Wang Q., "Novel templates directed synthesis of $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ (red) and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (green) phosphors", *Journal of Luminescence*, Vol. 132, pp. 2822–2825 (2012).

بررسی رفتار مکانیکی غیرمتعارف فولاد کم آلیاژ فنر حاوی ۱/۲wt% Si - ۰/۵wt% C در شرایط سه فازی بینیتی-مارتنزیتی-آستنیت باقیمانده *

مقاله علمی - پژوهشی

شیما پشتنگه^(۱) حمیدرضا کریمی زارچی^(۲) سید صادق قاسمی بنادکوکو^(۳)

چکیده

توسعه فولادهای پیشرفته میکروکامپوزیتی در سالهای اخیر مورد توجه بسیار قرار گرفته است. فولادهای چند فازی، خانواده‌ای جدید از این فولادها می‌باشند که با انتخاب ترکیب شیمیایی و پروسه عملیات حرارتی مناسب می‌توان ریزساختارهای میکروکامپوزیتی شامل مخلوطی از فازهای بینیت، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده در آن‌ها به منظور دستیابی به خواص مهندسی بهینه ایجاد نمود. در پژوهش حاضر نمونه ورق فولادی سیلیسیم بالا انتخاب شد؛ و سپس عملیات حرارتی به صورت آستنیت کردن در دمای ۹۰۰°C به مدت ۵ دقیقه، انتقال سریع به حمام نمک ۳۵۰°C و نگهداری در آن به مدت زمانهای ۵ ثانیه تا ۵ ساعت و در نهایت سرد کردن در آب به منظور دستیابی به ریزساختارهای سه فازی صورت گرفت. بررسی خواص مکانیکی و ریزساختاری با استفاده از آزمون‌های ماکروسختی سنجی، کشش، میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی انجام گرفت. مشاهده تصاویر به دست آمده نشان داد درصدهای مختلفی از فازهای بینیت، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده در نمونه‌ها تشکیل شده که باعث تغییرات شدید و غیر متعارفی در نتایج خواص مکانیکی کششی و سختی سنجی در مقایسه با خواص مکانیکی فولادهای نسل سوم استحکام بالا شده است. نتایج آزمون کشش نشان داد استحکام کششی نمونه‌ها از ۵ تا ۵۰ ثانیه از ۱۸۵۰ تا ۲۰۵۲MPa افزایش و سپس به مقدار ۱۳۸۶MPa در زمان ۳۰۰ ثانیه کاهش و مجدداً به مقدار ۱۴۶۰MPa در زمان یک ساعت افزایش یافته است. این روند تغییرات بر اساس کسر حجمی و رفتار مکانیکی متفاوت فازهای بینیت، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده تحلیل گردید. بهترین شرایط به منظور دستیابی به بیشترین چقرمگی که با حاصلضرب استحکام کششی در درصد ازدیاد طول (۲۵/۹ GPa%) قابل محاسبه است در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در حمام نمک مذاب ۳۵۰°C به مدت ۲۰۰ ثانیه به دست آمد.

واژه‌های کلیدی فولاد سیلیسیم بالا، عملیات حرارتی در حمام نمک مذاب، خواص مکانیکی، ریزساختار سه فازی بینیت-مارتنزیت-آستنیت باقیمانده.

Investigation of Abnormal Mechanical Behaviour of a Low Alloy Spring Steel containing 0.5wt%C-1.7wt%Si Under Bainitic- Martensitic- Retained Austenitic Condition

Sh. Pashangeh H. R. Karimi Zarchi S. S. Ghasemi Banadkouki

Abstract

In recent years, more attention has been paid to the development of advanced micro-composited high strength steels. Multiphase steels are a new family of these steels. It is possible to create the micro-composite phases containing bainite, martensite and retained austenite in their microstructures by selecting the appropriate chemical composition and heat treatment cycles in order to achieve the optimum engineering properties. In the present research work, high silicon steel sheets were selected and then heat treated to achieve triple phase steels. The heat treatment cycles included austenitizing at 900°C for 5 min, quick transferring to 350°C salt bath, holding for different times between 5 seconds to 5 hours and finally quenching in water in order to achieve the triple phase microstructures. The mechanical properties and microstructural investigations were carried out by using macro-hardness tester, tensile test, optical and scanning electron microscopes, respectively. The observation of resulted microstructures showed the various amounts of bainite, martensite and retained austenite phases have been formed in the specimens that are responsible for sharp and uncommon changes in tensile and macrohardness properties in comparison with those of third generation of advanced high strength steels. The results indicated the ultimate tensile strength was increased from 1850 to 2052MPa for the specimens treated from 5s to 50s and then decreased to 1386 MPa in 300s and again increased to 1460MPa for 1 hour specimens. These changes in properties were analyzed on the basis of the volume fractions and different mechanical behavior of bainite, martensite and retained austenite phases. The best condition for achieving the highest toughness which can be calculated by the product of tensile strength and elongation (25.9 GPa%) was obtained in the specimens heat treated in 350°C salt bath for 200 seconds.

Key Words High Silicon Steel, Heat treatment in Molten Salt Bath, Mechanical Properties, Bainite- Martensite- Retained Austenite Triple Phase Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۴/۲ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۴/۲۶ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری، دانشکده معدن و متالورژی، پردیس فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد.

Email: karimizarchi@gmail.com

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده معدن و متالورژی، پردیس فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد.

(۳) دانشیار، دانشکده معدن و متالورژی، پردیس فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد.

DOI: 10.22067/ma.v31i1.73680

مقدمه

در سالهای اخیر، پژوهش بر روی فولادهای استحکام بالای پیشرفته (Advanced High Strength Steels: AHSS) با هدف دستیابی به انعطاف پذیری و چقرمگی مناسب به همراه کاهش ضخامت، افزایش ذخیره منابع و انرژی، کاهش هزینه های تولید، کاهش آلودگی های زیست محیطی و افزایش ضریب امنیت صنایع مختلف مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [1-4]. یکی از راههای موثر و ارزان در دستیابی به این اهداف، انتخاب ترکیب شیمیایی بهینه و فرآیند عملیات حرارتی مناسب جهت توسعه فولادهای چندفازی میکروکامپوزیتی است، که هریک از فازها ویژگی های متفاوتی داشته و در مجموع ترکیب مناسبی از خواص مهندسی را به ارمغان می آورند [5,6].

فولادهای AHSS به سه نسل تقسیم بندی می شوند. فولادهای نسل سوم، ترکیبی از فازهای مارتنزیت و بینیت به منظور افزایش استحکام (مشخصه فولادهای نسل اول) و فاز آستنیت باقیمانده یا نیمه پایدار به منظور دستیابی به چقرمگی بالاتر و مکانیزم های مختلف سخت گردانی، انتقال مارتنزیتی ایجاد شده توسط کرنش و دوقلوهای مکانیکی (از مشخصه های فولادهای AHSS نسل دوم) را شامل می شوند [7-9]. این نسل نسبت به نسل اول خواص مکانیکی مناسب تر و نسبت به نسل دوم به دلیل عناصر آلیاژی کم تر، ارزان قیمت تر می باشد. فولادهای چندفازی شامل جزایر سخت مارتنزیت، بینیت و یا آستنیت باقیمانده در زمینه فریتی است که با مقادیر و ترکیب شیمیایی مناسب، خواص مکانیکی مطلوب حاصل می شود [10,11]. پژوهشگران زیادی ترکیب مناسبی از استحکام، چقرمگی و انعطاف پذیری - که در زمینه های مختلف مورد نیاز است - را در این ریزساختارها گزارش کرده اند [12-18].

سیلیسیم، منگنز، مولیبدن، کروم عناصر آلیاژی متداول در فولادهای AHSS بوده [4] که مقدار این عناصر آلیاژی در فولادهای AHSS نه تنها بر رفتار تحولات فازی بلکه بر ریزساختار و خواص نهایی آن ها نیز اثرگذار می باشند؛ بنابراین انتخاب ترکیب شیمیایی یکی از موارد اساسی در

طراحی و توسعه این دسته از فولادها می باشد [15,19,20] و [4]. پژوهش های انجام شده در زمینه تاثیر عناصر آلیاژی نیز نشان داده است که افزودن سیلیسیم به فولادهای استحکام بالا در بهبود استحکام و انعطاف پذیری بسیار موثر است [21,22]. دلیل این موضوع تاثیر آن بر تشکیل رسوبات کاربیدی در شرایط غیرتعادلی و سرمایش سریع تا ناحیه های بینیتی و مارتنزیتی می باشد [23]. این عنصر آلیاژی به دلیل انحلال پذیری بسیار کم در سمانتیت از تشکیل آن ممانعت کرده و بنابراین کربن کافی به منظور نفوذ به ناحیه آستنیتی اولیه در حین تحولات فازی وجود داشته و در نهایت سبب پایداری مقداری آستنیت باقیمانده تا دمای محیط خواهد شد [3,24,25]. با این وجود، اغلب دماهای مورد استفاده در فرآیندهای عملیات حرارتی، برای نفوذ عناصر آلیاژی جانشینی مانند سیلیسیم در فاز مادر کافی نبوده و این موضوع سبب به دام افتادن برخی از اتم های سیلیسیم در فاز سمانتیت شده، که کاهش انرژی آزاد گیبس برای رسوب کردن کاربید سمانتیت را به همراه خواهد داشت؛ در نتیجه تمایل برای تشکیل کاربید و متعاقب آن نرخ رسوب کاربید کاهش می یابد [26]. بنابراین ریزساختارهای نهایی در این شرایط شامل کریستال های سوزنی شکل فریت بینیتی خالی از کاربید است که توسط لایه های نازک جزایر آستنیت باقیمانده جدایش یافته اند. این ریزساختارها به واسطه اثر TRIP (Transformation Induced Plasticity) ترکیب مناسبی از استحکام و چقرمگی را از خود نشان می دهند [27].

مدت زمان زیادی است که اثر پیچیده آستنیت باقیمانده بر خواص مکانیکی فولادهای استحکام بالا مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است و نتایج کاملاً متناقضی گزارش شده است [28-30]. برخی از محققین گزارش کرده اند که در مقدار مشخصی از آستنیت باقیمانده، پدیده گلوئی شدن در رفتار کششی فولاد به تاخیر افتاده و بدلیل وقوع پدیده TRIP افزایش تغییر شکل پلاستیکی همگن و کرنش سختی قابل توجه بدست می آید [1,31]. رشد کریستال های سوزنی فریت بینیتی خالی از کاربید با محتوای سیلیسیم قابل توجه به منظور جلوگیری از رسوب گذاری کاربیدها، سبب پارتیشن بندی

می‌گردد این سیکل‌ها شامل آستنیت کردن نمونه‌ها در دمای 900°C به مدت ۵ دقیقه، انتقال سریع آن‌ها به حمام نمک مذاب با دمای 350°C و نگهداری به مدت زمان‌های ۵ ثانیه تا ۵ ساعت و سپس سریع سرد کردن در آب با دمای 25°C می‌باشد. شایان ذکر است انتخاب دمای 350°C براساس دماهای شروع تشکیل بینیت ($B_s = 470^{\circ}\text{C}$) و شروع تشکیل مارتنزیت ($M_s = 281^{\circ}\text{C}$) که با استفاده از روابط تجربی [44,45] محاسبه شدند، می‌باشد.

بررسی‌های ریز ساختاری با استفاده از میکرو سکوپ نوری مدل OLYMPUS PMG3 و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Phenom ProX با ولتاژ ۱۵ kv انجام شد. برای این منظور عملیات آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM E3-01 انجام گردید. در ادامه حکاکی نمونه‌ها با استفاده از محلول لیپرا (نسبت ۱-۱ از محلول‌های پیکرال ۴٪ و آمونیوم پرسولفات ۱٪) به منظور تفکیک سازی فازهای مختلف با استفاده از رنگی کردن آنها صورت گرفت. کسر حجمی فازهای مختلف با استفاده از تصاویر نوری و نرم‌افزار Clemex محاسبه شد.

به منظور بررسی اثر ریزساختار بر خواص مکانیکی نمونه‌های عملیات حرارتی شده، از آزمون‌های کشش و ماکروسختی سنجی استفاده گردید. نمونه‌های مورد استفاده برای انجام آزمون کشش طبق استاندارد ASTM E 8M تهیه شدند. در هر یک از شرایط عملیات حرارتی، ۳ نمونه تحت آزمون کشش توسط دستگاه SANTAM مدل STM-150 با سرعت کشش 10 mm/min قرار گرفته و میانگین خواص کششی به دست آمده گزارش گردید. اندازه‌گیری سختی در مقیاس ویکرز و با بار اعمالی 30 kg انجام شد. اعداد سختی گزارش شده میانگین ۵ اندازه‌گیری در نقاط مختلف نمونه‌ها می‌باشند.

به منظور سهولت و اختصار، نمونه‌های عملیات حرارتی شده در شرایط مختلف براساس دمای تشکیل بینیت و مدت زمان نگهداری در این دما به صورت T-t کد گذاری گردیدند. در این کد T نشان‌دهنده دمای تشکیل بینیت برحسب درجه‌سانتی‌گراد و t نشان‌دهنده زمان نگهداری در این دما برحسب ثانیه و یا ساعت می‌باشد.

کربن به نواحی آستنیت اطراف آن شده و در نتیجه افزایش محتوای کربن فاز آستنیت اولیه را در پی دارد؛ و بنابراین سبب پایدار و یا نیمه پایدار شدن آستنیت اولیه تا دمای محیط می‌گردد. ریزساختار نهایی در این فرآیند عملیات حرارتی، شامل فریت بینیتی، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده با دو مورفولوژی لایه‌ای و توده‌ای است [32].

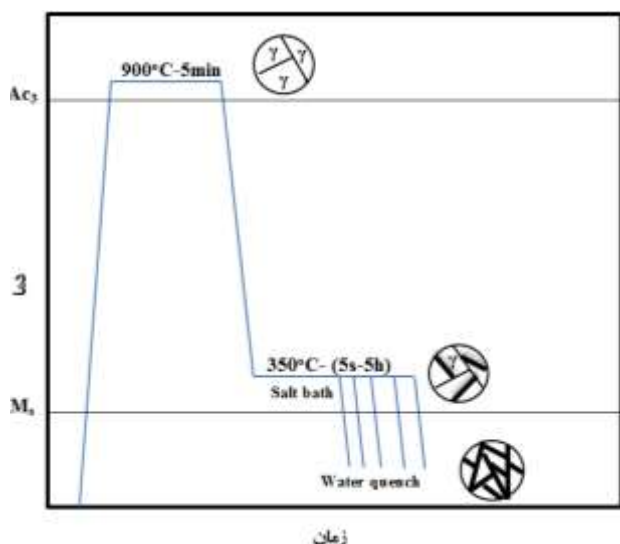
از سوی دیگر، نتایج پژوهش‌های انجام شده، نشان داده است که تشکیل بینیت سبب پارتیشن‌بندی و کاهش اندازه دانه‌های آستنیت اولیه شده و به دنبال آن بسته‌های مارتنزیتی کوچکتری تشکیل می‌گردد که بهبود خواص مکانیکی فولادهای چند فازی را سبب خواهد شد [17,33]. نتایج ضد و نقیض در مورد اندازه، مورفولوژی و کسر حجمی فازهای بینیت فریتی، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده بر خواص مهندسی فولادهای نسل سوم همچنان در جریان بوده و هنوز نتایج واحدی گزارش نشده است [6,32,35]. بر این اساس در مقاله حاضر بررسی تاثیر تحولات فازی و ریزساختاری بر خواص مکانیکی یک نوع فولاد کم‌آلیاژ با محتوای سیلیسیم بالا و کربن متوسط تحت پروسه‌های عملیات حرارتی گسترده‌ای با هدف دستیابی به ریز ساختارهای چند فازی جهت بهینه سازی این ویژگی در دستور کار قرار گرفت.

مواد و روش آزمایشگاهی

در این تحقیق از ورق فولادی کم آلیاژ سیلیسیم بالا با ضخامت 1 mm که ترکیب شیمیایی دقیق آن در جدول (۱) ارائه شده است به منظور جلوگیری از تشکیل کاربید حین عملیات حرارتی استفاده گردید. در ابتدا از دستگاه دیلاتومتر BÄHR Thermoanalyse مدل DIL 801L به منظور تعیین دماهای بحرانی Ac_1 و Ac_3 این فولاد استفاده شد. برای این منظور از نمونه‌های ورق با ابعاد $1\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ استفاده شد. دماهای بحرانی Ac_1 و Ac_3 به ترتیب 765°C و 835°C به دست آمد. سپس با توجه به دماهای بحرانی به دست آمده، سیکل‌های عملیات حرارتی نشان داده شده بر روی شکل (۱) به منظور دستیابی به ریزساختارهای سه فازی بینیتی - مارتنزیتی - آستنیتی بر روی نمونه‌های ورق با ابعاد $1\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ انجام شد. همانطور که مشاهده

جدول ۱ ترکیب شیمیایی ورق فولاد مورد استفاده در پژوهش حاضر

عنصر	C	Mn	Si	Cr	S	P	Fe
درصد وزنی	۰/۵۲۹	۰/۷۲۱	۱/۶۷۰	۰/۱۲۰	۰/۰۲۳	۰/۰۲۲	Balance



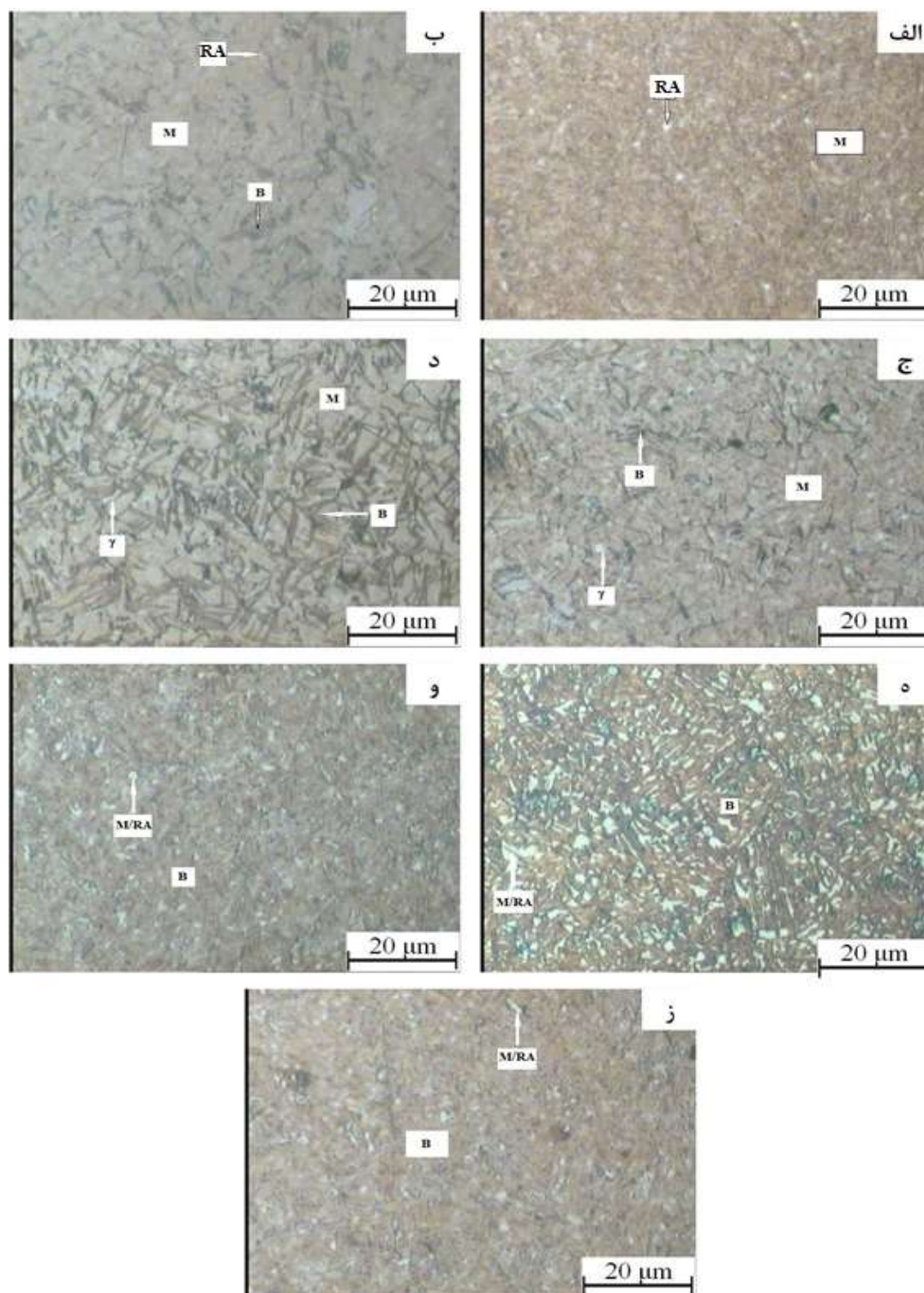
شکل ۱ شماتیک سیکل‌های عملیات حرارتی انجام شده بر روی نمونه‌ها به منظور ایجاد ریزساختارهای حاوی سه فاز بینیت-مارتنزیت-آستنیت باقیمانده

نتایج و بحث

بررسی میکروساختاری

طولانی‌تر، این نواحی بشقابی شکل بینیت از ۸/۵ درصد حجمی برای زمان ۱۰ ثانیه (شکل ۲-ب) تا ۳۶/۲ درصد حجمی برای زمان ۵۰ ثانیه (شکل ۲-د) افزایش یافته است. شایان ذکر است بررسی‌های انجام شده توسط یوکی و همکارانش [36] نیز نشان داده است که حضور سیلیسیم سبب می‌شود بینیت با مورفولوژی بشقابی شکل رشد کند که در تصاویر تحقیق حاضر نیز این موضوع تایید می‌گردد. از سویی با افزایش مدت زمان نگهداری در حمام نمک مذاب ۳۵۰°C، کربن از نواحی بینیتی به داخل آستنیت اولیه، نفوذ کرده و لذا کربن آن افزایش می‌یابد. افزایش محتوای کربن فاز آستنیت سبب کاهش دمای شروع تحول مارتنزیتی (M_s) شده و بنابراین مقادیر بالایی آستنیت باقیمانده در میکروساختار تشکیل و مشاهده می‌شود. لذا در تصویر (۲-ه) (نمونه ۳۵۰°C-۲۰۰s)، مناطق قهوه‌ای روشن، فاز بینیت و جزایر پراکنده سفید رنگ، مخلوطی از فازهای مارتنزیت و آستنیت باقیمانده (Austenite: M/RA Martensite/Retained) می‌باشند.

مشاهدات میکروساختاری نوری. مثال‌هایی از تصاویر متالوگرافی تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ نوری از نمونه‌های نگهداری شده برای زمان‌های متفاوت در حمام نمک مذاب ۳۵۰°C در شکل (۲) نشان داده شده است. در تصویر (۲-الف) که مربوط به نمونه‌ی ۳۵۰°C-۵s می‌باشد، آستنیت باقیمانده به رنگ سفید براق در زمینه مارتنزیتی قهوه‌ای آشکار شده و تنها ۳/۶ درصد حجمی از ریزساختار را تشکیل می‌دهد. در تصاویر شکل‌های (۲-ب)، (۲-ج) و (۲-د) که مربوط به نمونه‌های ۳۵۰°C-۱۰s، ۳۵۰°C-۳۰s و ۳۵۰°C-۵۰s می‌باشند با گذشت زمان، پیشروی تحول بینیتی در حمام نمک مذاب، آشکار شده و در این شکل‌ها مناطق بینیت، مارتنزیت و جزایر پراکنده آستنیت باقیمانده به ترتیب با رنگ‌های مشکی، قهوه‌ای و سفید نمایان شده‌اند. در نمونه ۳۵۰°C-۱۰s (شکل ۲-ب) آثاری از تشکیل مناطق سیاه رنگ بشقابی شکل بینیت مشاهده می‌شود؛ که با نگهداری زمان‌های



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه‌های: الف) $350^{\circ}\text{C}-5\text{s}$ ، ب) $350^{\circ}\text{C}-10\text{s}$ ، ج) $350^{\circ}\text{C}-30\text{s}$ ، د) $350^{\circ}\text{C}-50\text{s}$ ، ه) $350^{\circ}\text{C}-200\text{s}$ ، و) $350^{\circ}\text{C}-600\text{s}$ ، ز) $350^{\circ}\text{C}-1\text{h}$

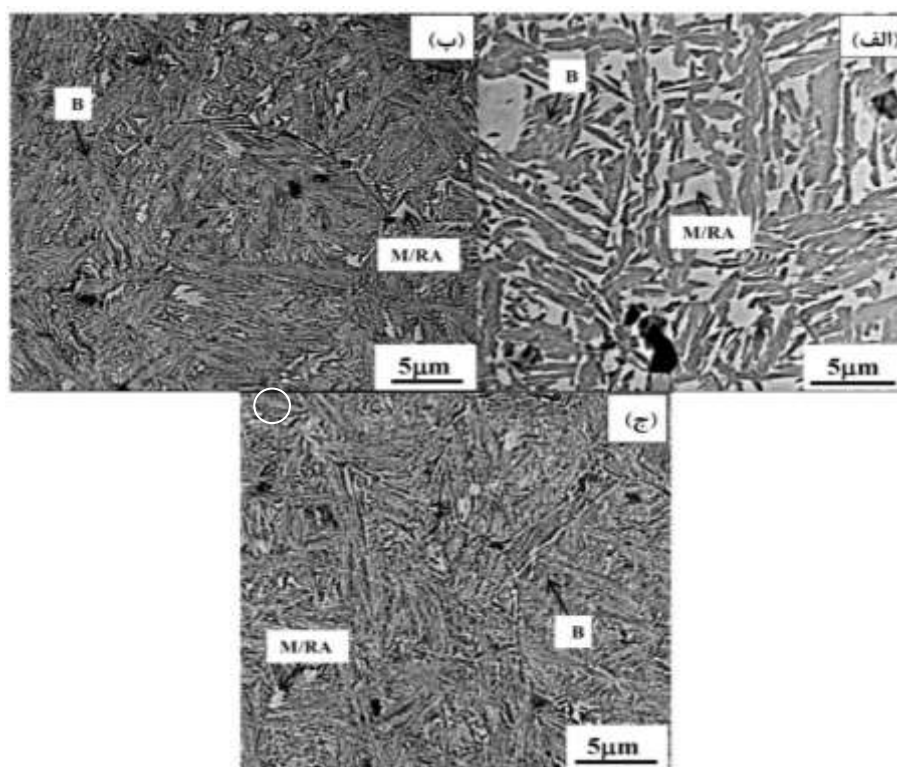
جدول ۲ تغییرات درصد حجمی فازهای مختلف بر حسب مدت زمان نگهداری در حمام نمک ۳۵۰°C

کد نمونه	آستنیت باقیمانده	بینیت	مارتنزیت	مارتنزیت/آستنیت باقیمانده
۳۵۰°C-۵s	۳/۶	-	۹۶/۴	-
۳۵۰°C-۱۰s	۴/۵	۸/۵	۸۷	-
۳۵۰°C-۳۰s	۳/۴	۲۰/۵	۷۶/۱	-
۳۵۰°C-۵۰s	۳/۷	۳۶/۲	۶۰/۱	-
۳۵۰°C-۲۰۰s	-	۵۶/۸	-	۴۳/۲
۳۵۰°C-۳۰۰s	-	۷۲/۵	-	۲۷/۵
۳۵۰°C-۶۰۰s	-	۹۳/۳	-	۶/۷
۳۵۰°C-۱h	-	۹۶/۲	-	۳/۸

نتایج آنالیز این تصاویر نشان داد در این نمونه (نمونه ۳۵۰°C-۲۰۰s) به ترتیب ۵۶/۸ و ۴۳/۲ درصد حجمی بینیت و مخلوط مارتنزیت/آستنیت باقیمانده تشکیل شده است. با نگهداری زمان‌های طولانی‌تر از ۲۰۰ ثانیه در حمام نمک مذاب و پیشروی تحول تشکیل بینیت، نواحی سفید رنگ مخلوط فازهای مارتنزیت/آستنیت باقیمانده به شدت کاهش یافته و بر مقدار بینیت افزوده می‌شود. لذا درصد حجمی بینیت در نمونه‌های ۳۵۰°C-۶۰۰s و ۳۵۰°C-۱h (شکل‌های ۲-و ۲-ز) به ترتیب به مقادیر ۹۳/۳ و ۹۶/۲ درصد افزایش و درصد حجمی جزایر مخلوط فازهای مارتنزیت/آستنیت باقیمانده به ۶/۷ و ۳/۸ درصد کاهش یافته است. درصد حجمی فازهای بینیت، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده در شرایط مختلف عملیات حرارتی جهت مقایسه بهتر در جدول (۲) ارائه شده‌اند.

مشاهدات میکروساختاری الکترونی. به منظور بررسی جزئیات بیشتر ریزساختاری نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی‌های بالاتر استفاده شد. مثال‌هایی از تصاویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های برگشتی (BSE=Back Scattered Electrons) برای نمونه‌های ۳۵۰°C-۲۰۰s، ۳۵۰°C-۱h و ۳۵۰°C-۵h در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود

در مدت زمان ۲۰۰ ثانیه ریزساختار ایجاد شده شامل نواحی خاکستری تیره رنگ بینیت (B) و جزایر پراکنده و بلوکی شکل مارتنزیت/آستنیت باقیمانده (M/RA) می‌باشد که به رنگ خاکستری روشن آشکار شده است. از سوی دیگر بررسی تصویر (۳-ب) مربوط به نمونه ۳۵۰°C-۱h نشان می‌دهد که اولاً نوارهای نازک آستنیت باقیمانده سبب تفکیک‌سازی کریستال‌های بینیتی شده‌اند که ضخامت بسیار کمی دارند. ثانیاً تحول تشکیل بینیت در این ریزساختار نسبت به زمان ۲۰۰ ثانیه گسترش بیشتری یافته و بنابراین بلوک‌های مارتنزیت/آستنیت باقیمانده کم‌تری در ریزساختار مشاهده می‌شود؛ و ثالثاً مقایسه تصاویر (۳-ب) با (۳-الف) نشان می‌دهد که در ریزساختار نمونه ۳۵۰°C-۱h، کریستال‌های بینیت ریزتری از فاز آستنیت اولیه غنی از کربن تشکیل شده و توزیع ظریف‌تری از فازها مشاهده می‌گردد. این کریستال‌های نازک بینیت تشکیل شده در ریزساختار سبب پارتیشن‌بندی فاز آستنیت اولیه گردیده و به دنبال آن ساختار بسیار ریزتری حاصل شده است. همانگونه که در شکل (۳-ج) مربوط به نمونه ۳۵۰°C-۵h مشاهده می‌شود اجزای ریزساختارها بسیار ظریف و ریز بوده و همچنان جزایر کوچک مارتنزیت/آستنیت باقیمانده وجود داشته و به چشم می‌خورند.



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از الکترون‌های برگشتی برای نمونه‌ها در شرایط:

(الف) $350^{\circ}\text{C}-200\text{s}$ ، (ب) $350^{\circ}\text{C}-1\text{h}$ و (ج) $350^{\circ}\text{C}-5\text{h}$

بررسی خواص مکانیکی

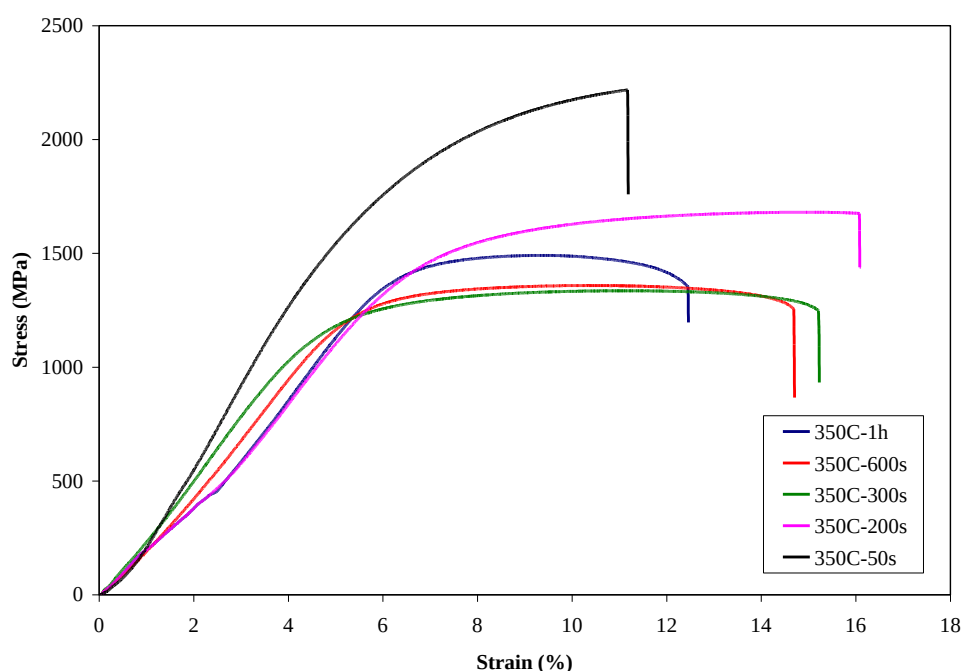
اندازه‌گیری خواص کششی. تعدادی از نمودارهای تنش- کرنش مهندسی و همچنین تغییرات داده‌های خواص مکانیکی حاصل از آزمون کشش نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف عملیات حرارتی در شکل‌های (۴) و (۵) نشان داده شده‌اند. همانطور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول نمونه‌ها به ترتیب در محدوده 1386 تا 2052MPa و $5/6$ تا $16/2\%$ قرار گرفته که این اعداد در منطقه بالایی محدوده خواص مکانیکی تعریف شده برای نسل سوم فولادهای پیشرفته استحکام بالا قرار می‌گیرند [13]. بررسی تغییرات استحکام کششی ارائه شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که در ابتدا و با افزایش مدت زمان نگهداری در حمام نمک مذاب 350°C از ۵ تا ۵۰ ثانیه استحکام کششی از 1850 تا 2052MPa افزایش و سپس تا 1386MPa در زمان ۳۰۰ ثانیه کاهش و مجدداً با افزایش زمان نگهداری تا یک ساعت به طور غیر منتظره‌ای تا مقدار

1460MPa افزایش یافته و تقریباً در این مقدار تثبیت می‌گردد. همچنین مقایسه نتایج درصد ازدیاد طول (شکل ۵) روند تقریباً معکوسی را نسبت به تغییرات استحکام کششی از خود نشان می‌دهد که مورد انتظار است. این روند شامل افزایش درصد ازدیاد طول از $5/6$ تا $16/2$ درصد برای زمان‌های ۵ تا ۲۰۰ ثانیه و سپس کاهش آن به مقدار $13/6$ درصد در زمان ۳۰۰ ثانیه می‌باشد و سپس در زمان‌های طولانی‌تر تقریباً در این مقدار ثابت باقی می‌ماند. از سوی دیگر بررسی تغییرات حاصلضرب استحکام کششی در درصد ازدیاد طول (Product of Strength and Elongation: PSE) نشان می‌دهد که بهترین رفتار کششی در نمونه $350^{\circ}\text{C}-200\text{s}$ مشاهده شده و میزان آن $25/9\text{ GPa}\%$ می‌باشد. استحکام تسلیم این نمونه‌ها نیز رفتاری مشابه با استحکام کششی از خود نشان می‌دهد، به این صورت که ابتدا استحکام تسلیم افزایش و بیشترین میزان در نمونه $350^{\circ}\text{C}-50\text{s}$ به مقدار 1310MPa مشاهده می‌شود. با افزایش مدت زمان نگهداری

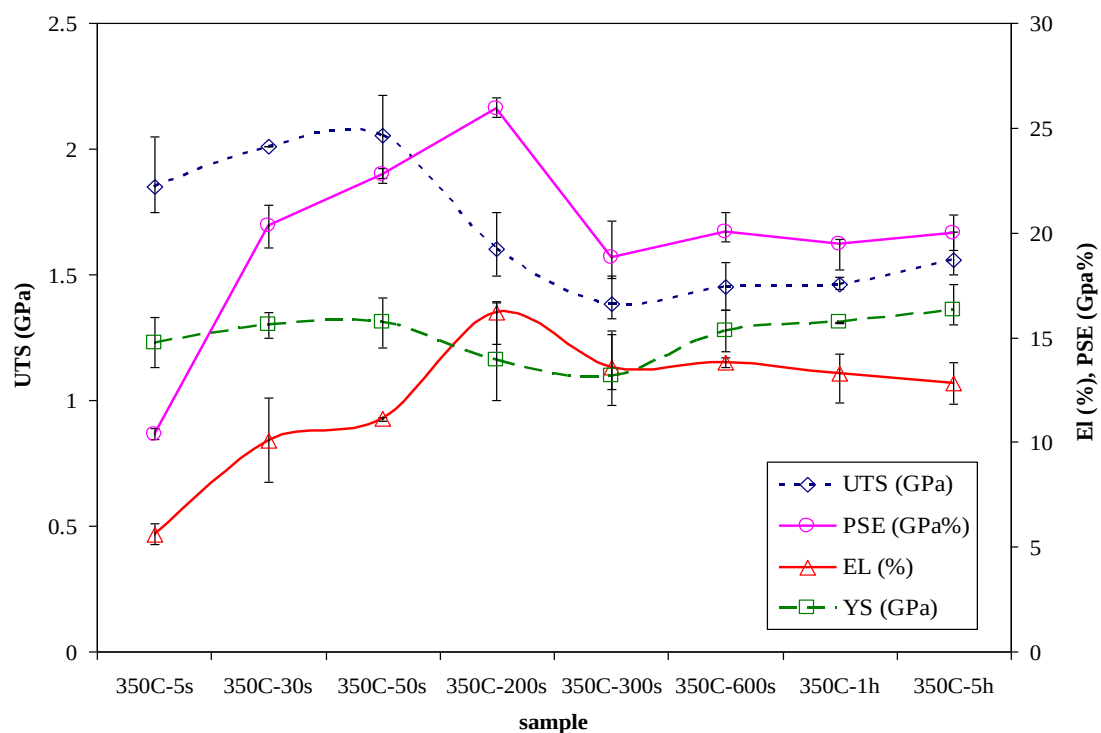
سوی دیگر موجب حصول یک مجموعه شگرف و غیرمنتظره‌ای از خواص کششی شامل ۵/۶ تا ۱۶/۲ درصد ازدیاد طول همراه با ۱۳۸۶ تا ۲۰۵۲ MPa استحکام کششی شده است. ریز بودن میکروساختارها به حدی است که تقریباً با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری نمی‌توان جزئیات دقیق میکروفازها را مشخص نمود و برای این منظور حتماً بایستی از تصاویر میکروسکوپ الکترونی با حداقل بزرگنمایی ۱۵۰۰ تا ۲۰۰۰ برابر (تصاویر شکل ۳) استفاده شود. در ادامه برای روشن شدن بیشتر این موضوع، مقادیر خواص مکانیکی به دست آمده در این پژوهش با خواص کششی فولادهای نسل سوم استحکام بالا و دیگر فولادهای پیشرفته در شکل (۶) مقایسه شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد مقادیر استحکام کششی به طور شگرفی بیش از مقادیر استحکام کششی انواع مختلف فولادها بوده و در منطقه بالایی محدوده استحکام کششی فولادهای نسل سوم استحکام بالا قرار می‌گیرند.

در حمام نمک مذاب تا زمان ۳۰۰ ثانیه استحکام تسلیم به مقدار ۱۰۹۵ MPa در نمونه ۳۰۰s-۳۵۰°C کاهش یافته و در زمان‌های طولانی‌تر مجدداً افزایش و در نهایت به میزان ۱۳۵۰ MPa در نمونه ۵h-۳۵۰°C رسیده است.

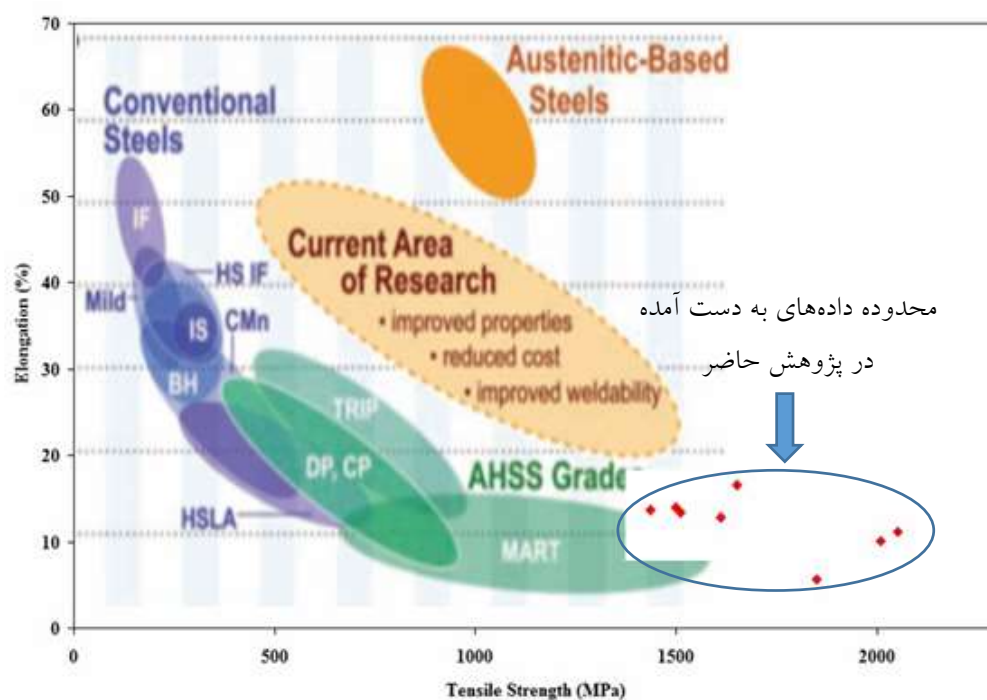
نتایج خواص مکانیکی (شکل‌های ۴ و ۵) نشان می‌دهد که بیشترین استحکام کششی در نمونه‌های ۵۰s-۳۵۰°C اتفاق افتاده است. این بیشینه استحکام کششی در اثر تشکیل ریزساختارهای میکروکامپوزیتی سه فازی شامل ۶۰/۱ درصد حجمی فاز سخت مارتنزیت، ۳۶/۲ درصد بینیت فوق اشباع از کربن کارسخت شده و ۳/۷ درصد آستنیت باقیمانده نرم فرم‌پذیر است (شکل ۲-د و جدول ۲). در این ریزساختارها فازهای سخت مارتنزیت و بینیت نقش استحکام بخشی را بازی کرده و فاز نرم آستنیت باقیمانده باعث کند شدن شیوع و رشد ترک در نمونه‌های کششی می‌شوند. ایجاد میکروساختارهای بسیار ریز (شکل‌های ۲ و ۳) از یک طرف و برهمکنش فازهای مارتنزیت، بینیت و آستنیت باقیمانده از



شکل ۴ نمودارهای تنش مهندسی- کرنش مهندسی مربوط به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در حمام نمک مذاب ۳۵۰°C در مدت زمان‌های بین ۵۰s تا ۱h



شکل ۵ نمودار تغییرات استحکام کششی، استحکام تسلیم و درصد ازدیاد طول برحسب مدت زمان نگهداری در حمام نمک مذاب ۳۵۰°C



شکل ۶ مقایسه داده‌های حاصل از این پژوهش با مقادیر استحکام کششی و درصد ازدیاد طول گزارش شده برای نسل‌های مختلف از فولادهای استحکام بالای پیشرفته [13]

رفتار نامتعارف در روند تغییرات استحکام کششی نمونه‌های نگهداری شده در حمام نمک مذاب (شکل ۵) را می‌توان بر اساس نوع و مورفولوژی میکروفازهای به وجود آمده و مقادیر آن‌ها در ریزساختارهای نهایی توجیه نمود. همانطور که اشاره شد پیک بیشینه استحکام کششی در نمونه‌های 50°C - 350°C مشاهده شد که این امر به دلیل حضور و برهمکنش فازهای ظریف و بسیار ریز شامل $60/1$ درصد حجمی مارتنزیت، $36/2$ درصد بینیت و $3/7$ درصد آستنیت باقیمانده می‌باشد. در زمان‌های نگهداری طولانی‌تر از 50s ، به دلیل پیشروی تحول بینیتی و افزایش کسر فاز بینیت و در نتیجه کاهش مقدار مارتنزیت در نمونه‌ها، استحکام کششی کاهش یافته و در نمونه‌های 300s - 350°C - که حاوی $72/5$ درصد حجمی فاز بینیت و مابقی جزایر پراکنده مارتنزیت/آستنیت باقیمانده می‌باشد- به کمترین مقدار خود یعنی 1386MPa رسیده است. سپس با افزایش زمان نگهداری در حمام نمک مذاب تا ۱ ساعت، علی‌رغم افزایش درصد فاز بینیت به $96/2$ درصد حجمی، استحکام کششی مجدداً افزایش و به مقدار 1460MPa می‌رسد. این امر می‌تواند به دلیل تغییر در مورفولوژی آستنیت باقیمانده از جزایر بلوکی شکل به نوارهای بسیار نازک باشد. به عبارتی همانگونه که در شکل (۳-ب) ملاحظه می‌شود نوارهای آستنیت باقیمانده در میکروساختار نمونه 1h - 350°C تشکیل و گسترش یافته به نحوی که این نوارها از یک طرف اثر TRIP را تشدید نموده و از طرف دیگر چون فاز نرم می‌باشند مانع از رشد ترک شده و در نهایت موجب افزایش استحکام می‌گردند. در ادامه مشاهده می‌شود استحکام کششی با افزایش زمان نگهداری تا 5h تغییر چندانی از خود نشان نداده که این امر به دلیل تکمیل و عدم پیشروی بیشتر فرآیند تحول بینیتی در این دما و در نتیجه عدم تغییر در میکروساختار با افزایش زمان نگهداری تا 5h می‌باشد (شکل‌های ۳-ب و ۳-ج).

از سوی دیگر مشاهده نمودارهای تنش- کرنش

مهندسی ارائه شده در شکل (۴) نشان می‌دهد تمام نمونه‌ها رفتار تسلیم پیوسته دارند. این رفتار در نتیجه‌ی وجود چگالی بالایی از نابجایی‌های متحرک است که در مرحله پایانی و حین تحول مارتنزیتی در نواحی آستنیت باقیمانده مجاور بینیت به وجود آمده‌اند [2,37]. همچنین بررسی تغییرات استحکام تسلیم با زمان نگهداری در حمام نمک مذاب، روندی مشابه با تغییرات استحکام کششی را از خود نشان می‌دهد. به عبارتی استحکام تسلیم در زمان نگهداری 50s بیشینه مقدار 1310MPa را داشته و با افزایش زمان نگهداری در حمام نمک مذاب تا 300s به دلیل پیشروی تحول بینیتی و در نتیجه کاهش مقدار مارتنزیت، به کمترین مقدار خود یعنی 1095MPa می‌رسد. سپس با افزایش زمان نگهداری نمونه‌ها به بیش از 300s ، استحکام تسلیم مجدداً افزایش یافته که این امر می‌تواند به دلیل تشکیل نانوبینیت ایجاد شده از فاز آستنیت اولیه غنی شده از کربن باشد [15,16]. این بدان معناست که در زمان‌های طولانی‌تر از 300s نفوذ بیشتری از عناصر به داخل آستنیت اولیه صورت گرفته و این فاز غنی از کربن می‌گردد. لذا با افزایش مقدار کربن آستنیت اولیه، نیروی برشی برای تشکیل کریستال‌های ضخیم بینیت افزایش یافته و در نتیجه شرایط برای تشکیل آن‌ها سخت تر شده و بنابراین کریستال‌های نازک‌تری از بینیت تشکیل می‌شود که به نانوبینیت موسوم می‌باشند. ریزساختارهای نانوبینیتی که حاوی فصل مشترک‌های کریستالی بیشتری هستند از لغزش نابجائی‌ها جلوگیری نموده و موجب افزایش مجدد استحکام تسلیم در زمان‌های طولانی‌تر می‌شوند.

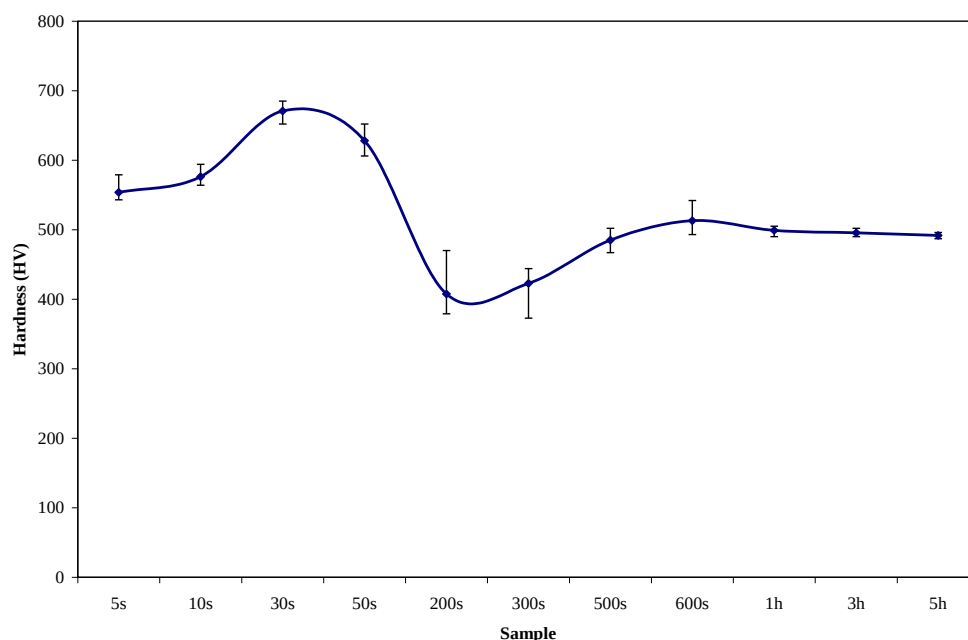
در نهایت بررسی کلی نمودارهای تنش-کرنش مهندسی شکل (۴) و خواص کششی نشان داده شده در شکل (۵) مؤید این مطلب است خواص مکانیکی بهینه که با حاصلضرب استحکام کششی در درصد ازدیاد طول سنجیده می‌شود و معیاری از چقرمگی قبل از نقطه شکست می‌باشد، در نمونه‌های 200s - 350°C اتفاق می‌افتد. ریزساختار این نمونه شامل $56/8$ درصد حجمی بینیت و $43/2$ درصد

افزایش زمان نگهداری در حمام نمک مذاب از ۵ تا ۳۰ ثانیه از ۵۵۳ تا $671HV_{30kg}$ افزایش و سپس به مقدار ۴۰۷ در زمان ۲۰۰ ثانیه کاهش و مجدداً در زمان‌های طولانی‌تر یک ساعت به مقدار $513HV_{30kg}$ افزایش می‌یابد. به عبارتی پیک بیشینه حول زمان ۳۰ ثانیه اتفاق افتاده که مقدار سختی آن برابر با $671HV_{30kg}$ و پیک کمینه در اطراف زمان ۲۰۰ ثانیه بوده که مقدار سختی آن برابر با $407HV_{30kg}$ است. پیک بیشینه سختی به دلیل حضور ۲۰/۵ درصد فاز بینیت کرنش سخت شده، $76/1$ درصد مارتنزیت و $3/4$ درصد آستنیت باقیمانده می‌باشد. از سوی دیگر کمینه سختی در نمونه‌های $200s-350^{\circ}C$ مربوط به حضور درصد بالای آستنیت باقیمانده که یک فاز نرم است در کنار فازهای سخت و ضربه‌پذیر بینیت و مارتنزیت می‌باشد. همانگونه که در قسمت بررسی خواص مکانیکی در خصوص استحکام تسلیم نیز اشاره شد افزایش مجدد سختی در زمان‌های طولانی‌تر تا ۱h به دلیل تشکیل ریزساختارهای نانوبینیتی است.

حجمی مخلوط فازهای مارتنزیت/آستنیت باقیمانده (جدول ۲) بوده که اولاً خود این مقادیر از فازها موجب می‌شوند که یک فولاد میکروکامپوزیتی با استحکام بالا تشکیل شود. در ثانی حضور فاز آستنیت باقیمانده نرم در مجاورت مارتنزیت و بینیت در این نمونه‌ها از رشد ترک ممانعت کرده و از سوب دیگر آستنیت باقیمانده به واسطه اثر TRIP حین آزمون کشش می‌تواند به مارتنزیت تبدیل گردیده و بنابراین استحکام کششی بالا در کنار ازدیاد طول مطلوب را سبب شود.

بررسی ماکروسختی سنجی

داده های ماکروسختی سنجی در مقیاس ویکرز برای نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف عملیات حرارتی در شکل (۷) نشان داده شده است. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که تغییرات سختی بر حسب زمان نگهداری در حمام نمک مذاب نیز همانند تغییرات استحکام کششی و استحکام تسلیم بوده و روندی غیرمعمول شامل یک پیک بیشینه و سپس یک پیک کمینه است. سختی نمونه‌ها با



شکل ۷ منحنی تغییرات ماکروسختی نمونه‌های نگهداری شده در حمام نمک مذاب $350^{\circ}C$ بر حسب مدت زمان نگهداری

نتیجه گیری

مقدار مارتنزیت و آستنیت باقیمانده به ۲۷/۵ درصد حجمی و افزایش مقدار بینیت فقیر شده از کربن به مقدار ۷۲/۵ درصد حجمی می باشد.

از طرفی ماکروسختی نمونه های فولادی نگهداری شده در حمام نمک 350°C در محدوده 407 تا $671\text{HV}_{30\text{kg}}$ اندازه گیری شد و همانند تغییرات استحکام کششی، روندی غیرمعمول شامل یک پیک بیشینه حول زمان ۳۰ ثانیه و برابر با $671\text{HV}_{30\text{kg}}$ و سپس یک پیک کمینه در اطراف زمان ۲۰۰ ثانیه و برابر با $407\text{HV}_{30\text{kg}}$ از خود نشان داد. پیک بیشینه سختی در اثر حضور به ترتیب $76/1$ و $20/5$ درصد حجمی مارتنزیت و بینیت فوق اشباع از کربن و کارسخت شده می باشد. کمینه سختی در نمونه های ۲۰۰ ثانیه عملیات حرارتی شده در اثر افزایش مقدار آستنیت باقیمانده و کاهش مقدار مارتنزیت است. به علاوه بهترین رفتار مکانیکی با بیشینه حاصلضرب استحکام کششی در درصد ازدیاد طول (PSE) برابر با $25/9\text{GPa}\%$ و برای نمونه های عملیات حرارتی شده در حمام نمک مذاب با دمای 350°C به مدت زمان ۲۰۰ ثانیه با ریزساختار میکروکامپوزیتی سه فازی بینیت-مارتنزیت-آستنیت باقیمانده به دست آمد.

نتایج حاصل از اعمال پروسه های عملیات حرارتی بر روی خواص مکانیکی و تغییرات ریز ساختاری فولاد کم آلیاژ فتر حاوی $1/7\text{wt Si}$ - $0/5\text{wt C}$ نشان داد که با انجام عملیات حرارتی آستنیت کردن در دمای 900°C و سپس انتقال و نگهداری در حمام نمک مذاب با دمای 350°C می توان ریزساختارهای میکروکامپوزیتی شامل مخلوطی از فازهای مارتنزیت- بینیت- آستنیت باقیمانده ایجاد نمود. بررسی خواص مکانیکی این نمونه ها اثبات نمود که استحکام کششی ریزساختارهای توسعه یافته در محدوده 1386 تا 2052MPa قرار گرفته که در بالای محدوده استحکام کششی گزارش شده برای فولادهای پیشرفته استحکام بالا نسل سوم قرار دارند. تغییرات استحکام کششی با زمان نگهداری در حمام نمک مذاب شامل یک مقدار بیشینه در زمان ۵۰ ثانیه و برابر با 2052MPa و یک مقدار کمینه در زمان ۳۰۰ ثانیه و برابر با 1386MPa می باشد. بیشینه مقدار استحکام کششی در اثر تشکیل ریزساختار میکروکامپوزیتی شامل $36/2$ درصد حجمی بینیت در کنار $60/1$ درصد مارتنزیت و $3/7$ درصد آستنیت باقیمانده است. مقدار کمینه استحکام به دلیل کاهش

مراجع

1. Abbasi, E., Rainforth, W.M., "Microstructural evolution during bainite transformation in a vanadium microalloyed TRIP-assisted steel", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 651, pp. 822–830, (2016).
2. Yan, S., Liu, X., Liu, W.J., Liang, T., Zhang, B., Liu, L., "Materials Science & Engineering A Comparative study on microstructure and mechanical properties of a C-Mn- Si steel treated by quenching and partitioning (Q & P) processes after a full and intercritical austenitization", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 684, pp. 261–269, (2017).
3. Gao, G., Zhang, H., Tan, Z., Liu, W., Bai, B., "Materials Science & Engineering A A carbide-free bainite / martensite / austenite triplex steel with enhanced mechanical properties treated by a novel quenching – partitioning – tempering process", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 559, pp. 165–169, (2013).
4. کلانتر، آ.س.م.س.ق.ب.م.م، "بررسی تحولات فازی و ریزساختارها در یک فولاد میکروآلیاژی حاوی Ti و Nb به روشهای دیلاتومتری و متالوگرافی"، نشریه مهندسی متالورژی و مواد، Vol. 1, pp. 99–107, (۱۳۹۵).
5. Liu, Y., Shi, L., Liu, C., Yu, L., Yan, Z., Li, H., "Effect of step quenching on microstructures and mechanical properties of HSLA steel", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 675, pp. 371–378, (2016).

6. Bakhtiari, R., Ekrami, A., "The effect of bainite morphology on the mechanical properties of a high bainite dual phase (HBDP) steel", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 525, pp. 159–165, (2009).
7. Radwa ski, K., Wro yna, A., Kuziak, R., "Role of the advanced microstructures characterization in modeling of mechanical properties of AHSS steels", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 639, pp. 567–574, (2015).
8. Aydin, H., Essadiqi, E., Jung, I.-H., Yue, S., "Development of 3rd generation AHSS with medium Mn content alloying compositions", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 564, pp. 501–508, (2013).
9. Shterner, V., Molotnikov, A., Timokhina, I., Estrin, Y., Beladi, H., "A constitutive model of the deformation behaviour of twinning induced plasticity (TWIP) steel at different temperatures", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 613, pp. 224–231, (2014).
10. Moor, E. De, Speer, J.G., Matlock, D.K., Kwak, J.-H., Lee, S.-B., "Effect of Carbon and Manganese on the Quenching and Partitioning Response of CMnSi Steels", *ISIJ International*, Vol. 51, pp. 137–144, (2011).
11. Tsipouridis, P., "Mechanical properties of Dual-Phase steels", PhD thesis, pp. 122, (2006).
12. Li, W., Gao, H., Li, Z., Nakashima, H., Hata, S., Tian, W., "Effect of lower bainite/martensite/retained austenite triplex microstructure on the mechanical properties of a low-carbon steel with quenching and partitioning process", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol. 23, pp. 303–313, (2016).
13. Santofimia, M.J., Van Bohemen, S.M.C., Sietsma, J., "Combining bainite and martensite in steel microstructures for light weight applications", *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 113, pp. 143–148, (2013).
14. Katsumata, M., Ishiyama, O., Inoue, T., Tanaka, T., "Microstructure and mechanical properties of bainite containing martensite and retained austenite in low carbon HSLA steels", *Materials Transactions, JIM*, Vol. 32, pp. 715–728, (1991).
15. Maheswari, N., Chowdhury, S.G., Hari Kumar, K.C., Sankaran, S., "Influence of alloying elements on the microstructure evolution and mechanical properties in quenched and partitioned steels", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 600, pp. 12–20, (2014).
16. Xuejun, L.I.H.J.I.N., "Microstructure and Mechanical Properties of 50SiMnNiNb Steel by a Novel Quenching-Partitioning-Austempering Heat Treatment", *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, Vol. 22, pp. 1, (2009).
17. Abbaszadeh, K., Saghafian, H., Kheirandish, S., "Effect of Bainite Morphology on Mechanical Properties of the Mixed Bainite-martensite Microstructure in D6AC Steel", *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 28, pp. 336–342, (2012).
18. Abbaszadeh, K., Kheirandish, S., Saghafian, H., "The effect of lower bainite volume fraction on tensile and impact properties of D6AC medium carbon low alloy ultrahigh strength steel", *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, Vol.

- 7, pp. 31–38, (2010).
19. Meigui, O., Chunlin, Y., Jie, Z., Qifan, X., Huina, Q., "Influence of Cr content and QPT process on the microstructure and properties of cold-coiled spring steel", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 697, pp. 43–54, (2017).
20. Taint, S., Pichler, A., Hauzenberger, K., Stiaszny, P., Werner, E., "Influence of silicon, aluminium, phosphorus and copper on the phase transformations of low alloyed TRIP steels", *steel research international*, Vol. 73, pp. 259–266, (2002).
21. Hironaka, S., Tanaka, H., Matsumoto, T., "Effect of Si on mechanical property of galvanized dual phase steel", *Trans Tech Publ*, (2010).
22. Drumond, J., Girina, O., da Silva Filho, J.F., Fonstein, N., de Oliveira, C.A.S., "Effect of silicon content on the microstructure and mechanical properties of dual-phase steels", *Metallography, Microstructure, and Analysis*, Vol. 1, pp. 217–223, (2012).
23. Kim, B., Sietsma, J., Santo, M.J., "The role of silicon in carbon partitioning processes in martensite / austenite microstructures", *Materials & Design*, Vol. 127, pp. 336–345, (2017).
24. Hell, J.-C., Dehmas, M., Allain, S., Prado, J.M., Hazotte, A., Chateau, J.-P., "Microstructure properties relationships in carbide-free bainitic steels", *ISIJ international*, Vol. 51, pp. 1724–1732, (2011).
25. Edmonds, D., Matlock, D., Speer, J., "The recent development of steels with carbide-free acicular microstructures containing retained austenite", *La Metallurgia Italiana*, (2011).
26. Caballero, F.G., Miller, M.K., Garcia-Mateo, C., "Influence of transformation temperature on carbide precipitation sequence during lower bainite formation", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 146, pp. 50–57, (2014).
27. Xie, Z.J., Han, G., Zhou, W.H., Zeng, C.Y., Shang, C.J., "Study of retained austenite and nano-scale precipitation and their effects on properties of a low alloyed multi-phase steel by the two-step intercritical treatment", *Materials Characterization*, Vol. 113, pp. 60–66, (2016).
28. Mandal, G., Ghosh, S.K., Bera, S., Mukherjee, S., "Effect of partial and full austenitisation on microstructure and mechanical properties of quenching and partitioning steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 676, pp. 56–64, (2016).
29. Yan, S., Liu, X., Liu, W.J., Wu, H., "Comparison on mechanical properties and microstructure of a C-Mn-Si steel treated by quenching and partitioning (Q&P) and quenching and", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 620, pp. 58–66, (2014).
30. Hao, Q., Qin, S., Liu, Y., Chen, N., Huang, W., Rong, Y., "Effect of retained austenite on the dynamic tensile behavior of a novel quenching-partitioning-tempering martensitic steel", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 662, pp. 16–25, (2016).
31. Li, H.Y., Lu, X.W., Wu, X.C., Min, Y.A., Jin, X.J., "Bainitic transformation during the two-step quenching

- and partitioning process in a medium carbon steel containing silicon", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, pp. 6255–6259, (2010).
32. Varshney, A., Sangal, S., Pramanick, A.K., Mondal, K., "Microstructural evidence of nano-carbides in medium carbon high silicon multiphase steels", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 708, pp. 237–247, (2017).
33. Luo, Z.-J., Shen, J.-C., Hang, S.U., Ding, Y.-H., Yang, C.-F., Xing, Z.H.U., "Effect of substructure on toughness of lath martensite/bainite mixed structure in low-carbon steels", *Journal of Iron and Steel Research, International*, Vol. 17, pp. 40–48, (2010).
34. Gao, G., Zhang, H., Gui, X., Luo, P., Tan, Z., Bai, B., "ScienceDirect Enhanced ductility and toughness in an ultrahigh-strength Mn – Si – Cr – C steel : The great potential of ultrafine filmy retained austenite", *Acta Materialia*, Vol. 76, pp. 425–433, (2014).
35. Zhao, P., Gao, G., Misra, R.D.K., Bai, B., "Materials Science & Engineering A Effect of microstructure on the very high cycle fatigue behavior of a bainite / martensite multiphase steel", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 630, pp. 1–7, (2015).
36. Toji, Y., Matsuda, H., Raabe, D., "Acta Materialia Effect of Si on the acceleration of bainite transformation by pre- existing martensite", *Acta Materialia*, Vol. 116, pp. 250–262, (2016).
37. Abdollah-Zadeh, A., Salemi, A., Assadi, H., "Mechanical behavior of CrMo steel with tempered martensite and ferrite bainite martensite microstructure", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 483, pp. 325–328, (2008).

3.2. Mechanical Properties Investigation

Tensile tests are shown in Figure 3. The results of tensile strength variations show that at first, with an increase in the holding time from 5 to 50 s in the molten salt bath 350 °C, an increase of tensile strength has been occurred from 1850 to 2052MPa, and then decreased to 1386MPa in 300s treated samples, and again with increasing the holding time to 1h is unexpectedly increased up to the value of 1460MPa and is stabilized at approximately this level of strength. Also, the comparison of the elongation results (Figure 2) shows an almost inverse trend relative to the tensile strength variations that are developed. The maximum peak in tensile strength values was observed in the samples 350°C-50s due to the presence and interaction of extremely fine multiphases microstructures including 60.1vol.% martensite, 36.2vol.% bainite, and 3.7vol.% retained austenite. For the holding times longer than 50s, the tensile strength decreases due to the bainitic transformation happening and increasing the volume fraction of bainite phase. Then, by holding time increasing in the molten salt bath up to 1h, the tensile strength is increased again to 1460 MPa.

The macrohardness data (Figure 4) shows the similar trends of tensile and yield strength, an unusual behaviour involving a maximum and minimum peaks was developed in hardness data.

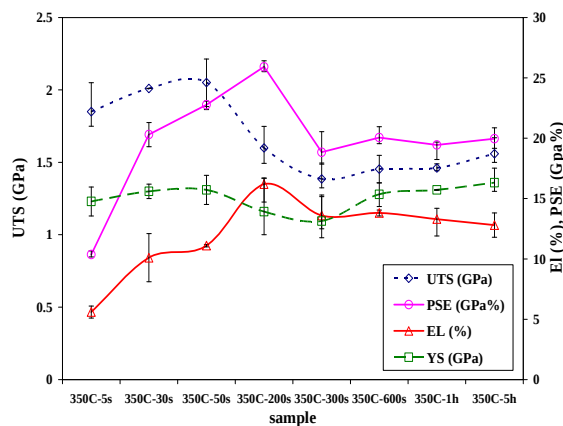


Figure 3. Chart of tensile and yield strength and elongation variation according to holding time in the salt bath 350 °C

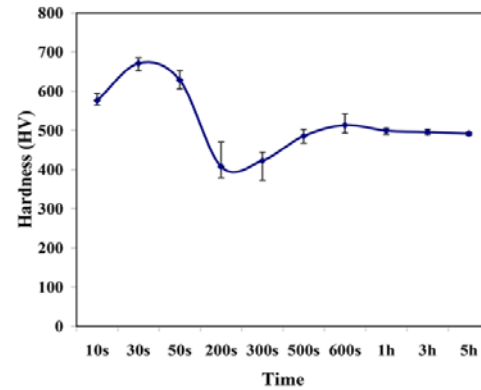


Figure 4. Macrohardness variation for the specimens held in the salt bath 350 °C for different times

4. Conclusion

The results of the application of heat treatment processes on mechanical properties and microstructural changes of the low alloy steel showed that the microcompositic microstructures can be formed including a mixture of martensite-bainite-retained austenite microphases. The mechanical properties of these specimens proved that the tensile strength of the developed microstructures was varied from 2007 to 2052MPa, which is much higher than the reported tensile strength for advanced third-generation of high strength steels. Tensile strength variations by holding time in the molten salt bath include a maximum value for the specimens held for 50s and is equal to 2052MPa, and a minimum value was achieved for the specimens held for 300s, which is equal to 1386MPa.

Investigation of Abnormal Mechanical Behavior of a Low Alloy Spring Steel containing 0.5wt%C-1.7wt%Si Under Bainitic- Martensitic- Retained Austenitic Condition

Shima Pashangeh¹

Hamidreza Karimi Zarchi²

Syyed Sadegh Ghasemi Banadkouki³

1. Introduction

In recent years, research on high-strength steels has increased with the goal of achieving high strength and toughness along with reducing thickness, increasing resource storage and energy, reducing production costs, and reducing environmental pollution. For a long time, the complex effect of retained austenite on the mechanical properties of high strength steels has been taken into consideration, and completely contradictory results have been reported. Some researchers have reported that the retained austenite delayed the necking phenomenon in steel during tensile behaviour and caused the increase of homogeneous plastic deformation and significant work hardening by the TRIP phenomenon. In this research, the effect of phase transformation and microstructure on the mechanical properties of a low-alloy steel with high silicon content was performed under the heat treatment process with the aim of achieving multiphase microstructures to optimize the high level of strength and toughness.

2. Material and Experimental Process

In the present study, a low-alloy steel plate (0.529wt%C-0.721wt%Mn-1.67wt%Si-balanced Fe) with 1 mm thickness after determination of critical temperatures involving $Ac_1=765^{\circ}C$, $Ac_3 = 835^{\circ}C$, $M_s=281^{\circ}C$ and $B_s=470^{\circ}C$ was re-austenitized at $900^{\circ}C$ for 5 minutes and then transferred into the $350^{\circ}C$ salt bath and were kept between 5s to 5h followed with water quenching. Microstructural investigations were performed by using optical and scanning electron microscopes. Mechanical tests including tensile and macrohardness measurements were performed. In the following, specimens are shown with an index including temperature and holding time in the bainitic region.

3. Results and Discussion

3.1. Microstructural Investigation. Microstructural observation carried out by optical microscope (Figure 1) indicate that the volume fraction of retained austenite phase (white areas) increased up to 200 s and by further increasing isothermal holding time decreased. On the

other hand, these observations also showed that the dark lath of the bainite phase is formed after 10 seconds, and the bainite volume fraction increases by holding time. It is worth noting that the studies were carried out by Toji et al. also showed that the presence of silicon causes the growth of the bainite with lath morphology, which is confirmed in the present research.

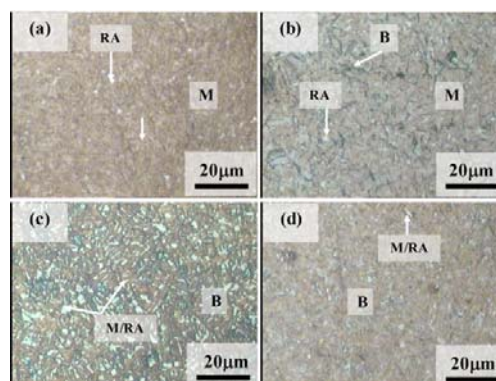


Figure 1. Optical microscopy images for the specimens: (a) $350^{\circ}C$ -5s, (b) $350^{\circ}C$ -30s (c) $350^{\circ}C$ -200s and (d) $350^{\circ}C$ -1h

In order to characterize more details of microstructure, the specimens held for 200s, 1 and 5 h were performed by using a scanning electron microscope (Figure 2). In these figures, bainite areas are dark gray areas and the martensite-retained austenite with blocky shape region are light gray. As can be seen in figure 2 (c), after 5 h holding time, finely microstructure included blocks of martensite-retained austenite.

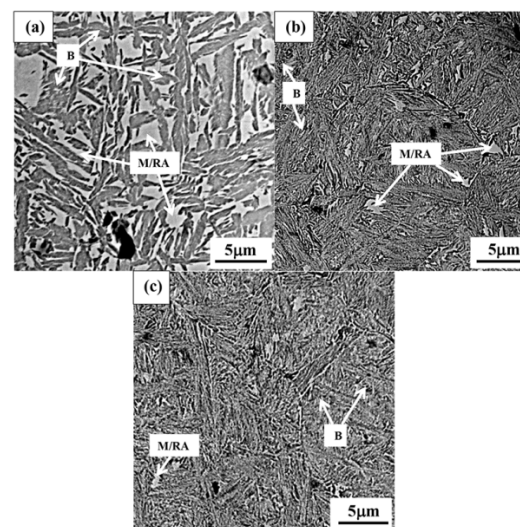


Figure 2. Scanning electron microscopy images for: (a) $350^{\circ}C$ -200s, (b) $350^{\circ}C$ -1h and (c) $350^{\circ}C$ -5h

¹ Ph.d. Student Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

² Corresponding author, Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.
Email: karimizarchi@gmail.com

³ Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

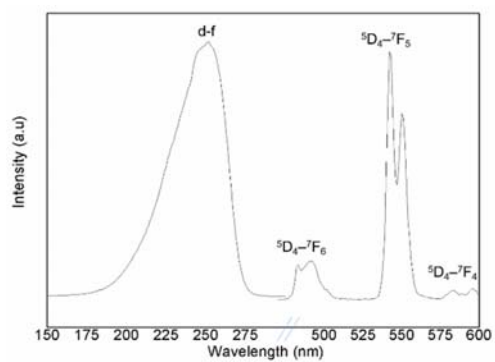


Figure 3. Excitation and emission spectra of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{+3}$

4. Conclusion

In this investigation it was shown that the highest emission characteristics of YSO materials occurs in the compounds which the amounts of consumed SiO_2 is equal to the stoichiometric materials for the formation of Y_2SiO_5 .

Study of Addition of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) on Microstructure and Luminescence Properties of Nanoparticles of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ Phosphor Materials

Seyed Mahdi Rafiaei¹

1. Introduction

In the recent years the phosphor materials with their interesting and versatile characteristics have been concentrated in many industries. Among these applications, electronic parts, solid-state lasers, LEDs, solar cells, optical sensors and monitors can be considered. The luminescence properties of phosphors can be obtained through their doping by rare earths. Generally Y_2O_3 has been known as a host oxide, proper for rare earth elements. According to the results of previous researches, the addition of silica to the luminescent materials results in the reduction of costs and enhancement of luminescence excitation and emission.

2. Experimental

The initial materials include $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, TEOS ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$) and $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, used without any further modifications. Then, via the addition of TEOS to the considered raw materials, the doped YSO compounds in the presence of different quantities of SiO_2 were produced. Then the production was heated in an electric oven at 50°C for 3 days to be dried well. Finally, to remove the remained organic materials and also to reach the proper crystal structure, the obtained productions were calcined at 1200°C for 1 hour.

3. Results and Discussion

In Figure 1 the XRD spectra show that the peaks at the 2θ of 21.98, 28.44, 31.46, 36.08, 47.06, and 48.61 have been originated from silica.

Finally it was proved that the produced phases include SiO_2 , Y_2SiO_5 and Y_2O_3 phases. In this investigation it was interestingly seen that the addition of silica results in the remarkable grain growth while this size increases from 80 nm to about 300-400 nm (Figure 2).

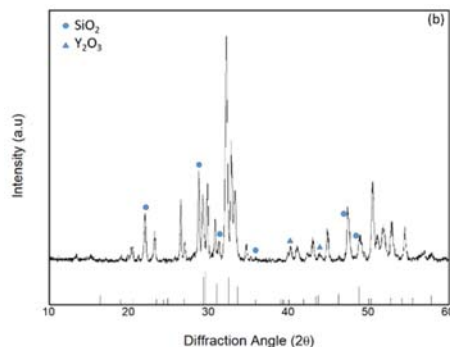
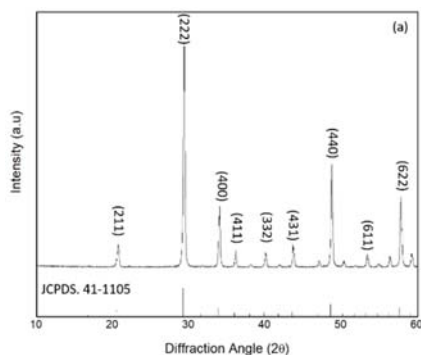


Figure 1. The XRD spectra of (a) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ and (b) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ after heating at 1200°C

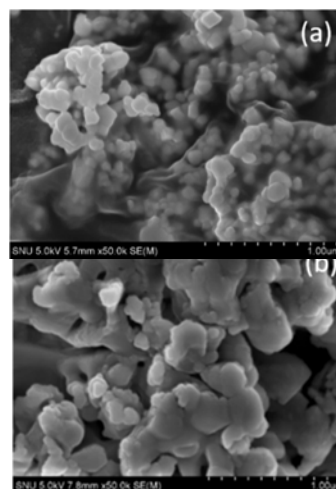


Figure 2. FESEM images of (a) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ and (b) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ phosphors

In addition, it was observed that via the addition of TEOS the surface of synthesized particles is smoother with lower microscopic roughness which results in the enhancement of optical characteristics of phosphor materials. To study the luminescence emission properties, the phosphors were excited under 270 nm. According to Figure 3, it was seen that under the mentioned excitation, the emission peaks have occurred in the wavelength range of 450-600 nm which are related to $^5\text{D}_4-^7\text{F}_J$ ($J=6,5,4$). The graphs of intensity vs. wavelength reveal that the most intense peak was occurred at the wavelength of 541.5 nm, corresponding to $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ electronic transaction. It was found that whenever the amount of SiO_2 is enough for the formation of Y_2SiO_5 , the highest intensity of emission is achieved while higher amounts of silica gives rise to the reduction of luminescence characteristics, which this issue can be interpreted with the presence of impurities beside Y_2SiO_5 phase.

¹ Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Golpayegan University of Technology, Golpayegan, Isfahan, Iran. Email: rafiaei@gut.ac.ir

3- Results and Discussion

There are several models to calculate the melting point and phase diagram of the nano systems. According to Haiming model, the melting enthalpy H_m and melting temperature T_m are proportional to the bond energy and have been deduced to have the same size-dependences as the cohesive energy, namely.

$$\frac{T_m(D)}{T_m(\infty)} \approx \frac{H_m(D)}{H_m(\infty)} \approx \left[1 - \frac{1}{12D/D_0 - 1}\right] \exp\left[\frac{-2S}{3R} \frac{1}{12D/D_0 - 1}\right] \quad (1)$$

$$\frac{\Omega(x,D)}{\Omega(\infty)} = \left[1 - \frac{1}{12D/D_0 - 1}\right] \exp\left[\frac{-2S}{3R} \frac{1}{12D/D_0(x) - 1}\right] \quad (2)$$

Where $\Omega_{(x,D)}$ is atomic interaction energy. $S = H_{b(\infty)}/T_{b(\infty)}$ is the bulk solid-vapor transition entropy of crystals with $H_{b(\infty)}$ and $T_{b(\infty)}$ which are the bulk enthalpy of vaporization and boiling temperature, respectively.

Another model is offered by Tanaka. This model assumes regular solution to investigate the effect of particle size on the solid solution diagram as follows:

$$\Delta G^{Total.Liq} = \Delta G^{Bulk.Liq} + \Delta G^{Surface.Liq} \quad (3)$$

$$\Delta G^{Total.Liq} = \Delta G^{Bulk.Liq} + \Delta G^{Surface.Liq} \quad (4)$$

In the above relations, $\Delta G^{Bulk.Liq}$ and $\Delta G^{Bulk.Sol}$ are the Gibbs free energies of the liquid and solid bulk solutions. The effect of the surface on the overall Gibbs energy, $\Delta G^{Surface.Liq}$ and $\Delta G^{Surface.Sol}$ is also assumed to be as follows:

$$\Delta G^{Surface.Liq} = \frac{2\sigma^{Liq}V^{Liq}}{r} - \frac{2(X_A\sigma_A^{Sol}V_A^{Sol} + X_B\sigma_B^{Sol}V_B^{Sol})}{r} \quad (5)$$

$$\Delta G^{Surface.Sol} = \frac{2\sigma^{Sol}V^{Sol}}{r} - \frac{2(X_A\sigma_A^{Sol}V_A^{Sol} + X_B\sigma_B^{Sol}V_B^{Sol})}{r} \quad (6)$$

In these relations, r is the particle radius, σ^{Liq} and σ^{Sol} are the surface tension of liquid and solid alloys, V^{Liq} and V^{Sol} are the molar volumes of liquid and solid alloys. Also, σ_A^{Sol} and σ_B^{Sol} are the surface tension of pure solids A and B and V_A^{Sol} , and V_B^{Sol} are their molar volumes.

In this study, in order to simplify the relations, the following assumptions have been applied in the calculations:

- 1- The molar fraction of the alloying elements is the same at surface and bulk.
- 2- The temperature dependence of the molar volumes of liquid and solid has been neglected.
- 3- The liquid and solid surface tensile stresses are considered independent to the temperature and are equal to $\sigma_{X,m}^L$ and $1.25\sigma_{X,m}^L$, respectively.

With above assumptions, two models of Heming and Tanaka were applied to the Ag-Pb system, and the diagram of this system was plotted for nanoparticles with a diameter of 10 nm as well as for the bulk state (Figure 3).

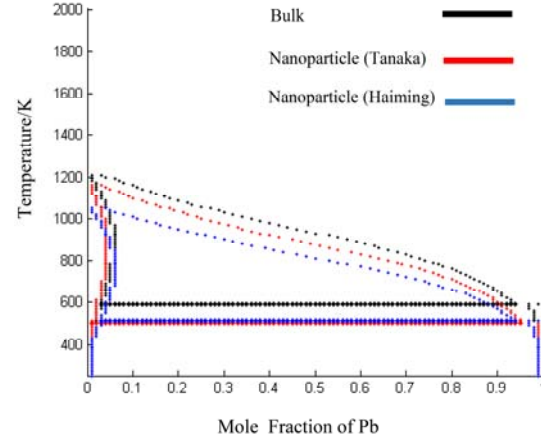


Figure 3- Ag-Pb phase diagram in bulk and nano system (10 nm for particle diameter) based on Haiming and Tanaka models

According to Figure 3, as the particle size decreases, the melting points decrease and the solidus and liquidus lines move downwards due to the effect of the surface factor. Furthermore, in nano scale, the 2-phase region became more limited and the solid solution regions expanded.

4- Conclusion

In this study, a program was developed by MATLAB which can be used for plotting phase diagrams in regular and irregular systems. The basis of the used algorithm was to find the minimum free energy at each temperature and composition. In the second step, the nanoparticles phase diagram for the Ag-Pb binary system was plotted according to the Haiming and Tanaka models. In addition, the results confirmed that the liquidus and solidus lines in the nano scale system move downwards and the 2-phase region becomes limited than that of the bulk system. Furthermore, reaching to nanoscales decreases the solid solubility limits.

Developing phase diagrams for nano binary system by MATLAB

Masoomeh Tavakoli Khorasani¹ Farzaneh Teimoory²
Mostafa Mirjalili³ Samaneh Sahebian⁴

1-Introduction

In the recent years, the use of nanomaterials has been significantly developed, including various industries such as electronics, catalysis, ceramics, magnetic data storage and etc. Nano materials obtain several properties such as high surface area which strongly influences energy states of the constituents leading to higher mechanical strength, lower melting point and different equilibrium phase diagram.

Many studies have been conducted in order to investigate the effect of particle size on the melting point of nanoparticles and their equilibrium phase diagram. Mirjalili and et al. provided a model for predicting the melting point of nanoparticles based on the average coordination number, which demonstrated that the melting temperature was proportional to the mean atomic coordination number. This number in nanoparticles is lower than the bulk material, so the melting temperature of nanoparticles decreases with decreasing particle radius. Lee and et al. examined the effect of particle size on the melting temperature of Ag-Pb alloy. The results of their studies showed that the melting temperature of the particles is linearly related to the particle diameter.

This paper proposes an innovative algorithm for drawing nanoscale phase diagrams in regular and irregular systems by using MATLAB software which affords to draw phase diagrams in bulk and nano state with acceptable accuracy in the shortest possible time.

2- Experimental

In this study, in order to simplify the calculations, the Gibbs free energy equations of all phases were first calculated with two variables of temperature and atomic percentage. Actually, at a certain temperature, the free energy of each phase was calculated according to the partial percentages of constituents. In considered temperatures, the Gibbs free energy diagrams of each phase at all atomic percentages were compared with each other and the phase with the lowest energy was stored in a matrix (Table 1 and Figure 1). This process was repeated for all temperatures.

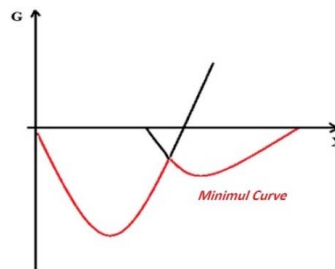


Figure 1- Finding the minimum free energy curves at a given temperature in all atomic percentages

Table 1- Finding the minimum free energy matrix at a given temperature in all atomic percentages

	X_s	X_s+X_{step}	...	X_f
G_1	$G_1(X_s)$	$G_1(X_s+X_{step})$	...	$G_1(X_f)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$
G_{nL}	G_{nL}	$G_{nL}(X_s+X_{step})$	...	$G_{nL}(X_f)$
G_{nL+1}	G_{nL+1}	$G_{nL+1}(X_s+X_{step})$	...	$G_{nL+1}(X_f)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$
G_{nL+nS}	G_{nL+nS}	$G_{nL+nS}(X_s+X_{step})$	...	$G_{nL+nS}(X_f)$
G_{min}	G_{min}	$G_{min}(X_s+X_{step})$	...	$G_{min}(X_f)$

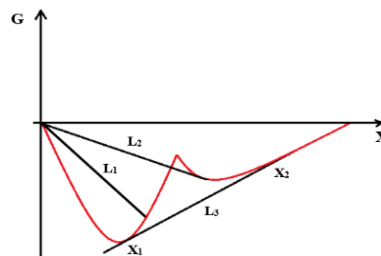


Figure 2- Calculating the connected lines at a given temperature and comparing them with the minimum free energy curve. It is clear that only the L3 line is below the minimum curve at all X-axis intervals, so X1 and X2 points were saved in the final matrix.

Finally, tangent lines of two points were drawn on minimal curve. For this purpose, each point from the curve was connected by the line to all subsequent points on the curve. Then, each line drawn was compared with the minimal curve for all longitudinal axis values (atomic percentage). The tangent line must be completely lower than the values of minimal curve at all atomic percentage (Figure 2). Consequently, the points of the minimal curve which were connected by the tangent line were collected in a final matrix. In the last step, the phase diagram was obtained by drawing the final matrix.

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

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

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

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

applied potential according to the results of the EDX analysis.

Table 2. The compositions and the molar entropies of mixing of the CoCrFeMnNi films, depending on the different parameters of the electrodeposition, for 1 h.

Condition	Elements (% at)					ΔS_{mix} (J/Kmol)
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	
4 v	19/88	10/31	26/10	36/42	7/30	12/179
5 v	24/44	11/96	19/73	37/04	6/83	12/22
6 v	19/30	9/07	26/58	37/65	7/40	12/037

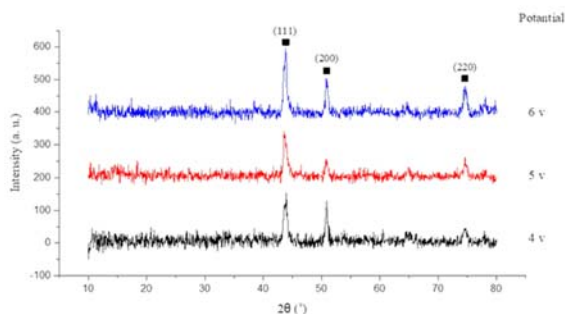


Figure 1. XRD patterns of the CoCrFeMnNi films deposited at different potentials

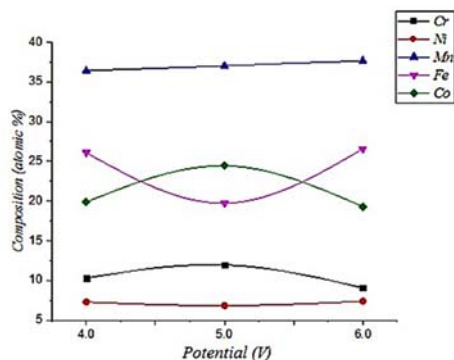


Figure 2. Variation of the chemical composition of the coating

Figures 3 to 5 present the SEM micrographs of the CoCrFeMnNi thin film samples that synthesized in 4, 5, and 6 v, respectively. As seen in Figure 4, the samples have a smooth and non-cracked surface. The average crystallite size was about 109 to 163 nm. There are some hydrogen blisters on the coating surface that can be caused by low overvoltage at this potential and the production of H_2 after the decomposition of chromium hydride. Based on the results of EDX analysis, the manganese amount in this sample is less than the others. Because of the large atomic radius of the manganese, which can lead to internal stresses in the coating, the low and non-cracking properties of this coating can be justified.

As seen in Figure 5, the coating is layered and has an uneven surface. There are blisters on the coating surface, and in some places, the effects of blistering are also observed. The surface consists of several cracks that in some places the cracks are branched to greater width and

depth. The size of the crystals was calculated to be about 143 to 210 nm. According to EDX results, this coating contains the maximum amount of cobalt and chromium and the minimum amount of iron and nickel compared to other samples. Therefore, the presence of cracks on the coating surface can be attributed to low nickel and high cobalt values.

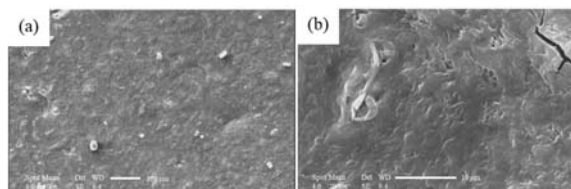


Figure 3. Scanning electron micrographs of the CoCrFeMnNi film deposited at a potential of 5v.

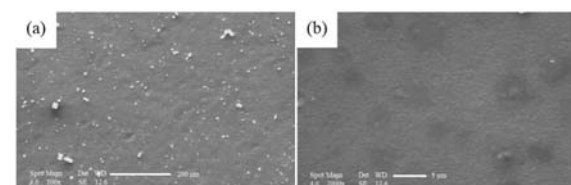


Figure 4. Scanning electron micrographs of the CoCrFeMnNi film deposited at a potential of 4v.

Figure 6 presents a crack-free coating with small hydrogen blister effects on its surface. Based on the results of XRD analysis, the size of the sample crystals was calculated to be about 119 to 140 nm. The results of EDX analysis showed that in this coating there is a minimum amount of chromium and cobalt and the maximum amount of manganese and nickel, which according to the values of cobalt and nickel can be justified without cracking the coating.

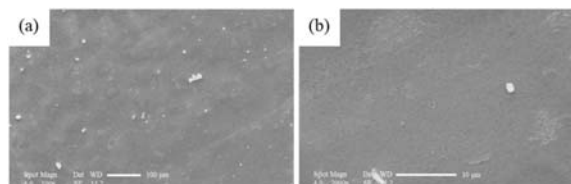


Figure 5. Scanning electron micrographs of the CoCrFeMnNi film deposited at a potential of 6v.

5. Conclusion

The CoCrFeMnNi high-entropy alloy coating film was successfully synthesized by the potentiostat electrochemical deposition at 4 to 6 v of a DMF- CH_3CN organic system.

EDX analysis showed that at a potential greater than 4 v, all five elements were deposited and the chemical composition changed by the applied potential. In all cases, the mixing entropy was about 12 J/Kmol, within the range of high entropy alloy formation. The results of GXR analysis proved the formation of single FCC phase solid-solution structure. The coatings morphology was observed to be smooth, cracked, and compacted.

The feasibility of Producing CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Coatings by Electrochemical Deposition Method and its Characterization

Fateme Yoosefan¹ Ali Ashrafi²

Sayed Mahmoud MonirVaghefi³

1. Introduction

High entropy alloys (HEAs) are new types of metallic materials, which unlike traditional alloys, are not based on the main element, but present a multi-component feature. HEAs comprise five or more elements in either equimolar or near-equi-molar proportion. Solid solutions composed of many elements will be more stable because of their large mixing entropies, which can significantly diminish the free energy of the system and make a random solid solution more stable than the ordered phases. Recently, intensive research efforts have been dedicated to developing HEA systems with simple crystal structures. The main aim of these investigations has been attaining properties such as good corrosion resistance, high strength, high hardness, and good toughness. In this regard, the selection of a suitable HEA system is of great importance.

Most studies have produced high entropy alloys through arc melting. Various alloys were investigated as potential functional coatings for different applications that synthesized mainly through physical deposition methods such as magnetron sputtering. Electrodeposition is one of the most efficient and affordable techniques for obtaining new materials with tailored properties.

Types of electrolytes used in electrochemical sedimentation processes include liquid solutions, fused salts, ionic liquids, and ionically conducting solids. Non-aqueous solvents, because of their features such as high electrical conductivity, good chemical and thermal stability, wide operating temperature range and the wide electrochemical window that prevents the regeneration of H₂ gas and hydroxide, are the best alternatives to deposit the metallic coatings such as HEAs. In a study, BiFeCoNiMn, MgMnFeCoNiGd and TmFeCoNiMn HEA thin films were synthesized using electrochemical deposition in DMF (or DMSO) and CH₃CN.

To investigate the corrosion behavior of these alloys, researchers have synthesized various HEAs containing elements like as Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti, and V, which have shown significant oxidation and corrosion resistance. Also, the Corrosion resistance of high entropy alloys of CoCrFeMnNi was studied.

For the first time, the CoCrFeMnNi HEA coating was synthesized by electrochemical deposition by this group. Because of its good corrosion resistance, the alloy produced is a pleasant choice for coating applications in corrosion protection.

2. Experimental

Before the plating process, the Cu substrates were pre-treated by polishing with abrasive emery papers, followed by electrochemical etching in a H₃PO₄ (30%) solution and rinsing with double-distilled water.

The electrodeposition of the high entropy alloys and the electrochemical studies were carried out at 298 K via a DC Power Supply generator. The HEA thin films were deposited on copper substrates by potentiostatic electrodeposition in an electrolyte based on a DMF-CH₃CN organic system, which contained FeCl₂, CrCl₃, MnCl₂, NiCl₂, CoCl₂, and LiClO₄. The electrolyte composition is given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of the electrolyte

CoCl ₂ (mol/L)	CrCl ₃ (mol/L)	FeCl ₂ (mol/L)	MnCl ₂ (mol/L)	NiCl ₂ (mol/L)
0/01	0/013	0/01	0/0103	0/001

The electrochemical cell comprises two electrodes, platinum as an anode and substrate as a cathode. Electrodeposition was performed at 1 to 6 volts for 60 min. The morphology and the chemical composition of the high entropy alloy thin films were analyzed via a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). The crystal structure of the samples was determined by grazing incidence X-ray diffractometry (GXR). The tests were performed according to the ASTM G8 standard and were repeated 3 times. The results presented are the average of the three tests.

3. Results and Discussion

The EDS results of the films reported in Table 3 showed that the chemical composition of the films synthesized at a potential of 1 to 4 volts included only nickel and iron elements. However, EDX results showed that the films at a potential of 4-6 v contained all five elements present in the solution and were successfully coated. The mixing entropy of the coatings was calculated (Table 2). As seen, the entropy of mixing under all conditions is in the range of high entropy alloy formation.

The XRD patterns of the deposited films on the Cu substrates were examined within a range of 2θ = 10–80 degrees and are given in Figure. 1. No diffraction peaks can be found for the as-deposited films, except the simple face-centered-cubic (FCC) solid-solution structure. After simulation by X'Pert High Score Plus software, the lattice constant a = 3.6 Å can be calculated from the XRD results via Bragg's law (Figure 1).

The EDS results confirm that the deposits are composed of five elements. Figure 2 shows the changes in the chemical composition of the coating with the change in

¹. Master student, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

². Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology. Email: Ashrafi@cc.iut.ac.ir

³. Associate Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

is found that the selected parameters are fitted correctly in the model. Finally, the model obtained for the process is as follows.

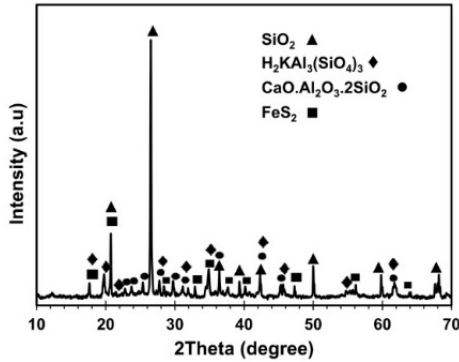


Figure 1. XRD pattern of mineral ore specimen

$$\begin{aligned} \text{Copper leaching (\%)} = & 97.36 - 0.47 \times \frac{S}{L} + 1.07 \times \%T.t - 0.68 \times \\ & \text{Fe content} + 0.51 \times \frac{S}{L} \times \%T.t - 1.17 \times \%T.t \times \text{Fe content} - \\ & 1.06 \times (S/L)^2 - 0.88 \times (\text{Fe content})^2 \end{aligned}$$

For the interpretation of the results, the perturbation plots of the model is presented in Figure 2. It shows the effect of different factors of the solid-to-liquid ratio (b), the iron content (e), and the percentage of bacteria T.t (f) in the constant value of the other parameters. The ratio of solid to liquid and the iron content has a negative effect and the percentage of bacteria T.t has a positive effect on the percentage of copper leaching.

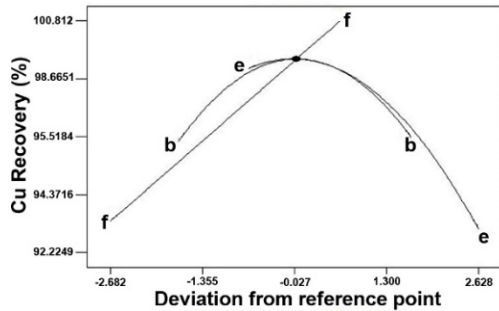


Figure 2. Perturbation plots

Figure 3 shows the three-dimensional interaction between the two parameters of the solid-to-liquid ratio and the percentage of bacteria T.t. In fact, these interactions indicate that the effect created by a parameter depends on the level of other parameters. As can be seen, the high percentage of bacteria T.t has a negative effect on the increase of solids content, while in the lower percentage of this bacterium, increasing the amount of solid-to-liquid ratio results in a further decrease in the Cu recovery.

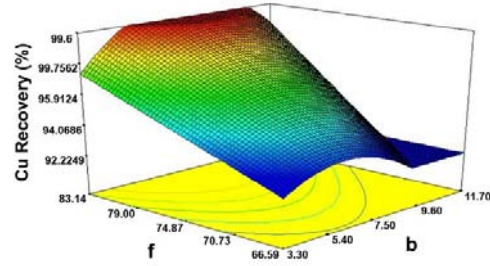


Figure 3. Three-dimensional plot of Cu recovery for solid-to-liquid ratio (b) and percentage of bacteria T.t (f)

The interaction between the percentage of bacteria T.t and the amount of iron in a solid to liquid ratio of 7.5 is shown in Figure 4. The interaction between the amount of iron and the percentage of bacteria T.t indicates that the percentage of bacteria for high and low levels of iron content has a very low and very high effect on the Cu recovery, respectively.

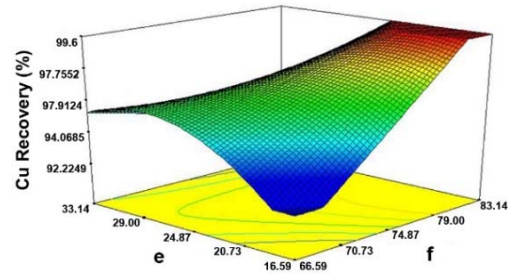


Figure 4. Three-dimensional plot of Cu recovery for iron content (e) and the percentage of bacteria T.t (f)

The optimum conditions were as a solid-to-liquid ratio of 55.7 g/ml, 80% T.t., iron content of 20 g/ml and copper extraction of 99.4% by the model. In order to ensure this, a practical leaching test was conducted under the proposed optimum conditions and the dissolution rate reached about 98.8.

4. Conclusion

The optimum conditions were determined using statistical analysis and analysis of variance (ANOVA). The optimum conditions for the copper recovery of 99.4% were pulp density of 7.55 g/mL, 80% of T.t bacteria and 20 g/L of Fe. Also, the most effective factor for the copper recovery was the percent of T.t bacteria. Furthermore, the statistical analysis indicates that the model fits the experimental data well.

Optimization of Effective Parameters on Copper Bioleaching from Low-Grade Sulfide Ore from Shahrababak Copper Complex

Saman Sheibani¹ Saeed Beikzadeh Noee²

Fereshteh Rashchi³

1. Introduction

In recent years, attention has been paid to the recovery of metals from low-grade mines, the sustained production processes, used catalysts, slag and dusts from production processes. Due to the relatively low grade of metals in these secondary sources, hydrometallurgy is often used. Microbial leaching processes are particularly suitable for the processing of secondary copper sulfides such as chalcocite (Cu_2S), digenite (Cu_9S_5), bornite (Cu_5FeS_4), and covellite (CuS). Common mesophilic bacteria in copper sulfide leaching are *Acidithiobacillus Ferrooxidans* (T.f), *Acidithiobacillus Thiooxidans* (T.t) and *Leptospirillum Ferrooxidans* (L.f). Several important parameters including temperature, pH, nutrients, pulp density, sulfide minerals, O_2 and CO_2 , and metal toxicity affect bioleaching of copper. These parameters affect the process and ability of bacteria in recovery of metals. On the other hand, the use of the design of experiments (DOE) method with the help of software engineering to examine and model the microbial leaching process will allow the interactions of the effective parameters in the process to achieve the best conditions for achieving the highest level of the copper leaching. It should be noted that in the usual methods, only one parameter is optimized separately, but in this method, the parameters are simultaneously examined and the possibility of evaluate their interactions is possible. In this research, the effective parameters on bioleaching of copper from low grade copper-sulfide ore from Shahrababak copper complex were investigated using DOE.

2. Experimental

Two types of bacteria T.f and T.t were used for microbial leaching experiments. The microorganisms used in this study were prepared from the microorganisms' bank of the Shahrababak copper complex. To conduct microbial leaching experiments, it is necessary that each microorganism grows in its own culture medium and produces acid. Copper leaching was analyzed by Atomic Absorption Spectrometer (AA spectrometer, UNICAM939). The X-ray Fluorescence (XRF, ARL Optimax) was used to determine and measure the amount of elements in the mineral sample. In order to identify the phases, X-ray diffraction (XRD, Philips-X'pert model) was used. After adaptation, bioleaching process tests were performed in 500 mL Erlenmeyer containing, 250 ml of

nutrient and 10% of inoculum bacterial solutions incubated in an orbital shaker incubator at 150 rpm in six different cultures. To investigate the amount of copper dissolution in different days, a 10 mL sample of the solution was isolated and after filtering, the resulting clear solution was analyzed by AAS. Response surface methodology was applied to optimize the leaching of copper. The individual effects and possible interactions of pulp density, percent of T.t bacteria and Fe content on the bioleaching of copper were investigated. The optimum conditions were determined using statistical analysis and analysis of variance (ANOVA). The test parameters and their levels are shown in Table 1.

Table 1. Test parameters and their levels

Factor	Name	Low level	Central level	High level
a	Percentage of bacterial inoculum	10	15	20
b	Solid to liquid ratio (g/mL)	5	15	25
c	S content (g/mL)	5	12.5	20
d	pH	0.75	1.63	2.5
e	Fe content (g/mL)	20	45	70
f	T.t percentage	20	50	80

The selection of variables levels was done according to the results of screening tests. Variables and their levels are given in Table 2.

Table 2. Variables and their levels

Factor	$-\alpha$	Low level	0	High level	$+\alpha$
b	3.3	5	7.5	10	11.7
f	66.59	70	75	80	83.14
e	16.59	20	25	30	33.14

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD pattern of mineral ore specimen. The presence of copper in the form of secondary sulfides and low chalcopyrite levels have provided conditions for the use of microbial leaching.

Among the parameters, the bacterial percentage T.t, the solid-to-liquid ratio and the iron content are effective. In fact, the pH parameter is an effective parameter and the expressed pH is related to the start of the experiments. But, pH changes over time as the microbial leaching of copper sulfide ore occurs. According to the results of screening test, the response surface method was used to optimize the process. Parameters of solid-to-liquid ratio, T.t and iron content are effective parameters. Given the Fisher's test value and the percentage of participation, it

¹ * Corresponding Author, Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.Email: ssheibani@ut.ac.ir.

² MSc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

³ Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

temperatures, respectively; at 3, 8 and 15 hours of ball milling. X-ray diffraction and scanning electron microscopy analyses were used in order to determine the causes of this temperature reduction.

The quasi-stable gamma-magnesium hydride phase is visible in both nanocomposites groups after 3 hours milling process. This phase can affect the hydrogen properties of magnesium hydride, due to its quasi-stability which has lower desorption temperature than magnesium beta-hydride phase. Volume contraction and stresses applied on the mass of β -magnesium hydride are the reasons for effect of gamma phase on β phase desorption temperature. The applied strain caused by the gamma phase reduces the beta stability. Therefore it improves absorption and desorption kinetics. The quasi-stable gamma-magnesium hydride phase has lower desorption hydrogen enthalpy than magnesium hydride that can affect hydrogen desorption thermodynamics, it can't be considered as the main factor to improve the hydrogen properties of magnesium hydride, due to its low value. The magnesium oxide phase is observed in the X-ray diffraction results of both composite specimens. This phase forms some layers by forming oxide layers on surface that prevent release of oxygen and magnesium nucleation from magnesium hydride and affects the hydrogen desorption properties negatively. By comparing diffraction patterns, it is observed that the intensity of MgO peaks in 10 wt% Ta₂O₅ samples are greater than that of 20 wt% Ta₂O₅ samples at similar milling time which could be due to higher percentage of Ta₂O₅ that is because of its catalytic properties preventing intensive oxidation of newly created magnesium levels causes from milling process. According to XRD analysis, in magnesium hydride samples containing 10 wt% Ta₂O₅ have not been observed any other intermetallic compound that the low amount of additive (10% by weight) can be attributed as the main factor. However, relatively poor peaks of TaH_{0.48} hydride compound were observed after 3 hours milling time in the results of magnesium hydride samples containing 20 wt% Ta₂O₅, which do not show a significant change in their peaks with increasing milling time. Tantalum hydride is an amorphous compound that improves dehydrogenation temperature.

By adding the catalyst to pure magnesium hydride, intensity of the peaks in all specimens has decreased indicating a reduction in the grain size due to addition of the catalyst. Peak intensity in MT2 decreased more than MT1 samples at the same time of milling process. These results indicate a reduction in the grain size of the synthesized samples compared to pure magnesium hydride and also a further decrease in MT2 compared to MT1 samples. Oxide catalysts act as small balls in milling process which lead to a further reduction in grain size and particle size. Ta₂O₅ is a brittle and fragile oxide catalyst, therefore it can help magnesium hydride to grind further. For this reason, grain size in pure composite samples was reduced relative to pure hydride. On the other hand, it seems that in MT2 samples,

the grain size is reduced further due to the higher percentage of Ta₂O₅. The grain size and lattice strain calculated by Williamson-Hall method confirms a further reduction in grain size of MT2 samples. It can be seen in both composite samples, by increasing milling time, grain size shows a decreasing trend. Regarding to the strain values obtained in this study, it can be claimed that lattice strain with higher values in MT1 samples can play an important role to improve the hydrogen properties. The numerical results of particle size parameters obtained from the MIP Image Analyzer software show a sharp decrease in particle size in both composite samples after 3 hours milling. It seems that small amount of both catalysts has a significant effect on mechanical milling process. The morphological study of powders shows that there is no significant change in particle size with increasing milling time from 3 to 8 hours. Furthermore, as milling time increases in MT1 and MT2 samples, the particle size increases, too, due to the agglomeration phenomenon which can have a negative effect on the dehydrogenation temperature. However, this negative effect is very low, due to a slight increase in particle size.

Table 2. Average particle size (D), grain size (d), lattice strain (ϵ) and desorption temperature (T) of composite compounds after mechanical alloying.

composites-Time, h	D μm	d nm	ϵ %	T °C
MT1-3	0.27	13.3	2	382
MT1-8	0.31	12.6	1.5	385
MT1-15	0.36	12.27	1.8	389
MT2-3	0.25	10.83	1.2	370
MT2-8	0.34	10.74	1.74	369
MT2-15	0.38	8.61	0.91	360

4. Conclusion

1. The greatest changes in grain size and particle size are observed in the initial milling time.
2. The catalytic compounds containing Ta₂O₅ has led to a significant reduction in the grain size and particle size due to its high brittleness.
3. MT2 nanocomposites with a higher percentage of oxidized and brittle Ta₂O₅ catalysts have lower grain size and dehydrogenation temperatures than MT1 samples.

Effect of Tantalum Oxide Addition on Hydrogen Treatment of Magnesium Hydride Nano-Composite Produced by Mechanical Alloying

Milad Mehrabi¹ Mohamad Rajabi²

Seyyed JamalHosseinipour³

1. Introduction

In recent years the Hydrogen was considered as fuel by many researchers and scientists. Given that solid mode storage of Hydrogen is the safest and the most productive mode, many projects have been defined in the field of improving Hydrogen properties of the metals with the most capacity of Hydrogen Storage. The compositions of materials contain Niobium were used in many researches and the desired results were presented in multiple articles. According to the similarities of Tantalum to Niobium in chemical and physical properties, and by considering that there are rare researches about the effect of compositions of Ta on Hydrogen properties of metals, the decision of studying effects of Tantalum Oxide on MgH₂ as base metal was made after reading many articles about the compositions of Tantalum. In this research, two compositions of Tantalum Oxide with Magnesium Hydride were prepared and the effect of additives and ball milling time as the preparation method on physical properties and also dehydrogenation properties, were evaluated and were compared with ball milled pure Magnesium Hydride.

2. Experimental

Two compositions of MgH₂-10%wt Ta₂O₅, MT1 samples; and MgH₂-20%wt Ta₂O₅, MT2 samples; were prepared by ball milling of Magnesium Hydride and tantalum oxide powders under Argon atmosphere for 3, 8 and 15 hours. As noted before for comparison, the pure Magnesium Hydride powders were ball milled at the same conditions. Phase transformations of pure Magnesium Hydride and Composites Compounds were determined by X-Ray Diffraction equipment (XRD). Grain size (d) and Lattice Strain (ε) evaluated by Williamson-Hall equation:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A\epsilon \sin \theta$$

Where β is full width at half of maximum height of peak, λ is the wavelength of x-rays, θ is Bragg angle and A is constant value.

Transformation morphology of powder particles were studied by Field Emission Scanning Electron Microscope

(FE-SEM). Average of powder particle size were evaluated by MIP Image Analyzer on Electron Microscope Images. Finally, to define dehydrogenation temperature, the Differential Scanning Calorimetry Analysis (DSC) were used under pure Nitrogen atmosphere.

3. Results and Discussions

3.1. Pure Magnesium Hydride

By increasing the Ball Milling time the Beta-Magnesium Hydride phase peaks became Wider but the intensity of the peaks were decreased. The Gama- Magnesium Hydride that is a semi-stable kind of Beta phase, was created after 3 hours ball milling. By increasing the Ball Milling time the amount of Gama phase will be increased but many fewer than Beta phase. The Gama phase have effect on decreasing of dehydrogenation temperature but according to the insignificant amount of this phase, it is not the main reason for this temperature decreasing. Although the Argon atmosphere were used, but the MgO phase were created because of reactivity and sensitivity of MgH to Oxygen. As the peaks became wider due to increasing the Ball Milling time, the Grain Size and Lattice strain have decreasing and increasing trend, respectively. In early hours of ball milling, the decrease in particle sizes are noticeable but in the following, the reduction in particle size will show reduction in the intensity of decreasing. The dehydrogenation temperature of MgH was 431 Degrees of Centigrade before ball milling, this temperature reduce to 405, 396 and 390 Degrees of Centigrade respectively after 3, 8 and 15 hours ball milling.

Table 1. Average particle size (D), grain size (d), lattice strain (ε) and desorption temperature (T) of pure milled and un-milled MgH₂ after mechanical alloying for different times

Time h	Phase	D μm	d nm	ε %	T °C
0	β	35	48	0	431
3	β, γ, MgO	10.6	27	0.6	405
8	β, γ, MgO	3.1	22	0.8	396
15	β, γ, MgO	1.4	13	0.85	390

3.2. Composite Compounds

Addition of 10 % wt Ta₂O₅ to magnesium hydride as well as its mechanical alloying at different times of milling process reduced the dehydrogenation temperature in comparison with the pure magnesium hydride in the same times. The temperature changes from 405 to 382 °C in MT1-3, from 396 to 385 °C in MT1-8 and from 390 to 389 °C in MT1-15 composites. The temperature reduction trend in MT2-3, MT2-8 and MT2-15 samples with a greater intensity than MT1 composites show 370, 369 and 360 °C

¹ M.Sc. Department of Materials Science and Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

² Corresponding Author: Associate professor, Department of Materials Science and Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran. Email: m.rajabi@nit.ac.ir

³ Associate professor, Department of Materials Science and Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

which results in creation of martensitic. In coarse particle HAZ zone (Figure 3d), where temperature is much more than AC_3 , HAZ micro-structure is coarse particle martensitic. High cooling speed and increasing size of the primary particle propels phasic transformation to making martensitic.

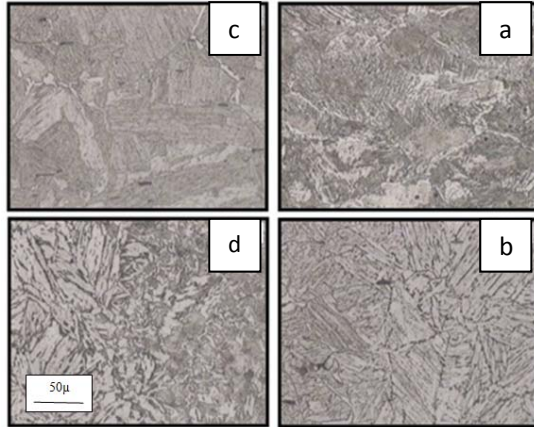


Figure 3. Micro-structure of different resistance spot welding zones of martensitic high strength steel with magnifying of 200 (a). Welding metal; (b). Base metal; (c). Mid critical HAZ; and (d). Coarse particle HAZ

High strength steels have a hardness of about 400 Vickers, which increases by increasing the martensitic phase. The amount of magnesium in St52 steel is high and since magnesium stabilizes ferrite, it is predictable that ferrite phase increases in the welding zone, which results in decrease hardness because of phase changing from martensitic to ferrite. Figure 4 is about hardness number of welding zone. According to hardness of the samples for similar junctions, hardness of these steels is about 200-380 Vickers. Therefore, as predicted, hardness of welding zone decreased in compare with base metal.

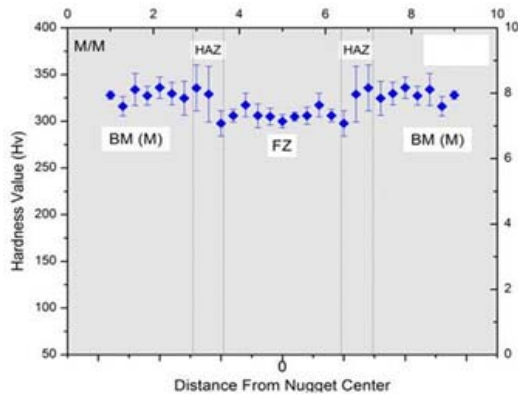


Figure 4. Profile of similar junction of high strength advanced martensitic steel

4. Conclusion

HAZ in similar junctions of high strength martensitic steels gets softer.

In low currents, fracture is an intersection, but as the current gets higher than 9.5 kA environmental break occurs. In very high currents no junction forms.

Diameter of welding button rises by increasing current and when critical current (9.5 kA) is applied in advanced high strength martensitic steels, critical size of welding button is about 9.2mm.

Investigation Spot Welding in Similar Joints of Martensitic Advanced High Strength Steels (AHSS)

Mehran Tadayonsaidi^{1*} Babak Ghorbanian²

1. Introduction

Because of high speed, availability, and automatability, spot resistance welding is used in industries such as car and airplane manufacturing and other similar industries. Despite all of these advantages, it is remarkable that factories pay lots of moneys in order to control this process and have optimum welding. To have a flawless welding, many parameters have to be considered optimally and conditions have to be controlled in a way that set of conditions are kept in a constant form. In processes of spot welding, junction on the surface by pressure and heat is done continuously. Since metals have electrical resistance, their temperature rises in response of electric current, if this increase in temperature is as much that the metal gets to its melting spot, it melts. The needed heat of metals to melt is determined by the equation 1.

$$\text{Eq.1: } Q = RI^2T$$

T= temperature

I= electric current

R= resistance

Q=heat

According to this, spot welding is done by applying a high current in a short period of time, which its continuity is obtained by a pressure force from electrodes. This process results in a local rise in temperature in a small area of parts that, in turn makes a plastic area that because of applying pressure (without current until the metal cools), changing in shape continues and results in a permanent conjunction with high strength.

2. Experimental

Multi-phase martensitic steels have the highest tensional strength between high strength martensitic steels. Elements such as magnesium, silicon and chrome are found in these steels, which their presence is to increase hardness. Carbon is also used to increase strength. In this study choosing steel has been according to chemical compound. For this purpose, micro-alloy st52 steels with low carbon were used. Results of chemical analysis of this sheet has been mentioned as quantometer in Table 1.

Table 1. Chemical specifications of steel

P	S	Si	Mg	C	Steel
0.002	0.03	0.06	0.48	0.14	St52

After chemical analysis and before any thermal work on sheets, each of them was cut according to the standard of

ANNI/AWS/SAE/D8.9-97 for doing tensile test. A standard sample of this test is mentioned in Figure 1.

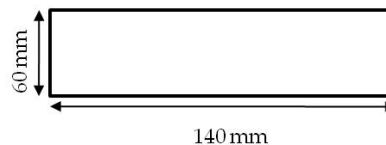


Figure 1. Dimensions of a standard sample for tensile test (Length: 140mm, width: 60mm, and thickness: 1mm)

3. Results and Discussion

Figure 2 shows the macro structure of weld for similar junction of advanced high strength martensitic steel in low currents of welding. As it can be seen, because of the thermal cycle of the point welding process, a heterogeneous structure is formed in the area of junction and all junctions in the melting zone have oriented freezing with pillar pieces. These pillars have grown from around the welding button to the center. Additionally, in similar junctions of high strength martensitic steel, melting in both upper and lower sheets is same.

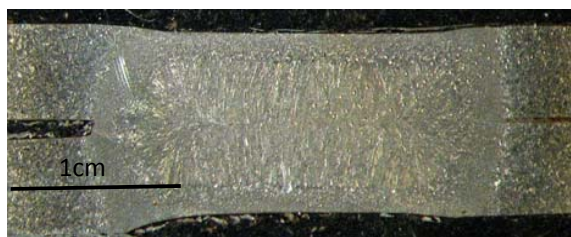


Figure 2. Macro-structure of welding sample of similar junction M/M

Figure 3a shows micro-structure of the welding metal, which martensitic micro-structure and dendritic pieces can be seen inside it. In this figure the percentage of martensitic phase has been estimated about 60. Figure 3b shows micro-structure of the base metal, which acicular martensitic phase can be seen in it. This structure can be seen in steels with low percentage of carbon. Martensitic units in this figure look like needles that are in bigger packs. Micro-structure of the seen melting zone is martensitic for each of the studied welds, which has oriented and acicular freezing from the welding boundary to the center. Figure 3.B shows HAZ critical micro-structure and Figure 3.C shows coarse particle HAZ. These figures show that HAZ micro-structure has also been made up from martensitic phase, but as some studies have shown, by cooling austenite and according to factors such as carbon percentage and cooling speed, it can change to phases such as perlite and Bainite (which weren't seen in this test). In mid critical HAZ zone (Figure 3.c), since austenite gets in the ferrite-austenite zone, this phase enriches from carbon and its hardness increases,

¹ Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

Email: tadayon@kiaau.ac.ir

² M.Sc., Department of Materials Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

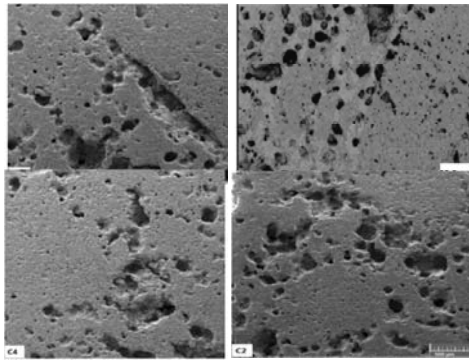


Figure 2. Microstructure of the samples after sintering at 1620 °C for 2 h

In the sample $q=0.23$, there was a large porosity at the contact surface of the slag and refractory because of the dissolution of matrix in the slag. In samples C1 and C4, the boundary between the penetration zone and the refractory was not detectable but the porous layer was seen at the interface of refractory/slag contact. In the sample C2, density was higher at the interface of refractory/slag contact and there was less porosity around the aggregates. Main phases of the samples were alumina and spinel (Figure 3) that the percentage of spinel does not change much. The gellenite phase is reduced by slag attack. The iron silicate phase was formed in the penetration region of $q=0.23$ sample. Hibonite has the highest intensity in C2 sample and is low in $q=0.23$ and C1 samples. Despite the lower Hibonite phase and the higher porosity in the C4 sample than the C1 sample, corrosion is lower at C4. This can be attributed to the presence of Zirconia in the matrix of this composition. A small zircon peak was observed in the composition of this sample. Zirconia reacts with the SiO_2 from the slag and preventing its attacking the field and forming low temperature phases.

The incident that occurs in tabular alumina aggregates can be shown in Figure 4. It seems that during the reaction between aggregates and slag, the slag penetrates into some of the aggregates porosity and accelerates the corrosion.

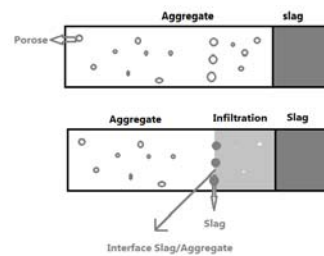


Figure 4. A large image of the slag penetration into the aggregate

5- Conclusion

Low cemented alumina mixes were prepared and the effects of 1, 2, and 4 wt.% added colloidal zirconia on its the porosity, microstructure and corrosion resistance was investigated. Colloidal zirconia was also prepared in this study and the cement content of alumina refractory has been replaced by colloidal zirconia. Corrosion resistance of alumina refractory was improved by adding 2 wt.% of colloidal zirconia, while the porosity was increased. In the samples using 2 wt.% of colloidal zirconia (C2 sample), the new formed phase acted as a protective layer against the attack of the slag and pronounced as the main factor in the improvement of the corrosion resistance. Corrosion resistance was also improved by adding 4 wt.% of colloidal zirconia while, adding 1wt.% of colloidal zirconia had not a remarkable effect. Zircon formation by adding 4wt.% of colloidal zirconia was responsible for the improvement of corrosion resistance. Adding colloidal zirconia with different particle size distribution and sinterability properties of the alumina refractory by optimized size distribution needs more compatibility of particle size distribution and homogenous mixing. The difference of thermal expansion coefficient and sinterability between the matrix and colloidal zirconia may be considered as a negative effect on the densification

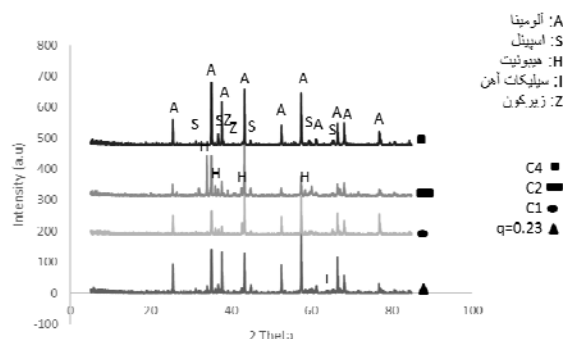


Figure 3. Comparison of x-ray diffraction of the penetration region of $q=0.23$, C1, C2 and C4.

Colloidal zirconia on corrosion resistance of low cemented alumina mixes against steel slag

Mostafa Ebadi¹ Esmail Salahi² Huds.Mjidian³

Aida Faeghinia⁴

1-Introduction

The developments of major refractory consumers such as the steel industry exert pressure on the refractory industry to increase their quality. Corrosion of refractories in the steel industry halts production, reduces productivity, and increases costs. Therefore, corrosion improvement in refractory materials is of great importance. In the corrosion process, the matrix is the first area which was attacked; as a result, the composition of the matrix has an important effect on the resistance to corrosion. The most commonly used bonding system in refractory mass is calcium aluminate cement, but due to the presence of calcium oxide, this combination allows for low temperature phases and a loss of properties. For this reason, various bonding systems have been developed for the connection over time. Colloidal bonds such as colloid silica and colloid alumina can be named in this regard. The purpose of this project is to investigate the effects of colloidal zirconia on the development of corrosion of refractories.

2-Experimental

Raw materials were tabular alumina (0-4 mm) as aggregates, 5% Calcium aluminate cement as a bonding system, 3% microsilica as filler, 3% dead burned magnesia and Colloidal Zirconia with 20 wt% Solid loading. Dolapix CE64 and sodium tripolyphosphate (TPP) were used as dispersant and citric acid as a stabilizing agent. 1, 2 and 4 wt.% of zirconia replaced to the cement amount in the mix. The distribution of particle size of aggregate mass was determined using the modified Andreassen model. The coefficient of Andreassen (q) was 0.23. The raw materials were dry mixed for 1 minute and wet mixed for about 4 minutes in a Hobart mixture. The samples were dried at ambient temperature for 12 h and dried at 110 °C for 12 h. To perform a corrosion test, a cavity was created at a depth of 2 cm in the samples and 3g of arc furnace slag of Mobarakeh Steel Company was poured into it. Samples were placed at 1620 °C for 2 hours.

Results and Discussion

The porosity of samples C1, C2 and C4 after drying indicated that the porosity was reduced by replacing 1% of the cement with colloidal zirconia in the C1 sample, which may have been more densification occurred due to the fineness of zirconia particles. However, porosity increased slightly in two other examples which involved the creation of bubbles in mass after the addition of colloid. The porosity of samples with colloidal zirconia after sintering at 1620 °C was higher than the reference sample. With less cement, low temperature phases which helped the sintering of the body are less formed. The cross-sectional images of samples were examined after corrosion testing. Corrosion and penetration rate was measured by the SPIP software (Figure 1). The percentage of corrosion in the C2 sample was better than the C1 and C4 samples. It can be claimed that a great improvement in the corrosion resistance of this sample was obtained. This is due to the higher porosity in the C2 sample than the C4 and q = 0.24 samples. But the resistance to penetration of these specimens has decreased compared to reference, which could be due to an increase in porosity in these specimens.

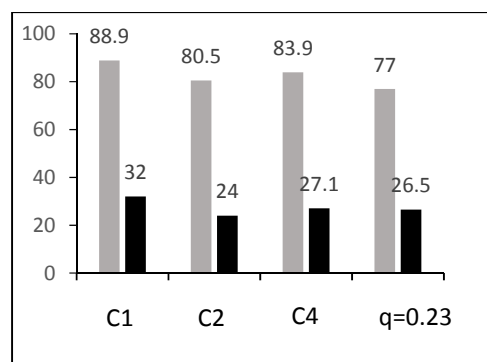


Figure 1. Corrosion and penetration in the sample

The microstructure of the samples after sintering at 1620 °C for 2 h is shown in Figure 2. The porous matrix and the gap between the matrix and the aggregate are seen. The matrix shrinks during sintering due to low temperature phases but aggregate does not participate in the sintering. Another factor is the formation of the spinel phase with increasing volume. Increasing volume can also fill porosity and it can also lead to microcracks formation. This contraction and expansion were relatively balanced in the sample q=0.23. Although the densification in the C2 sample is not higher than the other specimens, but its corrosion resistance was better. Probably, in this sample, the effect of composition is greater than the effect of densification.

¹M.SC student Ceramic division, Materials and Energy Research center, Tehran, Iran.

² Profesor , Ceramic division, Materials and Energy Research center, Tehran, Iran.

³Corresponding Author: Assistant Professor, Ceramic division, Materials and Energy Research center, Tehran, Iran.

Email:h.majidian@merc.ac.ir

⁴ Associate Professor, Ceramic division, Materials and Energy Research center, Tehran, Iran.

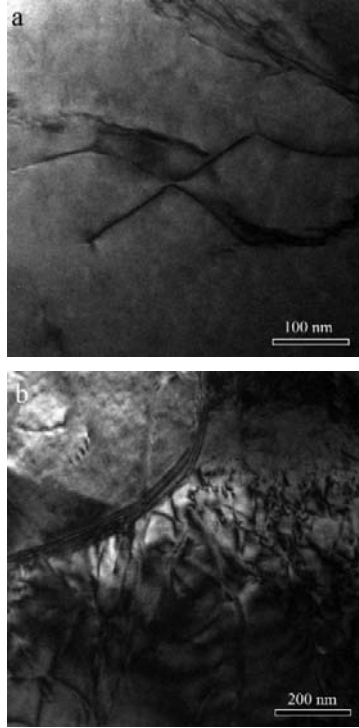


Figure 2. TEM Images for the (a) BM, and (b) SZ

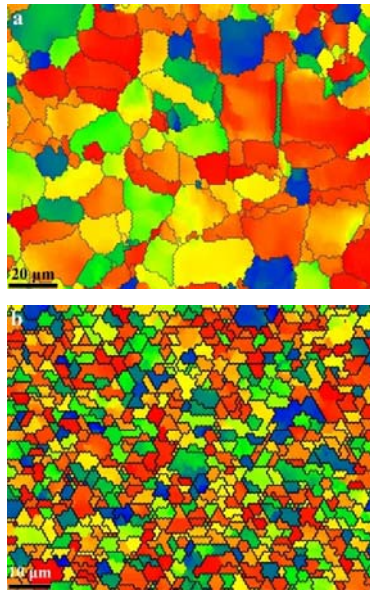


Figure 3. Taylor factor maps for the (a) BM, and (b) SZ

From Equation 1, σ_y depends on the values of different strengthening items such as the grain boundary strengthening ($\Delta\sigma_{gb}$), the solution strengthening ($\Delta\tau_{ss}$), the dislocation strengthening ($\Delta\tau_D$), the precipitation strengthening ($\Delta\tau_{ppt}$), and the strengthening due to the texture (M) which is usually defined by Taylor factor. In addition, in Equation 1, $\Delta\tau_0$ stands for the pure metal

strength. As Monel 400 does not contain precipitates, the strengthening mechanisms for it will as follows: $\Delta\sigma_{gb}$, $\Delta\tau_D$, and effect of M, which are going to be discussed.

In this study, the SZ had average grain size of 3.8 μm , which was finer than that of the BM, i.e., 18.4 μm . In addition, the HAGBs in the SZ were 85% of the total grain boundaries, where in the case of BM it has been reduced to 67%. In addition to the finer grain sizes in the SZ compared to the BM, the amount of HAGBs has been increased. Thus, the total amount of the HAGBs in SZ was larger than that of the BM. These HAGBs act as the obstacles against the dislocation movement, and hence cause higher $\Delta\sigma_{gb}$ or σ_y (higher hardness). Moreover, TEM images (see Figure 2) showed higher dislocation density in the case of SZ compared to that of the BM, which results in higher $\Delta\sigma_{gb}$ or σ_y (higher hardness).

The effect of texture on the σ_y occurs as the M parameter in Equation 1, which is usually considered as the Taylor factor. The higher Taylor factor means higher M value, and hence causes higher σ_y or higher hardness. From Taylor factor maps, (see Figures 3 (a) and (b)) it was found that the average Taylor factor for the SZ was higher than that of the BM (3.13 for SZ and 2.96 for BM). Thus, it seems that the texture had a considerable effect on the strength value. In summary, the main strengthening mechanisms causing higher σ_y or lower hardness values in SZ compared to the BM were the grain boundary, dislocation mechanisms, and texture effect.

4. Conclusion

In this study, Monel 400 alloy was welded by FSW, and the resulted microstructure and mechanical properties were compared with those of the base material. FSW causes formation of the finer grains, larger amounts of high angle grain boundaries, higher dislocation densities, and larger Taylor factors. Therefore, the main strengthening mechanisms causing higher hardness values in SZ compared to the BM were the grain boundary, dislocation mechanisms, and texture effect.

Friction Stir Welding of Monel 400: Microstructure, Substructure, and Mechanical Properties

Akbar Heidarzadeh¹

1. Introduction

Conventional fusion welding processes for joining the Monel alloys cause the formation of dendritic structures, macro and micro segregations, porosities, shrinkages, residual stresses, large distortions, and etc., which reduce the final mechanical properties. Friction stir welding (FSW), as a solid state process, has been proven to be a promising joining method which may eliminate the issues of fusion welding. Until now, many researches have shown that FSW can be used to weld different metals and alloys. However, an investigation into the FSW of Monel alloys is lacking. For the first step of the Monel FSW, it is very necessary to have an understanding of the microstructural evolution during the process. It is expected that the outcomes of the current study would open a new window for joining Monel alloys.

2. Experimental Procedure

Monel 400 plates (100 mm × 50 mm × 2 mm) were friction stir welded at a tool rotational and traverse speeds of 400 rpm / 100 mm min⁻¹. A WC-Co tool consisted of a ø12 mm shoulder and a pin of ø3×1.75 mm was employed. For microstructure study, the samples were cut from the transverse cross section of the joints perpendicular to the welding line. The samples were then prepared and characterized using orientation imaging microscopy (OIM) with a step size of 100 nm at different microstructural zones. For studying the mechanical properties, microhardness test was conducted.

3. Results and discussion

The OIM data including inverse pole figure (IPF) maps and grain boundaries characterization distribution (GBCD) plots for base metal (BM) and stir zone of the joint (SZ) are illustrated in Figure 1. The TEM images of the BM and SZ are shown in Figure 2. In addition the Taylor factor maps of the BM and SZ are depicted in Figure 3. The hardness results showed that the hardness values for the BM and SZ were 162-175 Hv, and 207-218 Hv, respectively.

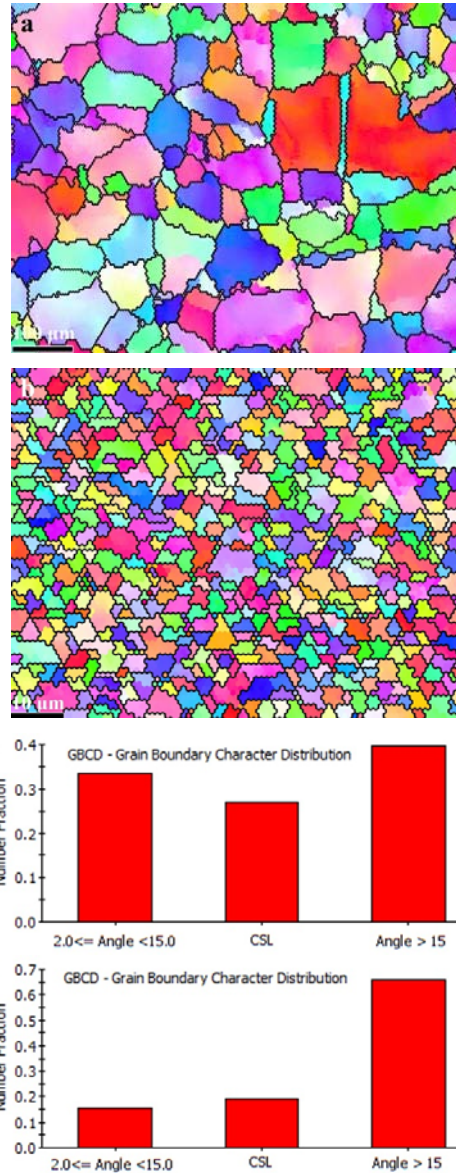


Figure 1. IPF and GBCD for the (a and c) BM, and (b and d) SZ

The different strengthening mechanisms can be responsible for the higher hardness of the SZ, which is strongly influenced by microstructural evolution during FSW. It is well documented that the σ_y can be formulated by the following equation:

$$\sigma_y = \Delta\sigma_{gb} + M \left[\Delta\tau_0 + \Delta\tau_{ss} + (\Delta\tau_D^2 + \Delta\tau_{ppt}^2)^{1/2} \right] \quad (1)$$

¹. Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Azerbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.
Email: ac.heidarzadeh@azaruniv.ac.ir

short-range or medium-range ordered clusters, no crystalline phase has been observed. The inset of Figure 2 is the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern. Except for diffraction halos, no sharp diffraction ring or spots was observed. It confirms that the $(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ alloy possesses a full glass structure, in agreement with the XRD pattern (Figure 1).

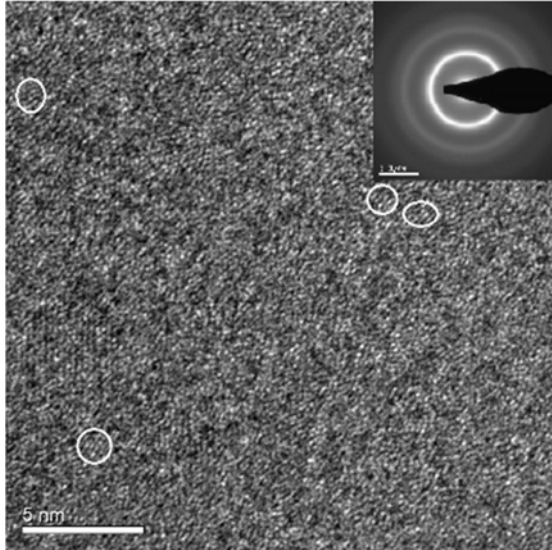


Figure 2. HRTEM image and the selected area electron diffraction pattern of $(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ alloy

Figure 3 shows the DSC trace of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) alloys measured at 20K/s heating rate, (a-c, respectively).

To predict the relatively easy, different alloy systems to form glassy materials, many of indicators of glass forming ability (GFA) have been evolved. Characteristic temperature, such as liquidus temperature (T_l), glass transition temperature (T_g), and crystallization temperature (T_x) include these indicators.

It should be remarked again that samples with $x=0.05$ and 0.15 are amorphous matrix composites. Therefore, the computational methods such as γ , β , α and etc. are characteristic to the matrix, which certainly has a different chemical composition than the overall sample composition(s). This explains why apparently the alloy with $x=0.1$ should show a lower GFA (lower γ , β , α and etc.), but in fact, it is the only one which is amorphous (Figure 2).

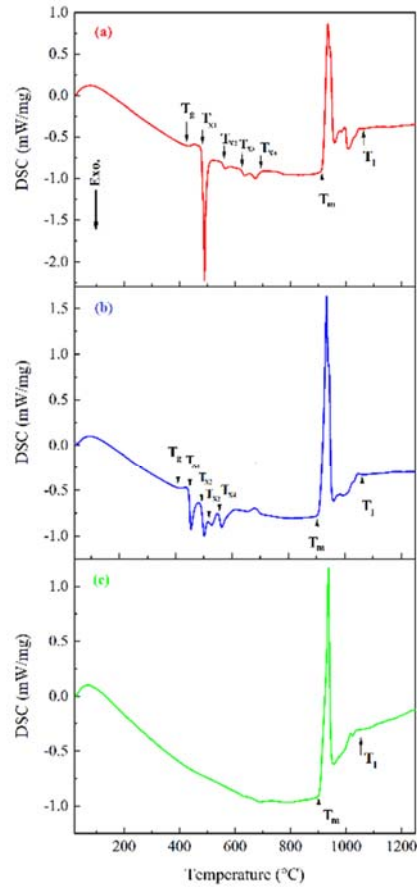


Figure 3. DSC trace of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) alloys, (a-c respectively)

4. Conclusion

Ni additions have a major influence on the GFA of the base alloy. The appropriate addition of Ni to the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ ($x=0.1$) alloy shifts the composition closer to the eutectic, lowers the liquidus temperature, and significantly enhances the GFA of the alloys.

The computational methods such as γ , β , α and etc. are characteristic to the matrix, which certainly has a different chemical composition than the overall sample composition(s). Therefore, the results of the computational methods regardless of the experimental results don't are enough accurate.

The Effect of Ni Addition on the Microstructure and Glass Forming Ability of Fe-Mo-P-C-B Bulk Amorphous Alloy

Mahsa Ansariniya¹ Amir Seifoddini^{2*} Said Hasani³

Sadegh Ghasemi-Banadehoki⁴

1. Introduction

Fe-based bulk metallic glasses (BMGs) are of special interest among metal-based BMGs due to their excellent mechanical and physical properties such as high yield strength, good soft magnetic properties, high thermal stability, and good corrosion resistance and, at the same time, abundant natural resources and low material cost. However, all these materials are extremely brittle in tension, have poor toughness and are brittle or quasi-brittle in compression. These can undermine their use for potential engineering applications. It is thus desirable to improve the glass forming ability (GFA) of Fe-based amorphous alloys and to fabricate large size bulk amorphous alloys.

In this study, with the aim of understanding the effects of Ni addition on the glass forming ability and structural of Fe-Mo-P-C-B BMGs, we added Ni by replacement of Fe into a $\text{Fe}_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ BMG, and the thermal stability, GFA, and hardness of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) glassy alloy series were systematically investigated.

2. Materials and Method

Multi-component master alloys with nominal compositions of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$, with $x = 0.05, 0.1$ and 0.15 , were prepared by induction melting in a quartz crucible under purified argon atmosphere. Pieces of the master alloys were re-melted under induction in a quartz crucible and injected into a water-cooled copper mold to form 2 mm diameter rods. The length of the cast samples was 60 mm. The thermal behaviors related to glass transition, crystallization events of the alloys were investigated using a differential scanning calorimeter (PerkinElmer, DSC-7) under the flow of purified argon, at a heating rate of 20 K/min. The structure of the cylindrical rods was investigated by X-ray

diffraction (XRD, Philips X'Pert PRO) using $\text{Co K}\alpha$ radiation and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, Tecnai F30 operating at 300 kV).

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) samples. The specimens with $x=0.05$ Ni show a number of sharp crystalline peaks on the main diffraction maximum, suggesting that the samples are partially amorphous with some crystalline phases. In contrast, there are no discernible crystalline peaks on the XRD pattern of the as-cast $(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$, suggesting that the alloy with $x=0.1$ Ni is amorphous. Further increasing in the Ni content to $x=0.15$ leads to a number of crystalline peaks superimposed on the main halo, indicating that the sample consists of both amorphous and crystalline phases. The addition of Ni increases the number of alloy components. Therefore, due to the confusion principle, proper Ni addition may tighten the atomic structure of the super cooled liquid and increase the atomic packing density, which would lower the ground-state energy of the super cooled liquid and thus destabilize compound formation (i.e., new competing crystalline phases).

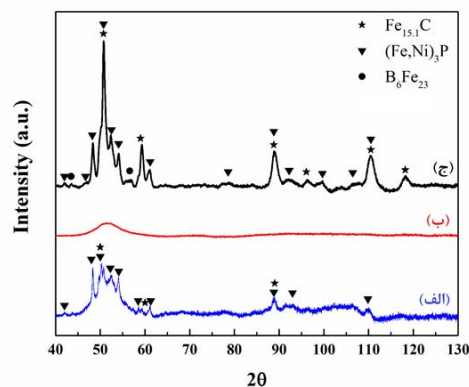


Figure 1. XRD pattern of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) samples

The microstructure of the $(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ alloy has been carefully examined with TEM. A typical high-resolution TEM (HRTEM) image is shown in Figure 3. Except for the

¹ MSc. in Materials Science, Yazd University, Yazd, Iran

^{2*} Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran.
Email: seifoddini@yazd.ac.ir

³ Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran

4. Conclusion

The MoS_x/Ni coatings exhibited a steady state friction coefficient from 0.15 to 0.19.

Adding Ni to MoS₂ coatings improved their adhesion to steel substrate and hardness as well as increased the wear performance of MoS_x coatings under atmospheric conditions. The main wear mechanisms in the MoS_x and MoS_x/Ni coatings were therefore abrasive and adhesive, respectively.

Investigating the Tribological Properties of MoS₂/Ni Composite Coatings Produced by Magnetron Sputtering

Mehdi Akbarzadeh¹ Morteza Zandrahimi²

Ehsan Moradpour³

1. Introduction

MoS₂ is the predominant materials used as solid lubricant has been widely used many tribological applications. MoS₂ coating is strongly influenced by the test atmosphere. It has been mostly used as a solid lubricant in space and vacuum application. MoS₂ is too highly sensitive to humid air. The temperature limitation at 400°C is restricted by oxidation.

In order to improve the properties of MoS₂ coating using the co-sputtering method, several authors have studied adding metals and materials into MoS₂ matrix structure. The composite coatings have shown better performance compared to pure MoS₂ coating in terms of hardness, wear resistance, and adhesion to the substrate. The addition of Ni into the MoS₂ coating in recent years has drawn attention because of the significant improvement of the oxidation resistance and tribological performance dependent on the humidity in ambient air. In this investigation, MoS₂/Ni composite coatings were investigated to give some insight into the effects Ni content in MoS₂/Ni composite coatings on the microstructure and mechanical properties and tribological performance in the ambient air.

2. Experiment

Samples of Ck45 (AISI 1045) plain carbon steel, measuring 10 mm×5 mm×2 mm were used as substrates. The MoS₂/Cr coating was fabricated in DC magnetron sputtering ion plating equipment. MoS₂ (99.8% purity) and Cr (99.99% purity) with 0, 5, 10, and 15 wt% composite targets of a 50 mm diameter fixed on a magnetron-effect cathode were used. The composite targets were fabricated by ball milling the mixture of pure MoS₂ and Cr powders, followed by pressing the mixture under a pressure of 60 MPa in an Ar atmosphere at 850°C. The MoS₂/Cr ratio in the coatings was controlled by sputtering the composite targets. The chemical characterization was performed using EDX (energy dispersive X-ray analysis) and the structural characterization was accomplished by X-ray diffraction (XRD) studies. The mechanical properties of coatings were analyzed by nanoindentation experiments. The tribological behavior of the coatings was investigated using the pin on disc test at room temperature

3. Results and Discussion

Figure 1 shows specific wear rate of MoS_x/Ni composite coatings as a function of Ni content. The results are x typical of those obtained for the composite coatings with a performance better than the pure MoS_x coating. In contrast, despite its high hardness and good coating Cohision, the MoS₂-Ni 22 at% coating shows a high friction coefficient and poor wear resistance.

Figure 2 shows the wear coefficients of MoS_x/Ni composite coatings. Within the Ni content region of 0–15 at%, increasing the Ni content led to a significant decrease of the coating's wear coefficient. This indicates that the doped Ni improved the tribological properties of pure MoS₂ in the atmospheric environment. The optimum composition of coatings are MoS₂/Ni_x% with x=13% level. A reasonable explanation is due to the increase of both hardness and adhesion of the MoS₂/Ni coatings with the increase of chromium content to 15 at%.

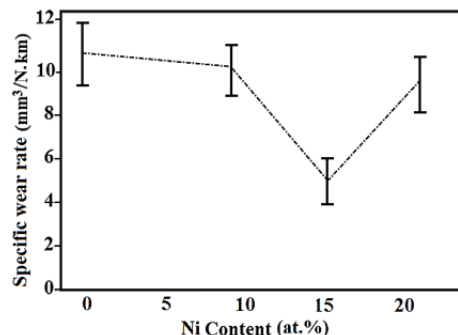


Figure 1. Wear rate of MoS_x/Ni composite coatings as a function of Ni content

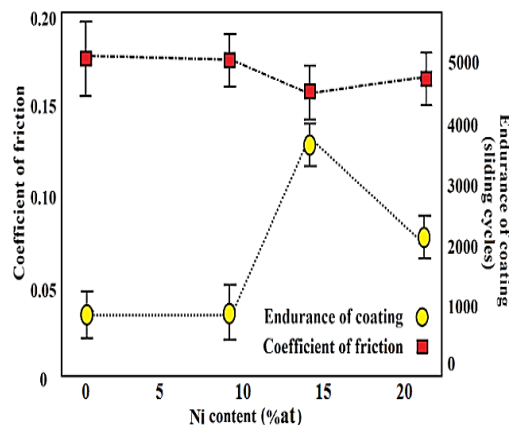


Figure 2. Average friction coefficient and endurance of coatings test results of MoS₂/Ni composite coatings with different Ni contents

1. PhD Student, Department of Materials Science, Engineering Faculty, Shahid Bahonar University of Kerman

1. Corresponding Author, Professor, Department of Materials Science, Engineering Faculty, Shahid Bahonar University of Kerman, Email: m.zandrahimi@mail.uk.ac.ir

3. Shahid Talebmehr institute, Tehren, Iran

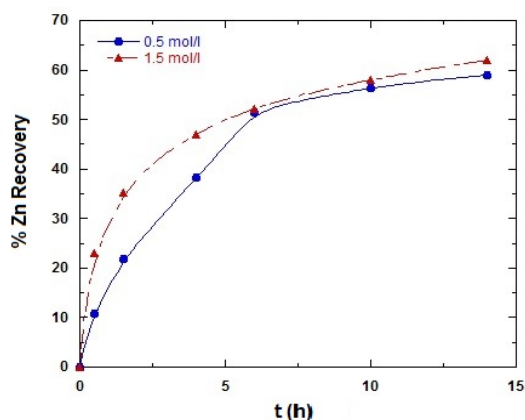


Figure 2. Zn Extraction over time in different H_2SO_4 concentrations

3.3. Effect of iron concentration. Iron is usually bivalent in sulfate solutions, but due to the constant oxidation of Fe^{2+} ions by oxygen gas and ionic ferric generation, the concentration of this ion is directly related to the total iron concentration.

Therefore, with increasing total iron concentration, the concentration of ionic ferric is also increased. According to the Nernst dissolution model, the concentration profile of the dissolution agent (Fe^{3+}) can broadly affect the rate of dissolution. As shown in

Figure 3, the effect of Fe concentration on the dissolution is investigated. The Zn leaching rate directly depends on Fe concentration. It seems that after 10 hours, the recovery of zinc has decreased to 0.4 mol/L Fe. Whereas, as 0.2 mol/L Fe, the leaching rate is lower and roughly uniform in the sulfate solution.

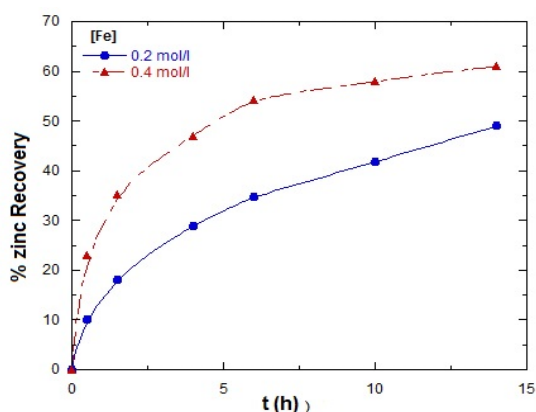


Figure 3. Zn extraction over time in 0.5 mol/L sulfuric acid

3.4. Effect of zinc sulfate concentration. Zinc leaching at 0.01 and 0.5 mol/L ZnSO_4 is investigated. According results, increasing concentration of sulfate has no appreciable effect on the dissolution rate.

3.5. Effect of temperature. Residual leaching was carried out at three temperatures 80, 87 and 95 °C. The results were presented in Figure 7. Increasing temperature has increased the recovery of leaching up to 10%. With increasing temperature, the driving force of the reactant mass transfer coefficients (such as the penetration coefficient) is increased. The rate of dissolution increase by temperature.

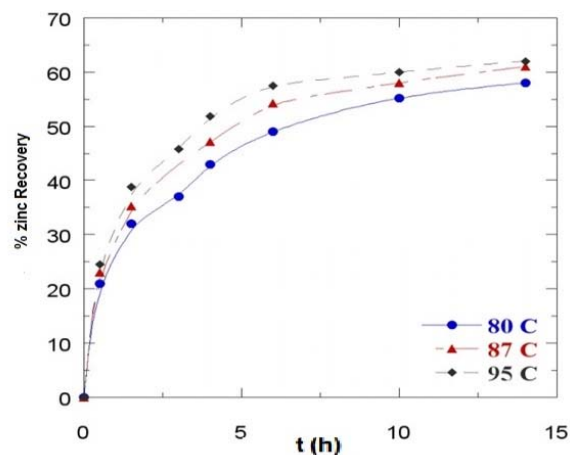


Figure 4. Effect of temperature on the leaching recovery

3.6. Residue leaching kinetic. The kinetics of residue leaching based on the shrinking core model in chemical control and diffusion in the ash layer was investigated. Depending on the detection coefficients (R_2), the diffusion in ash layer model was approved as kinetic model ZnS dissolution. As the temperature increased, the process rate increased and the rate constant at 80, 87, 95 °C were calculated at 0.192, 0.23 and 0.278, respectively. In addition, the Arrhenius equation was drawn to calculate the activation energy of sulfide residue leaching. The apparent energy of this process was calculated to be 24.24 kJ/mol.

4. Conclusion

Results showed that a significant amount of zinc can be extracted from sulfide residue. The concentration of sulfuric acid and iron has a positive effect on dissolution rate. However, with increasing sulfate ion concentration, the extraction percentage does not change significantly. Moreover, the temperature has a favorable effect on the rate of the leaching. The kinetics of the reaction is controlled by diffusion in the ash layer, and as temperature increases diffusion in the ash layer. The apparent activation energy for sulfide residue leaching was calculated 24.24 kJ/mol.

Zinc Recovery from Direct Leaching Sulfide Concentrate Residue in Pilot Scale

Nima Sadeghi¹

Javad Moghaddam²

1. Introduction

Zinc extraction from sphalerite is one of the big challenges in zinc extraction industry. The pyrometallurgical method has been significantly limited due to the lower boiling point of the pure zinc. In the last decades, the method of roasting-leaching-electrowinning has been used to produce zinc from sulfide concentrate. However, high cost, the formation of unwanted phases during roasting process and environmental pollution are the problems of this method. In the mid-80s, Sherrit-Gordon Corporation used pressure leaching. This method also faces industrial constraints due to higher production costs and complex (and high pressure) equipment during the leaching process. By a wider research conducted by the Auto-Koumpo Company, an efficient method for zinc leaching from sulfide concentrate in atmospheric conditions was proposed. The sphalerite is oxidized under the hydrostatic pressure in the reactor and the elemental sulfur simultaneously is released as a product of the reaction. Different processes, such as physical or mechanical separation by flotation, sulfur hydrophilic modification, and extraction via H₂O or CO₂ carbohydrates, have been proposed for sulfur removal from leaching residues. In this study, sphalerite residue leaching has been investigated. First, the residue was analyzed and the content of zinc and sulfur in the waste was determined. Then, the material was fed into the pilot tubular reactor and the effect of different factors was investigated at a certain temperature.

2. Materials and Methods

The used residue was executed from direct leaching of Anguran sulfide concentrate in a tubular reactor. The content of zinc, sulfur, lead, and iron in the residue was 32%, 34%, 6.2, and 4.5%, respectively. In this research, industrial Sulfuric Acid (98.5%) and Iron Oxide Sulphat (FeSO₄.5H₂O) were used. The initial solution was made at 95 °C in the side tank, the residue was added to the solution with a ratio of 20 g/l, and the slurry was pumped into the tubular reactor. By the pulp pump to the tubular reactor, air was blowing from the bottom of the reactor. The reactor height was more than 10 meters and the slurry height was 9 meters. Zinc and iron concentrations in taken samples were determined by atomic absorption (Varian, AA240). X-ray diffraction analysis was used to determine

the phases in the sulfide waste. In addition, the structure of the residue was investigated by scanning electron microscopy (SEM).

3. Results and Discussion

3.1. Identification of the initial waste structure. X-ray diffraction analysis was used to investigate the phases in the residue. Sphalerite and sulfur are mainly present in the sludge structure. Other phases such as quartz, jarosite, anglesite, and cadmium compounds are found in the structure. Anglesite is formed due to the reaction of lead with SO₄²⁻. Figure 1 shows the microstructure in zinc sulfide sludge before the leaching process. As shown, sulfur is present as an element on the surface and the particles are surrounded by sulfur layer.

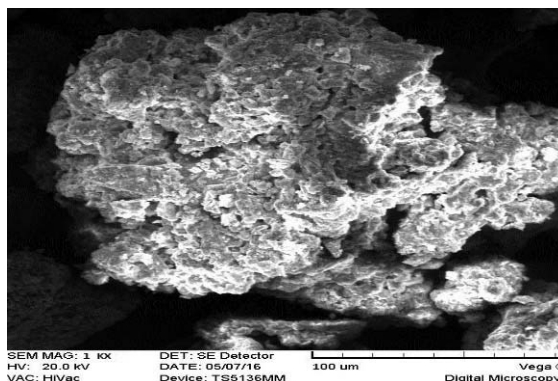


Figure 1. SEM micrograph of primary zinc sulfide waste

2.2. Effect of sulfuric acid concentration. H₂SO₄ directly attack the surface of the sphalerite or increase the rate of ferrous sulfate (FeSO₄) oxidation. Leaching of sphalerite was carried out at two 0.5 and 1.5 mol/L of sulfuric acid. In the early hours, sulfuric acid has a favorable effect on zinc dissolution. However, after a while, the dissolution reaches a uniform state at both concentrations. It seems that at first, with increasing acid concentration, the concentration of Fe³⁺ is increased and penetrates through the diffusion paths on the sulfur layer. With the advancement of the reaction, the sulfur is released and blocks the intrusive routes, and the rate of leaching significantly decreases.

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

². Corresponding Author: Associate Professor, Department of Materials Engineering, Engineering Faculty, university of Zanjan, Zanjan, Iran. Email: moghaddam@znu.ac.ir

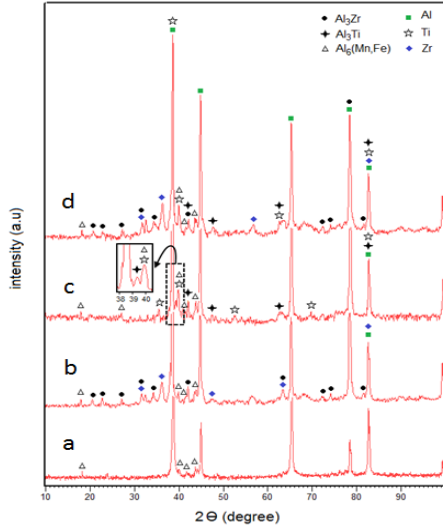


Figure 3. XRD patterns for the a) base metal, b) composite reinforced with Zr particles, c) composite reinforced with Ti particles, and d) hybrid composite

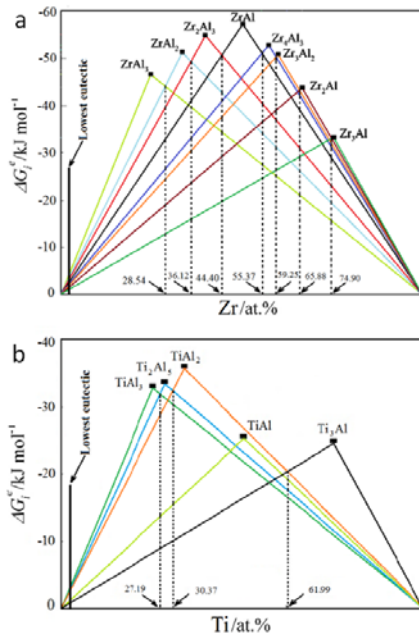


Figure 4. The effective Gibbs free energy change of formation (ΔG_i^e) diagrams for the binary systems of a) Al-Zr, and b) Al-Ti

3.1. Thermodynamic and kinetic assessment of aluminides formation. In this study, the maximum temperature of 410 °C was recorded in the SZ. According to the binary phase diagrams of Al-Zr, and Al-Ti, many intermetallic compounds are expected to form. These are equilibrium phases and the one with the most negative free energy of formation is expected to form first at interface. So, in this temperature range, for the Al-Zr and the Al-Ti systems, Al_3Zr and Al_3Ti intermetallic phases are expected to form first since have lowest free energy change, compared to the other intermetallics in the concerned systems. For convenience, the calculations of

the effective free energy change for the Al-Zr and Al-Ti systems can be performed graphically as is shown in Figures 4a and 4b, respectively. As can be noticed, based on (ΔG_i^e), in the Zr composition range of 0-28.54%, 28.54-36.12%, 36.12-44.4%, and 44.4-55.37%, the compounds of Al_3Zr , Al_2Zr , Al_3Zr_2 and AlZr are expected to be formed, respectively. In this study, the effective concentrations at the Al-Zr interface system, are taken as 2 at.% Zr, and 98 at.% Al, (concentration at lowest liquidus temperature). Based on this presumption, and according to Figure 4a, this concentration lies in the concentration range of 0-28.54%, where Al_3Zr possesses the most negative effective free energy change of formation ($\Delta G_{\text{Al}_3\text{Zr}}^e = -3.733 \text{ kJ mol}^{-1}$), and its formation is thermodynamically feasible. Similarly, for the Al-Ti system, it can be shown that Al_3Ti aluminide is formed first with the lowest free energy ($\Delta G_{\text{Al}_3\text{Ti}}^e = -2.661 \text{ KJ/mol}$).

4. Conclusion

The formation of in-situ Al_3Zr and Al_3Ti aluminides during the FSP were identified at the interface between the powders and the aluminum matrix and confirmed by the analyses. The effective Gibbs free energy change of formation (ΔG_i^e) concept predicted the first phase formed at the interface of the interacting phases, and matched well with the experimental observations.

Thermodynamical Prediction of In-Situ Formed Al₃Zr and Al₃Ti Aluminides During Friction Stir Processing based on Effective Gibbs Free Energy Change of Formation (ΔG_i^e) Model

Mojtaba Zadali Mohammad kotiyani¹ Khalil Ranjbar²

1. Introduction

Particles reinforced aluminum matrix composites are gaining enormous importance due to their improved mechanical properties compared to the unreinforced matrices. Particles reinforced surface composites fabricated by friction stir processing (FSP) fall in this category where either ex-situ added or in-situ forming reinforcing particles are incorporated into the surface. Meanwhile, the preplaced reinforcing particles on the surface of the work piece and the pre-existing intermetallic particles are fragmented and distributed more uniformly throughout the stir zone (SZ). Severe plastic deformation and the high temperature generated during FSP accelerate the formation of in-situ intermetallic compounds by the chemical reactions at the interface between the matrix and the particles. The in-situ Al₃Zr and Al₃Ti aluminide formation via FSP has not been reported in earlier studies. In this study, an AA3003/Al₃Zr and Al₃Ti in-situ formed surface composites were synthesized by preplacing Zr and Ti elemental powders into the surface groove of an AA3003-H14 alloy matrix by employing FSP technique. The aluminide phases were predicted by ΔG^e concept and confirmed by the experimental observations.

2. Materials and Methods

A rolled plate of 9 mm thickness of Al3003-H14 alloy was used as a base metal. A longitudinal groove with 1.4 mm width, 4 mm depth, and 160 mm length was machined on the surface of the plates and filled with the Zr and Ti powders before applying FSP. The Zr and Ti powders have an average particle cluster diameter of 20 μ m, and a purity of 99.99 %. All samples were subjected to six passes of FSP. The passes were performed at a rotational speed of 1000 rpm and traveling speed of 56 mm min⁻¹. The FSP tool was made of H13 hot working tool steel which had been heat treated to a surface hardness of 52 HRC. The threaded cylindrical pin had length and diameter of 5 and 6 mm, respectively. The temperature was measured using a K type thermocouple at the center of the nugget. The microstructure was observed using an SEM equipped EDS, and X-ray diffraction was used for phase identification. The effective Gibbs free energy change of formation (ΔG_i^e) concept was used to predict the first phase formation at the interfaces in the Al-Zr and Al-Ti systems. The (ΔG_i^e) for the i phase formation can be written as:

$$\Delta G_i^e = \Delta G_i \times \frac{C_e}{C_i}$$

where ΔG_i is the Gibbs free energy change of formation for the i formation phase, C_e is the effective concentration of the limiting element at the interface and C_i is the concentration of the limiting element in the compound.

3. Results and discussion

The focus was the formation of in-situ Al₃Zr and Al₃Ti aluminide particles during FSP at the interface between Zr and Ti particles, and the aluminum matrix through SEM and EDS analysis (Figures 1 and 2, respectively) and, it was further verified by XRD (Figure 3) and, also by the (ΔG^e) concept. The micrograph in Figure 1a reveals that white Zr particles were surrounded by a light gray envelope, which is identified as Zr-rich aluminide by the EDS analysis shown in Figure 1b. Similarly, in Figure 2 formation of Al₃Ti is shown and identified with EDX analysis.

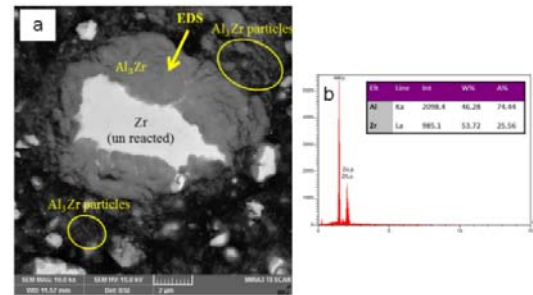


Figure 1. a) SEM Micrograph of the composite reinforced with Zr particles, and b) the corresponding EDS analysis of aluminides

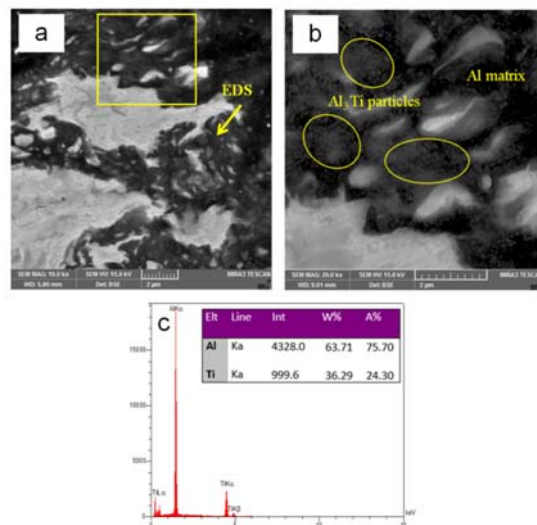


Figure 2. a) SEM Micrograph of the composite reinforced with Ti particles, b) higher magnification of the location marked by a rectangle in image (a), and c) the corresponding EDS analysis of fragmented aluminides

¹ M.Sc. Student Materials Science and Engineering Department, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

² Corresponding Author: Professor, Materials Science and Engineering Department, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. Email: : k_ranjbar@cu.ac.ir

CONTENTS

Thermodynamically Prediction of in-Situ Al_3Zr and Al_3Ti Aluminides Formation in Friction Stir Processing Based on Effective Gibbs Free Energy Change of Formation (ΔG°) Model	M. Zadali - M. Kotiyani - K. Ranjbar	1
Zinc Recovery from Direct Leaching Sulfide Concentrate Residue in Pilot Scale	N. Sadeghi – J. Moghddam	15
Investigation of the Tribological Properties of MoS_2/Ni Composite Coatings Produced by Magnetron Sputtering	M. Akbarzadeh - M. Zandrahimi E. Moradpour	25
The Effect of Ni Addition on the Microstructure and Glass Forming Ability of Fe-Mo-P-C-B Bulk Amorphous Alloy	M.Ansariniya – A.Seifoddini S.Ghasemi-Banadekoki – S.Hasani	35
Friction Stir Welding of Monel 400: Microstructure, Substructure, and Mechanical Properties	A. Heidarzadeh	45
Effect of Colloid Zirconia on Corrosion Resistance of Low Cement Alumina Mortar under Arc Furnace Slag	M. Ebadi - E.Salahi - H.Mjidian A.Faeghinia	57
Investigation of Spot Welding In Similar Joins of Martensitic Advanced High Strength Steels (AHSS)	M.Tadayonsaidi - B.Ghorbanian	69
Effect of Tantalum Oxide Addition on Hydrogen Treatment of Magnesium Hydride Nano-Composite Produced by Mechanical Alloying	M. Mehrabi - M. Rajabi - S.J. Hosseinipour	81
Optimization of Effective Parameters on Copper Bioleaching from Low-Garde Sulfide Ore from Shahrbabak Copper Complex	S. Sheibani - S. Beikzadeh Noee F. Rashchi	95
The Feasibility of Producing CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Coatings by Electrochemical Deposition Method and Its Characterization	F. Yoosefan - A. Ashrafi – S. M. Monir Vaghefi	109
Developing Phase Diagrams for Nano Binary Systems by MATLAB	M. Tavakoli Khorasani - F. Teimoory M. Mirjalili - S. Sahebian	120
Study of Addition of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) on Microstructure and Iuminescence Properties of Nanoparticles of $Y_2O_3: Tb^{3+}$ Phosphor Materials	S. M. Rafiaei	131
Investigation of Abnormal Mechanical Behaviour of a Low Alloy Spring Steel containing 0.5wt%C-1.7wt%Si Under Bainitic- Martensitic- Retained Austenitic Condition	Sh. Pashangeh - H. R. Karimi Zarchi S. S. Ghasemi Banadkouki	139



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

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

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

Editorial Board:

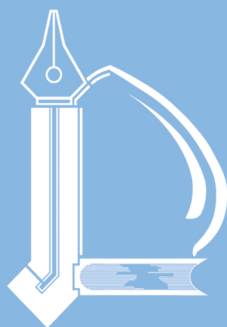
R. Azari khosroshahi	Associate Professor	Sahand University of Technology
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad University of Technology
M. Haddad Sabzevar	Professor	Ferdowsi University of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

Text Editor: 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. 22

Thermodynamically Prediction of in-Situ...	1
M. Zadali - M. Kotiyani - K. Ranjbar	
Zinc Recovery from Direct Leaching Sulfide Concentrate...	15
N. Sadeghi - J. Moghddam	
Investigation of the Tribological Properties of MoS₂/Ni ...	25
M. Akbarzadeh - M. Zandrahimi E. Moradpour	
The Effect of Ni Addition on the Microstructure and Glass ...	35
M. Ansariniya - A. Seifoddini - S. Ghasemi-Banadekoki - S. Hasani	
Friction Stir Welding of Monel 400: Microstructure...	45
A. Heidarzadeh	
Effect of Colloid Zirconia on Corrosion Resistance of...	57
M. Ebadi - E. Salahi - H. Mjidian - A. Faeghinia	
Investigation of Spot Welding In Similar Joins of ...	69
M. Tadayonsaidi - B. Ghorbanian	
Effect of Tantalum Oxide Addition on Hydrogen ...	81
M. Mehrabi - M. Rajabi - S. J. Hosseinipour	
Optimization of Effective Parameters on Copper...	95
S. Sheibani - S. Beikzadeh Noee - F. Rashchi	
The Feasibility of Producing CoCrFeMnNi High Entropy ...	109
F. Yoosefan - A. Ashrafi - S. M. Monir Vaghefi	
Developing Phase Diagrams for Nano Binary Systems ...	120
M. Tavakoli Khorasani - F. Teimoory - M. Mirjalili - S. Sahebian	
Study of Addition of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) on ...	131
S. M. Rafiaei	
Investigation of Abnormal Mechanical Behaviour of a ...	139
Sh. Pashangeh - H. R. Karimi Zarchi S. S. Ghasemi Banadkouki	

Vol. 31, No. 1
Spring & Summer 2020