ISSN 2008 - 7462

# نشریه مهندسی متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

دوفصلنامه علمی

شماره پیاپی: ۲۴


افزایش مقاومت به سایش زیرلایهٔ مسی پوشش‌داده‌شده با نانوکامپوزیت مس‌آلومینا به‌روش احتراق محلولی ۱
هادی نصیری - احسان محمدی

بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهم‌جنس مس خالص به فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ ۱۱
مصطفی جعفرزادگان - رضا احمدی - محمد تلافی نوغانی احمد میری

مدل‌سازی اثر مهم‌ترین عوامل مؤثر بر رفتار سینتیکی واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم به روش پیوند واکنشی بر اساس روش گروهی بررسی داده ۲۷
احسان شاه‌محمدی- فرهاد گلستانی‌فرد- علیرضا میرحبیبی

سازوکار احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم به روش هوگانس ۴۵
سید محمدعلی حقی - احد ضابط - مصطفی میرجلیلی

سنتز و تعیین مشخصهٔ نانوذرات مغناطیسی مس فریت و کاربرد آن‌ها برای حذف رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از محیط آبی ۵۷
وحید مجاور - علی احمدپور - طاهره روحانی بسطامی وحید محمودی

اثر مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد روی ریزساختار و خواص جوش زیرپودری چدن نشکن ۷۱
بهرام غضنفریان - کامران داداش‌نیا - سید ابراهیم وحدت

بررسی رفتار حرارتی و مقاومت به خوردگی آلیاژ آمورف توده‌ای پایه تیتانیم با ترکیب ... ۸۳
زهرا جمیلی شیروان - غلامرضا حیدری

حذف آرسنیک از محلول لیچینگ باردار با استفاده از روش انعقاد الکتروشیمیایی ۹۵
سید مرتضی موسوی راد - علی حسن زاده سبلوئی

ساخت عملگر نرم نوین با طول عمر بالا با استفاده از سیلیکون الاستومر و اتانول ۱۱۵
حجت زامیاد - امیرحسین ابراهیمی - سمانه صاحبیان جواد صفائی

پیش‌بینی رفتار شارش داغ فولاد میکروآلیاژی با استفاده از مدل جانسون-کوک اصلاح‌شده ۱۲۵
حمید احمدی - حمیدرضا رضایی آشتیانی - محمد حیدری

بررسی رفتار خستگی قطعات آلیاژ اینکونل ۶۲۵ تولیدشده با فرایند ساخت افزایشی مبتنی بر سیم و قوس الکتریکی ۱۳۷
قاسم پیروزمنش - محمود شریفی‌تبار - مهدی شفیعی‌آفارانی

مطالعه تاثیر نوع و مقدار کاتالیست بر روند تبلور، خلوص و مورفولوژی ذرات مولایت تهیه شده به روش سل - ژل ۱۴۹
سید مرتضی حسینی حسین آباد - فائزه درویشیان حقیقی سحر ملازاده بیدختی - علیرضا کیانی رشید


سال ۳۲، شماره۲

بهار و تابستان، ۱۴۰۰

# نشریه مهندسی متالورژی و مواد

**ISSN:** 2008-7462

**سردبیر :** جلیل وحدتی خاکی

**مدیر مسئول:** علی حائریان اردکانی

**صاحب امتیاز :** دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز : ۱۴۸۴۲۳

**هیئت تحریریه :**

| | | |
|---|---|---|
| دکتر رسول آذری خسروشاهی | دانشیار | دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز |
| دکتر رضا باقری | استاد | دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف |
| دکتر جعفر جوادپور | استاد | دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران |
| دکتر علی حائریان اردکانی | استاد | مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد |
| دکتر محسن حداد سبزوار | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر سید مجتبی زبرجد | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز |
| دکتر سید عبدالکریم سجادی | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر مهدی صالحی | استاد | دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان |
| دکتر محمدرضا طرقی‌نژاد | 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 کیانی‌رشید | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر محمد مزینانی | دانشیار | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر جلیل وحدتی خاکی | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |

**ویراستار متن :** دکتر یوسف بینا – دکتر سحر ملازاده بیدختی **مسئول دفتر نشریه** : تکتم هوشمند

**ویرایش و صفحه‌آرایی:** عاطفه نوعی باغبان-تکتم 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 : ۱۱۱۱-۹۱۷۷۵

تلفن: ۳۸۸۰۶۰۲۴ پست الکترونیکی : **ejour@um.ac.ir** وب سایت : **http://** jmme.um.ac.ir

# فهرست مطالب


| | | |
|---|---|---|
| **افزایش مقاومت به سایش زیرلایهٔ مسی پوشش‌داده‌شده با نانوکامپوزیت مس‌آلومینا به‌روش احتراق محلولی** | هادی نصیری – احسان محمدی | ۱ |
| **بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهم‌جنس مس خالص به فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶** | مصطفی جعفرزادگان – رضا احمدی<br>محمد تلافی نوغانی – احمد میری | ۱۱ |
| **مدل‌سازی اثر مهم‌ترین عوامل مؤثر بر رفتار سینتیکی واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم به روش پیوند واکنشی بر اساس روش گروهی بررسی داده** | احسان شاه‌محمدی- فرهاد گلستانی‌فرد<br>علیرضا میرحبیبی | ۲۷ |
| **سازوکار احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم به روش هوگانس** | سید محمدعلی حقی – احد ضابط<br>مصطفی میرجلیلی | ۴۵ |
| **سنتز و تعیین مشخصهٔ نانوذرات مغناطیسی مس فریت و کاربرد آن‌ها برای حذف رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از محیط آبی** | وحید مجاور – علی احمدپور<br>طاهره روحانی بسطامی – وحید محمودی | ۵۷ |
| **اثر مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد روی ریزساختار و خواص جوش زیرپودری چدن نشکن** | بهرام غضنفریان – کامران داداش‌نیا<br>سید ابراهیم وحدت | ۷۱ |
| **بررسی رفتار حرارتی و مقاومت به خوردگی آلیاژ آمورف توده‌ای پایه تیتانیم با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$** | زهرا جمیلی شیروان – غلامرضا حیدری | ۸۳ |
| **حذف آرسنیک از محلول لیچینگ باردار با استفاده از روش انعقاد الکتروشیمیایی** | سید مرتضی موسوی راد – علی حسن‌زاده سبلوئی | ۹۵ |
| **ساخت عملگر نرم نوین با طول عمر بالا با استفاده از سیلیکون الاستومر و اتانول** | حجت زامیاد – امیرحسین ابراهیمی<br>سمانه صاحبیان – جواد صفائی | ۱۱۵ |
| **پیش‌بینی رفتار شارش داغ فولاد میکروآلیاژی با استفاده از مدل جانسون-کوک اصلاح‌شده** | حمید احمدی – حمیدرضا رضایی آشتیانی<br>محمد حیدری | ۱۲۵ |
| **بررسی رفتار خستگی قطعات آلیاژ اینکونل ۶۲۵ تولیدشده با فرایند ساخت افزایشی مبتنی بر سیم و قوس الکتریکی** | قاسم پیروزمنش – محمود شریفی‌تبار<br>مهدی شفیعی‌آفارانی | ۱۳۷ |
| **مطالعه تاثیر نوع و مقدار کاتالیست بر روند تبلور، خلوص و مورفولوژی ذرات مولایت تهیه شده به روش سل – ژل** | سید مرتضی حسینی حسین آباد – فائزه درویشیان حقیقی – سحر ملازاده بیدختی<br>علیرضا کیانی رشید | ۱۴۹ |

# افزایش مقاومت به سایش زیرلایهٔ مسی پوشش‌داده‌شده با نانوکامپوزیت مس‌آلومینا به‌روش احتراق محلولی*

**مقاله پژوهشی**

هادی نصیری[1] احسان محمدی[2]


## چکیده

*یکی از روش‌های نوین برای سنتز سریع و کم‌هزینهٔ نانومواد، سنتز احتراقی در محلول است. در کار ارائه شده از نیترات‌های مس و آلومینیم با نقش اکسیدکنندگی و از اوره به‌عنوان سوخت و از گرافیت نیز برای مادهٔ کمکی استفاده شد. آزمایش‌ها در ۵درصد وزنی مختلف فاز آلومینا (۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵) با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱/۲۵ انجام شد و نمودارهای دما برحسب زمان در حین انجام سنتز رسم شد و میزان مقاومت به سایش نمونه‌ها مطالعه شد. نتایج نشان داد در نسبت ۲۵درصد وزنی فاز آلومینا میزان مقاومت به سایش زیرلایهٔ مسی پوشش‌داده شده تا حدود ۴برابر افزایش یافت. همچنین میکروساختار و فازهای تشکیل شده این پوشش با میکروسکوپ‌های SEM مجهز به EDS، TEM و آنالیز XRD بررسی شد که نتایج تولید پوشش نانوکامپوزیتی مس‌آلومینا را در یک مرحله در اتمسفر هوا تأیید کرد.*


**واژه‌های کلیدی** نانوکامپوزیت مس‌آلومینا، احتراق محلولی، مقاومت به سایش، دمای احتراق.

# The Increase in the Wear Resistance of Copper Substrate Coated by Cu-$Al_2O_3$ Nanocomposite Through Solution Combustion Method

H. Nasiri E. Mohammadi


## Abstract

*Solution Combustion is a new and low costs method in order to synthesis nanomaterials. In the presented investigation, Copper and Aluminum nitrates, Urea and Graphite are used as oxidizer, fuel and auxiliary materials, respectively. All experiments categorized in five groups in terms of percentage of alumina (5, 15, 25, 35 and 45 wt. %) and fuel to oxidizer ratio of 1.25. Time- Temperature diagrams are plotted during reaction and wear tests carried out for all samples. Results showed, sample with 25 wt. % alumina can increase the wear resistance 4 times than non-coated copper substrate. Also, the coating microstructure were investigated by SEM equipped by EDS, TEM and XRD. The results proved synthesis of nanocomposite copper-alumina coating just in one-step.*


**Key Words** Copper-Alumina Nanocomposite, Solution Combustion, Wear Resistance, Combustion Temperature.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۱۰/۲۵ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۳/۲۵ می‌باشد.

(۱)نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران.

**Email**: nasiri@birjandut.ac.ir

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

**DOI**: 10.22067/jmme.2021.58568.0

**مقدمه**

مس دارای کاربردهای فراوانی در ساخت قطعات مهندسی است. از مهم‌ترین علل محدودکننده آن پایین‌بودن خواص مکانیکی در سطح آن مانند مقاومت به سایش و سختی است. استفاده از پوشش‌های نانوکامپوزیتی راهی مناسب برای رفع این عیب و از طرفی حفظ خواص ذاتی مس است. استفاده از ذرات سرامیکی در نقش فاز تقویت‌کننده مانند $TiO_2$، SiC و$Al_2O_3$ در میان فاز زمینۀ مسی از مهم‌ترین این پوشش‌هاست. آلومینا به‌دلیل ارزان بودن و پایداری در دماهای بالا و برخورداری از استحکام مناسب ماده‌ای مطلوب در نقش فاز تقویت‌کننده است [2-1].

روش‌های فراوانی در علم مهندسی سطح برای تولید این پوشش‌های نانوکامپوزیتی موجود است؛ از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان از صنعت آبکاری، پوشش‌های پاششی، سل‌ژل، رسوب هم‌زمان و آسیاب‌کاری نام برد. معایبی در روش‌های ذکرشده موجود است که استفاده از آن‌ها را محدود می‌کند؛ از مهم‌ترین عوامل می‌توان به کنترل سخت فرایند پوشش، هزینه‌بربودن، زمان‌بربودن، نیاز به تکنولوژی پیچیده و عملیات‌های تکمیلی این روش‌ها اشاره کرد. بنابراین تولید روش‌های جدید با راندمان بالا و هزینه پایین ذهن بسیاری از پژوهشگران علاقه‌مند در این زمینه را به خود مشغول کرده است [7-3]. روش سنتز احتراقی در محلول ترکیبی از احتراق و محلول واکنش‌پذیر است. معمولا سنتز احتراقی در محلول شامل واکنش خودپیش‌رونده در یک محلول از نیترات فلزات و سوخت‌های مختلف است که ممکن است براساس نحوۀ انجام سنتز دسته‌بندی شود. بعد از پیش‌حرارت‌دهی تا دماهای مطلوب (۱۵۰ تا ٤۰۰درجه سانتی‌گراد)، شعله خودبه‌خود تمام حجم را دربرمی‌گیرد (حالت حجمی) و به تشکیل محصولات جامد ریز با ترکیب مناسب و همگن منجر می‌شود. ابتدا محیط واکنش اولیه در یک حالت مایع قرار می‌گیرد تا امکان مخلوط‌شدن در سطح مولکولی را فراهم کند. بدین‌ترتیب اجازه می‌دهد محصول به‌صورت دقیق و فرمول‌بندی یکنواخت ترکیبات و در مقیاس نانو سنتز شود. دوم، دمای واکنش بالا باعث اطمینان از خلوص و کریستاله‌بودن محصول می‌شود. این خصوصیات باعث می‌شود نیاز به مراحل اضافی برطرف شود؛ یعنی کلسینه محصول در دمای بالا که به‌صورت متعارف در روشی همانند سل‌ژل مورد نیاز است تا محصول به ترکیب مناسب و کریستاله برسد. سوم، زمان کوتاه فرایند و تشکیل میزان بالایی از گازها در حین انجام واکنش از رشد اندازۀ ذرات ممانعت می‌کند و شرایط را برای تولید پودرهای نانواندازه با مساحت سطح ویژه بالا مطلوب می‌کند. تمام خصوصیاتی که در بالا برای فرایند سنتز احتراقی در محلول بیان شد، برای کاربردهای متنوعی از جمله کاتالیست‌ها، سلول‌های سوختی و بیولوژی مطلوب است [3,8]. اصول سنتز نانومواد به این روش مبتنی بر واکنش‌های اکسایش‌احیایی است که بین نیترات فلزات و سوخت‌ها رخ می‌دهد. گرمای آزادشده بر اثر این واکنش‌ها نیاز به منبع حرارتی خارجی برای ادامه واکنش را از بین می‌برد [11-9].

سوخت‌هایی که تاکنون برای فرایند سنتز احتراقی مصرف شده‌اند، عبارت‌اند از: اوره، گلایسین، ODH، CH، TFTA، DFH و... . با به‌کاربردن این سوخت‌ها تعداد زیادی از اکسیدهای فلزات تاکنون سنتز یافته‌اند. به‌استثنای اوره و گلایسین، اغلب سوخت‌های دیگر استفاده‌شده در فرایند سنتز احتراقی در محلول از مشتقات هیدرازین هستند که به‌وسیلۀ هیدرات هیدرازین تهیه می‌شوند، که سرطان‌زا هستند [2].

در این تحقیق برای اولین‌بار از روش سنتز احتراقی در محلول برای تولید پوشش‌های نانوکامپوزیتی مس‌آلومینا با بالاترین مقدار مقاومت به سایشی ممکن استفاده شده است. علاوه بر این تلاش شده است پوشش مدنظر در یک مرحله و در اتمسفر هوا روی زیرلایۀ مسی اعمال شود.

جدول ۱ ضرایب مربوط به رابطهٔ (۱) برای تولید پوشش با درصدهای وزنی متفاوت فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا

| آلومینا | a | b | c | d | e | f | g | h |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ٥ | ۲ | ۳۰/۳ | ٦٥/٥ | ۳۰/۳ | ۱ | ٦٥/٥ | ۱۳۱ | ۹۷/۳ |
| ۱٥ | ۲ | ۹ | ۲۳ | ۹ | ۱ | ۲۳ | ٤٦ | ۳۳/٥ |
| ۲٥ | ۲ | ٤/۸ | ۱٤/٦ | ٤/۸ | ۱ | ۱٤/٦ | ۲۹/۲ | ۲۲/٤ |
| ۳٥ | ۲ | ۳ | ۱۱ | ۳ | ۱ | ۱۱ | ۲۲ | ۱۷ |
| ٤٥ | ۲ | ۱/۹ | ۸/۹ | ۱/۹ | ۱ | ۸/۹ | ۱۷ | ۱۳/۸ |

## مواد و روش تحقیق

### آماده‌سازی محلول

در این پژوهش از نیترات مس، نیترات آلومینیم به‌عنوان اکسید کننده‌ها و از اوره نیز به‌عنوان سوخت برای تولید پوشش نانوکامپوزیتی مس‌آلومینا استفاده شد، به‌طوری‌که مس در نقش زمینه و آلومینا در نقش فاز تقویت‌کننده باشند. از گرافیت نیز به‌عنوان مادهٔ کمکی برای جلوگیری از اکسیداسیون مس فلزی سنتزشده در اتمسفر هوا استفاده شد [12] گرافیت با نیترات‌های مس و آلومینیم و اوره قبل از اضافه‌کردن آب‌مقطر مخلوط شد. در حین حرارت‌دهی، محلول همواره درحال هم‌زده‌شدن با مگنت با سرعت ۱٤۰دور بر دقیقه بود. محاسبهٔ نیترات مس و نیترات آلومینیم برای سنتز محصولی حاوی ٥، ۱٥، ۲٥، ۳٥ و ٤٥درصد وزنی فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا طبق معادلهٔ (۱) محاسبه شد. در جدول (۱) ضرایب استوکیومتری رابطهٔ (۱) برای تولید پوششی با نسبت‌های متفاوت فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا نشان داده شده است.

$$aAl(NO_3)_3 + bCu(NO_3)_2 + cCO(NH_2)_2 = dCu + eAl_2O_3 + fCO_2 + gH_2O + hN_2 \quad (۱)$$

میزان گرافیت اضافه‌شده براساس رابطهٔ (۲) محاسبه شد.

$$CuO+C=Cu+CO \quad (۲)$$

استفاده از ۲٥درصد میزان استوکیومتری گرافیت به‌عنوان بهینه‌ترین مقدار آن براساس آزمایش‌ها در نظر گرفته شد [12]. در این حالت گرافیت باقی‌مانده در محصول نهایی وجود نخواهد داشت. محاسبهٔ نسبت سوخت به اکسیدکننده برگرفته از روش آقای جین و همکارانش بوده است [13]. مواد اولیهٔ آماده‌شده در حداقل مقدار آب‌مقطر (۲سی‌سی) حل شدند

### آماده‌سازی زیرلایهٔ مسی

زیرلایهٔ مسی در ابعاد ۱۰×۱۰×۳میلی‌متر برش داده شد. قطعات بعد از دستیابی به ابعاد مدنظر با کاغذ سمباده حاوی SiC پولیش داده شدند. برای چربی‌زدایی و زدودن هرگونه آلودگی زیرلایه‌های مسی، در ابتدا با آب‌مقطر و صابون شست‌وشو داده شدند و سپس ۱۰دقیقه در بشر حاوی استون در حمام اولتراسونیک شست‌وشوی نهایی شدند.

### فرایند پوشش‌دهی

محلول حاوی مواد اولیه روی هات‌پلت با دمای ۳۰۰درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. زیرلایهٔ مسی درون ظرف حاوی محلول گذاشته می‌شود، پس از تبخیر آب و تشکیل ژل، احتراق بعد از حدود ٤دقیقه با سرعت و به‌صورت حجمی و ناگهانی انجام می‌شود و پوشش روی زیرلایه می‌نشیند. از ابزار Data Acquzation مدل Advantech USB4718 برای ترسیم نمودار دمازمان و تحلیل رفتار دمایی نمونه‌ها از زمانی که محلول روی هات‌پلت گذاشته می‌شود تا زمانی که سنتز انجام شود و نمونهٔ پوشش‌داده‌شده به دمای محیط برسد، استفاده شد. این دستگاه از طریق کابل USB به کامپیوتر متصل می‌شود و به‌وسیلهٔ یک سیم ترموکوپل نوع K به

محلول متصل می‌شود. این دستگاه قادر است تا ۱۰داده دمایی را در هر ثانیه از محیط واکنش به کامپیوتر منتقل و منحنی‌های دمازمان را رسم کند.

## آزمون‌ها

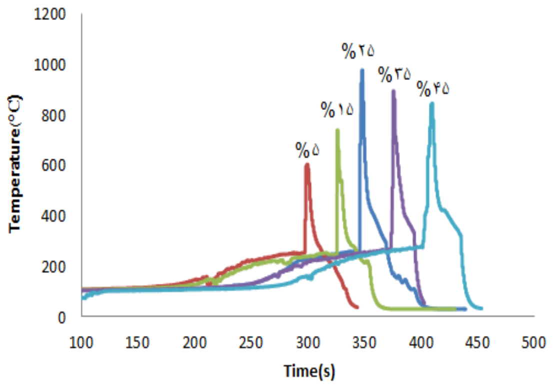
از دستگاه آزمون سایش ساخته‌شده در آزمایشگاه طبق روش Pin On Disk آزمون سایش انجام شد. نرخ سایش گزارش‌شده از تقسیم اختلاف جرم بر مصافت طی‌شده حین سایش ۵۰متر به‌دست می‌آید. این آزمون برای بررسی اثر مقدار درصد وزنی فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا بر مقاومت به سایش پوشش ایجادشده انجام گرفت. این آزمون با درصدهای وزنی مختلف فاز تقویت‌کننده آلومینای محاسبه‌شده طبق معادلهٔ (۱)، ۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ٤۵درصد با نسبت سوخت به اکسیدکنندهٔ ۱/۲۵ انجام شد. برای تعیین فازهای تشکیل‌شده، آزمایش XRD روی نمونه‌ها انجام شد. برای این آزمون دستگاه (Philips X`pert) با طیف $K_\alpha$ مس با طول موج $\lambda$=0.15406 nm گام ۰/۰۲ °، سرعت اسکن نیم تا یک درجه بر دقیقه و از زاویهٔ ۹۰-٤ بررسی شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VP1450 محصول کمپانی LEO-Germany برای بررسی ساختار و مورفولوژی پوشش ایجادشده استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM120 محصول کمپانی Philips برای بررسی نانوذرات آلومینا استفاده شد.

پوشش تشکیل‌شده روی زیرلایهٔ مسی با محلول واکنشی با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱/۲۵ از سطح زیرلایهٔ تراشیده شد و در حلال شامل اسیدنیتریک و آب‌مقطر با نسبت ۱-۱ روی همزن مغناطیسی به‌مدت نیم‌ساعت در دمای محیط قرار گرفت تا مس موجود حل شود. پس از حل‌شدن مس موجود محلول به‌دست‌آمده از کاغذ صافی عبور داده می‌شود. محصول باقی‌مانده روی کاغذ صافی یک ساعت در آون در دمای ۷۰درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس برای آنالیز TEM فرستاده شد.

## نتایج و بحث

برای بررسی مقاومت به سایش پوشش ایجادشده در نسبت‌های متفاوت فاز تقویت‌کننده، پوشش‌دهی در نسبت‌های ۵ ، ۱۵ ، ۲۵ ، ۳۵ و ٤۵درصد وزنی فاز آلومینا با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱/۲۵ انجام شد. برای درک بهتر رفتار سایشی نمونه‌های پوشش‌داده‌شده با درصدهای متفاوت فاز تقویت‌کننده آلومینا، ابتدا رفتار دمایی حین سنتز بررسی می‌شود. شکل (۱) منحنی دمازمان پوشش‌های تشکیل‌شده با نسبت‌های متفاوت فاز تقویت‌کننده آلومینا را نشان می‌دهد.

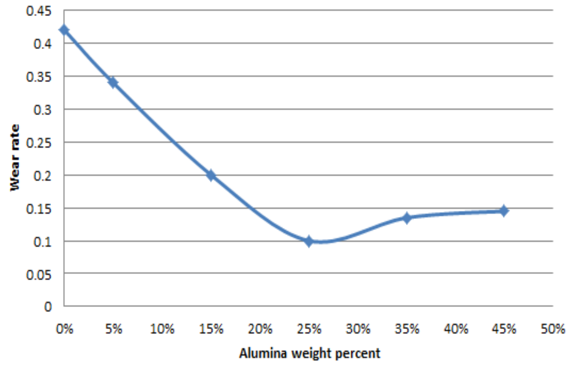



شکل ۱ منحنی‌های دما برحسب زمان در نسبت‌های مختلف فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا

همان‌طور که در منحنی‌های شکل (۱) نشان داده شده، مشخص است با افزایش آلومینا از ۵ تا ٤۵درصد دمای احتراق واکنش از حداقل مقدار ۶۰۰°C برای نمونه با ۵درصد وزنی آلومینا تا دمای ۹۷۶ °C برای نمونه با ۲۵درصد وزنی آلومینا افزایش می‌یابد. واکنش‌های اکسایش و احیای پی‌درپی در زمان بسیار کوتاه (حدود ۲ تا ۳ثانیه) سبب افزایش دمای احتراق واکنش در سیستم سه‌تایی نیترات مس، نیترات آلومینیم و اوره به دماهای بالای ۹۰۰°C می‌شود [14]. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، میزان دمای احتراق روندی افزایشی تا ۲۵ درصد وزنی فاز آلومینا از خود نشان می‌دهد. از طرفی دیگر با افزایش مقدار نیترات آلومینیم مصرفی برای تولید آلومینای بیشتر از ۲۵درصد وزنی در محصول، مقدار نیترات مس در محلول کاهش می‌یابد به‌طوری‌که کاسته‌شدن نیترات مس سبب می‌شود این اکسیدکننده توان فراهم‌کردن حرارت مورد نیاز برای واکنش نیترات آلومینیم و اوره را نداشته باشد، زیرا در ابتدا واکنش

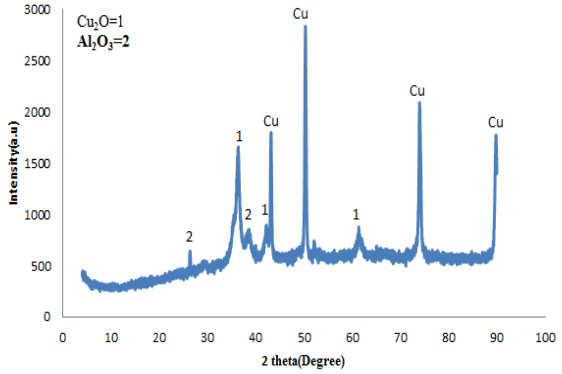
بین نیترات مس و اوره شروع می‌شود و حرارت آزادشده به‌وسیلهٔ آن سیستم واکنشی نیترات آلومینیم و اوره را فعال می‌کند. به‌این‌ترتیب دمای احتراق محلول در نسبت‌های بیشتر از ۲۵ درصد کاهش می‌یابد.

پس از بررسی رفتار دمایی پوشش ایجادشده با نسبت‌های متفاوت آلومینا، رفتار سایشی نمونه‌های پوشش‌داده‌شده با درصدهای متفاوت فاز آلومینا مطالعه شد. مقادیر نرخ سایش برحسب درصدهای متفاوت فاز تقویت‌کننده آلومینا در شکل (۲) نشان داده شده است.




شکل ۲ منحنی تغییرات نرخ سایش با درصدهای وزنی مختلف فاز تقویت‌کننده آلومینا

همان‌طور که در منحنی نرخ سایش شکل (۲) نشان داده شده است، با افزایش درصد فاز آلومینا از ۵ تا ۲۵درصد وزنی مقاومت به سایش نیز افزایش یافته است که به‌دلیل افزایش دمای احتراق در محلول و در نتیجه افزایش چسبندگی بین پوشش و زیرلایه است. به بیان دیگر، افزایش دما سبب برقراری پیوند محکم‌تری بین فاز تقویت‌کننده، زمینه و زیرلایه می‌شود. همچنین در دمای بالاتر از ۹۰۰ درجه سلسیوس فاز گاما آلومینا به آلفا تبدیل می‌شود که این مسئله نیز باعث افزایش بیشتر مقاومت به سایش می‌شود [15]. با افزایش بیشتر فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا از ۲۵ تا ٤٥درصد وزنی، دمای احتراق کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه از چسبندگی پیوند ذرات آلومینا با زمینه کاسته می‌شود و به‌تبع آن مقاومت به سایش کاهش پیدا می‌کند. باتوجه به نتایج، بهترین خواص سایشی پوشش‌های تولیدی در ۲۵درصد وزنی فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا به‌دست آمده است، بنابراین با بررسی رفتار سایشی و ریزساختار، فازهای تشکیل‌شده در این مقدار فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا انجام گرفت. شکل (۳) الگوی XRD مربوط به نمونهٔ پوشش‌داده‌شده روی زیرلایهٔ مسی با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱/۲۵ و استفاده از ۲۵درصد وزنی میزان استوکیومتری گرافیت را نشان می‌دهد.

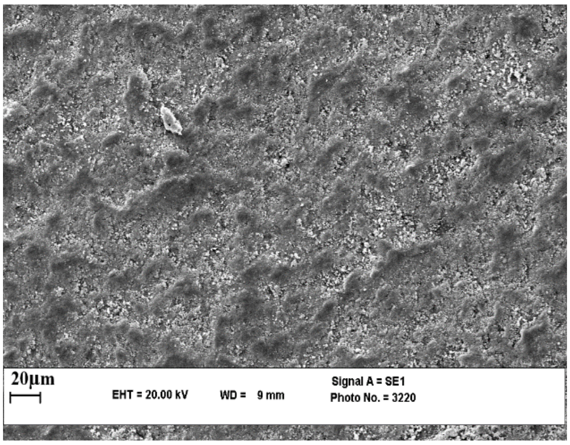



شکل ۳ الگوی تفرق اشعهٔ ایکس برای نمونهٔ پوشش‌داده‌شده با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱/۲۵ و استفاده از ۲۵درصد وزنی فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا

شکل (۳) تشکیل فازهای مس و آلومینا را نشان می‌دهد. حضور ترکیبات احیاکننده در سوخت سبب انجام واکنش‌های اکسایش‌کاهش حین سنتز می‌شود. از طرفی دیگر حضور گرافیت در محلول مانع از اکسیداسیون مس سنتزشده در اتمسفر هوا می‌شود [16]. شکل (٤) میکروساختار از پوشش تشکیل‌شده در نسبت ۱/۲۵ سوخت به اکسیدکننده و استفاده از ۲۵ درصد میزان استوکیومتری گرافیت را نشان می‌دهد.

از خصوصیات سنتز احتراقی در محلول، تشکیل گازهای فراوان در حین احتراق است [8]. نیترات مس، نیترات آلومینیم و اوره موجود در محلول طبق واکنش ۱ روی سطح زیرلایه باهم ترکیب شده‌اند و محصول به‌دست‌آمده حاوی گازهای $CO_2$، $N_2$ و $H_2O$ فراوان است که خروج این گازها در زمان کوتاه، خلل‌وفرج‌های فراوانی روی سطح از

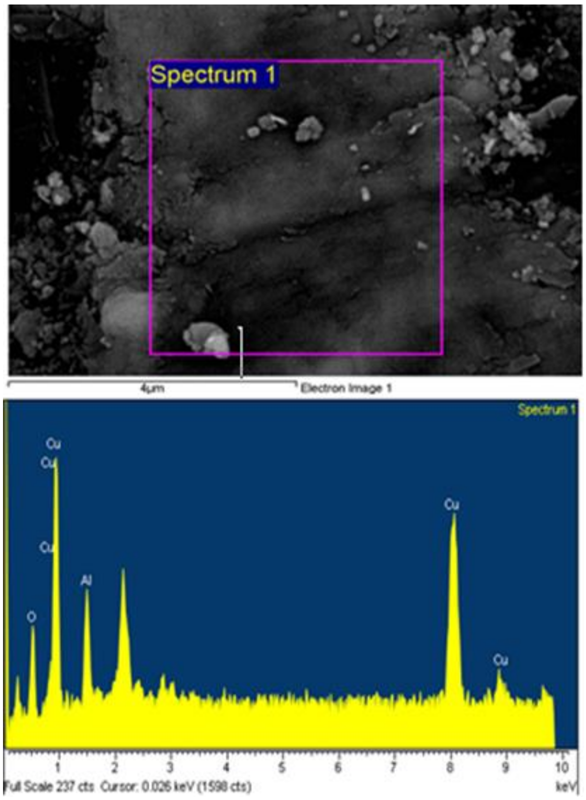
خود برجا می‌گذارد. با فراتررفتن نسبت سوخت به اکسیدکننده به بالاتر از نسبت استوکیومتری، میزان خروج گازها در هنگام سنتز بیشتر نیز می‌شود [15,17]. همان‌طور که شکل (٤) نشان می‌دهد، سطح پوشش تشکیل‌شده به این روش حاوی تخلل فراوانی است که باتوجه‌به نسبت ۱/۲۵ برای سوخت به اکسیدکننده قابل تفسیر است.



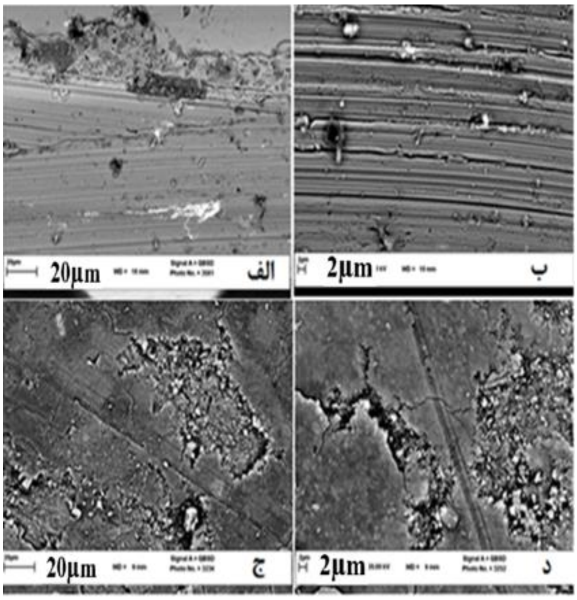

شکل ٤ میکروساختار حاصل از نمونهٔ پوشش‌داده‌شده با نسبت سوخت به اکسیدکنندهٔ ۱/۲۵ و ۲۵ درصد وزنی فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا

شکل (۵) آنالیز EDS از نمونهٔ پوشش‌داده‌شده را نشان می‌دهد. حضور پیک مربوط به مس، آلومینیم و اکسیژن مربوط به فازهای تشکیل‌شده مس و آلومیناست.

قابل ذکر است پیک شناسایی‌شده که علامت ندارد، به عنصر پلاتین مربوط است که ناشی از پوشش مربوط به آماده‌سازی برای تصویربرداری با SEM است. شکل (٦- الف و ب) مربوط به سطح نمونهٔ بدون پوشش در بزرگ‌نمایی‌های ۲۰۰۰ و ۵۰۰۰ برابراست و شکل (٦- ج و د) مربوط به سطح نمونهٔ پوشش‌داده‌شده در همان بزرگ‌نمایی‌هاست.




شکل ۵ آنالیز EDS مربوط به نمونهٔ پوشش‌داده‌شده با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱/۲۵

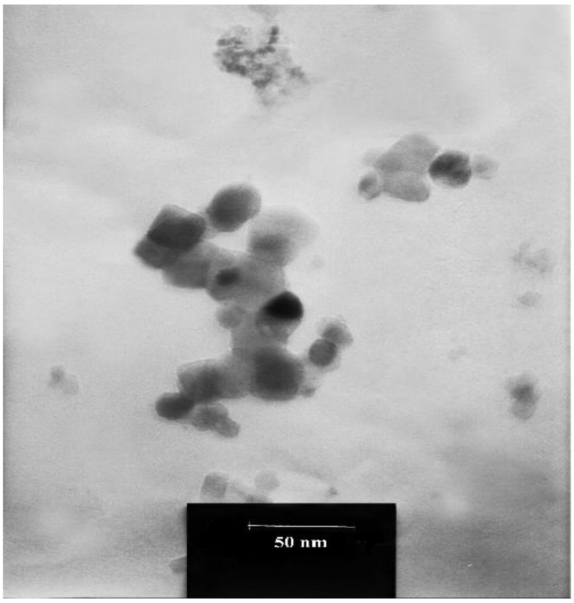



شکل ٦ میکروساختار مربوط به سطح نمونهٔ سایش قبل و پس از پوشش‌دهی، الف و ب: نمونهٔ بدون پوشش، ج و د: نمونهٔ پوشش‌داده‌شده

همان‌طور که از تصاویر بدون پوشش پیداست، سطح فلز پایه در اثر نیروی واردشده دچار تغییر شکل پلاستیک شدیدی شده و از طرفی دیگر بر اثر جداشدن لایه‌ها از سطح فلز پایه و کشیده‌شدن این ذرات روی سطح، سطح حاوی خراش‌های عمیقی است. این درحالی است که در سطح نمونه‌های پوشش‌داده‌شده مقدار و عمق خراش‌ها کاهش چشمگیری یافته است. از طرفی دیگر، منحنی‌های شکل (۳) هم رشد حدودا ٤ برابری مقاومت به سایش را در مقایسه با نمونهٔ بدون پوشش نشان می‌دهد.

نتایج تصاویر SEM گرفته‌شده بعد از تست سایش نمونهٔ پوشش‌داده‌شده و همچنین شکل (۳) همه نشان از تأثیر مثبت فاز تقویت‌کننده آلومینا در پوشش نشسته شده است. برای اندازه‌گیری اندازهٔ ذرات آلومینای سنتزشده از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. شکل (۷) تصویر TEM نانوذرات آلومینا را پس از انحلال محصول سنتز در اسیدنیتریک نشان می‌دهد.

همان‌طور که از تصویر TEM پیداست، ابعاد ذرات آلومینای سنتزشده زیر ۲۰ نانومتر هستند. این مسئله به‌دلیل سرعت بالای انجام سنتز احتراقی در محلول و کم‌بودن زمان ماندگاری در دمای بالاست که سبب شده است محصول زمان لازم را برای رشد نداشته باشد. از طرفی دیگر خروج میزان زیادی گاز مانع از زینترشدن ذرات سنتزشده می‌شود. باتوجه‌به ابعاد ذرات آلومینای به‌دست‌آمده از تصاویر TEM می‌توان پوشش تولیدشده را نانوکامپوزیت نامید. تولید ذرات آلومینا با چنین ابعادی یکی از عوامل ارتقای خواص سایشی پوشش نانوکامپوزیت سنتزشده است.




شکل ۷ تصویر TEM گرفته‌شده از نانوذرات آلومینا

## نتیجه‌گیری

باتوجه‌به آزمایش‌ها و نتایج می‌توان موارد زیر را بیان کرد:

۱. بالاترین دمای پوشش‌دهی و مقاومت به سایش در نسبت ۲۵درصد وزنی فاز تقویت‌کنندهٔ آلومینا به‌دست آمد.

۲. بهترین نتیجه، افزایش ٤برابری مقاومت به سایش سطح پوشش‌داده‌شده را نسبت به فلز پایه نشان داد.

۳. پوشش نانوکامپوزیتی مس‌آلومینای تشکیل‌شده به‌روش سنتز احتراقی در محلول در عین چسبندگی بالا حاوی خلل‌وفرج بسیاری است.

٤. این پوشش فقط با یک مرحله سنتز و در اتمسفر هوا روی زیرلایهٔ مسی قرار گرفت.

۵. اندازهٔ ذرات فاز سرامیکی آلومینای سنتزشده در این تحقیق زیر ۲۰ نانومتر بود.

## مراجع


1. Tasbihi, M., Kamila, Kočí., M., Troppová, I., Edelmannová, M., Reli, M., Capek, L., and Schomäcker, R.," Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/$TiO_2$ photocatalysts", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 25, pp. 34903–34911, (2018).
2. Morshed, M., Titan, C. P., and Khan, J., "Effect of Cu-$Al_2O_3$ nanocomposite coating on flow boiling performance of a microchannel", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 51, pp. 1135-1143, (2013).

3. Khzouz, M., Joe Wood, J., Bruno Pollet, B., and Waldemar Bujalski, W., "Characterization and activity test of commercial Ni/$Al_2O_3$, Cu/ZnO/$Al_2O_3$ and prepared NieCu/$Al_2O_3$ catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels", *International Journal of Hydrogen Energy,* Vol. 38, pp.1664-1675, (2013).
4. Ozbay, N., Yargic, A., and Sahin, R., "Tailoring Cu/$Al_2O_3$ catalysts for the catalytic pyrolysis of tomato waste", *Journal of the Energy Institute,* Vol. 91, pp. 424-433, (2018).
5. Afkham, Y., Azari, Khosroshahi, R., Kheirifard, R., Taherzadeh Mousavian, R., and Brabazon, D., "Microstructure and Morphological Study of Ball-Milled Metal Matrix Nanocomposites", *Physics of Metals and Metallography,* Vol. 118, pp. 790-800, (2017).
6. Jabłońska, M., Wolkenar, B., Beale, A., Pischinger, S., and Palkovits, R., "Comparison of Cu-Mg-Al-$O_x$ and Cu/$Al_2O_3$ in selective catalytic oxidation of ammonia ($NH_3$-SCO)", *Catalysis Communications,* Vol. 105, pp. 5-9, (2018).
7. Ivanova,. T., Harizanova, A., Koutzarova, T., and Vertruyen, B., "Study of sol-gel Cu-doped $Al_2O_3$ thin films: structural and optical properties", *Journal of Physics: Conference Series,* Vol. 514, pp. 1-6, (2018).
8. Mukasyan, A., and Dinka, P., "Novel Approaches to Solution–Combustion Synthesis of Nanomaterials", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis,* Vol. 16, pp. 23–35, (2007).
9. Ranga, G., Mishra, B., and Sahu, R., "Synthesis of CuO, Cu and CuNi alloy particles by solution combustion using carbohydrazide and N-tertiarybutoxy-carbonylpiperazine fuels", *Materials Letters,* Vol 58, pp. 3523-3527, (2004).
10. Mukasyan, A. S., and Dinka, P., "Novel Method for Synthesis4 of Nano-Materials: Combustion of Active Impregnated Layers", *Advanced Engineering Materials,* DOI: 10.10002, (2007).
11. González-Cortés, S. L., and Imbert, F. E., "Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)", *Applied Catalysis A,* Vol. 452, pp. 117-131, (2013).
12. Nasiri, H., Vahdati Khaki., J., and Zebarjad, S. M., "One-step fabrication of Cu–$Al_2O_3$ nanocomposite via solution combustion synthesis route", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 509, pp. 5305-5308, (2011).
13. Jain, S. R., and Adiga, K. C., "A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures". *Combustion and Flame,* Vol. 40, pp. 71-79, (1981).
14. Fathy, A., and El-Kady, O., "Thermal expansion and thermal conductivity characteristics of Cu–$Al_2O_3$ Nanocomposites", *Materials and Design,* Vol. 46, pp. 355–359, (2013).
15. H. Nasiri, H., Vahdati Khaki, J., and Shahtahmassebi, N., "Effect of alumina percentage on size and superparamagnetic properties of Ni-$Al_2O_3$ nanocomposite synthesized by solution combustion ", *Materials and Design,* Vol. 109, pp.476–484, (2016).
16. Nasiri, H., Bahrami Motlagh, E., VahdatiKhaki, J., and Zebarjad, S. M., "Role of fuel/oxidizer ratio on the synthesis conditions of Cu-$Al_2O_3$ nanocomposite prepared through solution combustion synthesis", *Materials Research Bulletin,* Vol. 47, pp. 3676–3680, (2012).

17. Xanthopoulou, G., Thoda, O., Roslyakov, S., Steinman, A., Kovalev, D., Levashov, E., Vekinis, G., Sytschev, A., and Chroneos, A., "Solution combustion synthesis of nano-catalysts with a hierarchical structure ", *Journal of Catalysis*, Vol. 364, pp. 112–124, (2018).

# بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهم‌جنس مس خالص به فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶*

**مقاله پژوهشی**

مصطفی جعفرزادگان[۱] رضا احمدی[۲] محمد تلافی نوغانی[۳] احمد میری[٤]

## چکیده

*در این پژوهش اتصال‌های غیرهم‌جنس مس به فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ با روش قوسی تنگستن‌گاز و با استفاده از دو نوع فلز پرکنندهٔ مس و مونل و همچنین جوش هم‌جنس فولاد ۳۱٦ بررسی شده است. ریزساختار با میکروسکوپ نوری، SEM و EDS بررسی شد. آزمون کشش و ضربه برای بررسی خواص مکانیکی اتصال‌ها انجام شد. به‌منظور بررسی تشکیل فاز سیگما، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. ریزساختار جوش‌های غیرهم‌جنس دارای فاز غنی از آهن و فاز مس یا غنی از مونل بود. پس از عملیات حرارتی، در نمونهٔ غیرهم‌جنس هیچ فاز سیگمایی مشاهده نشد که به‌نظر می‌رسد وجود مس و نیکل به‌عنوان عناصر آستنیت‌زا در ساختار باعث جلوگیری از تشکیل فاز سیگما می‌شود.*

**واژه‌های کلیدی** اتصال غیرهم‌جنس، فولاد زنگ‌نزن۳۱٦، مس خالص، خواص مکانیکی، فاز سیگما.

# Evaluation of the Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Joint between Pure Copper and Stainless Steel 316

M. Jafarzadegan R. Ahmadi M. Talafi noghani A. Miri

## Abstract

*In this research, dissimilar joints between copper and stainless steel 316by gas-tungsten arc welding using copper and monel filler metals and also the similar welding of steel 316 have been investigated. The microstructure was studied by OM, SEM and EDS. Tensile and impact tests were done to evaluate the mechanical properties. In order to investigate the sigma phase formation, the specimens were heat treated. The microstructure of the dissimilar welds contained an iron rich and a copper or monel phase. After heat treatment, no sigma phase was observed in the dissimilar joint that it seems that the presence of copper and nickel as an austenite stabilizer elements in the microstructure prevents the sigma phase formation.*

**Key Words** Dissimilar joint, Stainless steel 316, Pure copper, Mechanical properties, Sigma phase.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۲/۲ تاریخ پذیرش آن ۹۹/۵/۲۰ می‌باشد.

(۱) استادیار مهندسی مواد، دانشکده فنی‌و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام‌خمینی(ره).
(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار مهندسی مواد، دانشکده فنی‌و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام‌خمینی(ره).
(۳) دانشیار مهندسی مواد، دانشکده فنی‌و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام‌خمینی(ره).
(٤) کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده فنی‌و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام‌خمینی(ره).

**Email:** re.ahmadi@eng.ikiu.ac.ir

**DOI**: 10.22067/jmme.2021.40010

**مقدمه**

اکثر تجهیزات و قطعات صنعتی از قسمت‌های مختلف تشکیل شده‌اند که بسیاری از آن‌ها از فلزها و آلیاژهای غیرهم‌جنس ساخته می‌شوند. اتصال این فلزها و آلیاژهای غیرهم‌جنس همواره یکی از مشکلات موجود در صنعت بوده است[۱]. جوشکاری فلزهای غیرهم‌جنس به‌طور گسترده برای اتصال فولادهای زنگ‌نزن به مواد دیگر به‌کار برده می‌شود. این روش اغلب در جایی استفاده می‌شود که به تغییری در خواص مکانیکی یا نحوه عملکرد نیاز باشد و می‌تواند موجب کاهش هزینه‌ها شود. اتصالات آلیاژهای غیرهم‌جنس در صنایع مختلف مانند تولید نیرو، صنایع شیمیایی، صنایع الکترونیکی و صنایع هسته‌ای استفاده می‌شوند و پژوهشگران متعددی این اتصالات را از جنبه‌های مختلف متالورژیکی و مکانیکی بررسی کرده‌اند [۲-٤].

فولادهای زنگ‌نزن و مس خالص تجاری تفاوت‌های زیادی مانند ترکیب شیمیایی و خواص ترمومکانیکی دارند که باعث می‌شود جوشکاری آن‌ها مشکل باشد. مس هدایت حرارتی و الکتریکی بالایی دارد ولی نسبتا نرم و چکش‌خوار است. از طرف دیگر فولاد زنگ‌نزن سختی و استحکام خوبی دارد ولی در مقایسه با مس، هادی حرارت خوبی نیست. ترکیب این دو فلز، خواص منحصربه‌فردی ایجاد می‌کند که در سیستم‌های خنک‌کننده و مبدل‌های حرارتی و موتورهای احتراقی برای افزایش انتقال حرارت و همچنین کاهش وزن و قیمت سازه کاربرد دارد [5,6].

اتصال آلیاژهای مس به آلیاژهای فولادی با روش‌های مختلفی مانند جوشکاری انفجاری [۷,۸]، جوشکاری لیزر [5,9]، جوشکاری قوسی تنگستن‌گاز [10]، جوشکاری الکترود دستی [11]، پرتو الکترونی [12]، روش‌های جوشکاری ترکیبی مانند MIG-TIG [6] و پلاسما–MIG [13] و جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی [14] انجام شده است اما روش‌های جوشکاری مانند لیزر، پرتوالکترونی و انفجاری هزینه زیادی دارند و در دسترس نیستند.

اتصال مس به فولاد زنگ‌نزن باعث ایجاد ساختاری ناهمگن خواهد شد، زیرا آهن و مس در حالت مذاب به‌طور کامل در هم حل می‌شوند ولی طبق دیاگرام فازی دوتایی، در حالت جامد حلالیت دوطرفه اندکی دارند [3,15]. اکثر آلیاژهای مس‌آهن از محلول‌های جامد دوفازی تشکیل شده‌اند. عدم تشکیل ترکیبات بین‌فلزی ترد، از مزایای این اتصال‌هاست. اگرچه ممکن است در برخی کاربردهای خاص، مشکلات خوردگی به‌وجود آید. جوشکاری TIG و SMAW نسبت به روش GMAW برتری دارند، زیرا کنترل نفوذ و عمق ذوب‌شدن در آن‌ها بهتر صورت می‌گیرد [3]. شیری و همکاران در تحقیقی از با سه نوع فلز پرکننده، مس را به فولاد زنگ‌نزن ۳۰٤ جوشکاری کرده‌اند. اتصال این دو آلیاژ با فلز پرکنندهٔ مسی سبب تشکیل گلوله‌های فولادی در زمینهٔ مسی و فریت دلتا ($\delta$) در زمینهٔ آستنیتی در ناحیهٔ جوش شده است که این نوع ریزساختار غیرهمگن را کامپوزیتی از مس و فولاد زنگ‌نزن نامیده‌اند [16]. محققان دیگری روی اتصالات ایجادشده بین ورق مسی و سه نوع ورق فولاد زنگ‌نزن آستنیتی تحقیق کرده‌اند. نتایج، نشان‌دهندهٔ ناحیهٔ ذوب غیرهمگن ناشی از سردشدن سریع و اختلاط ضعیف این دو ماده است، همچنین وجود بعضی تخلخل‌ها و ترک‌های ریز را گزارش کرده‌اند [12].

از طرف دیگر جوشکاری فولادهای زنگ‌نزن نیز مشکلاتی دارد. یکی از مشکلات احتمالی فولادهای زنگ‌نزن، تشکیل فاز سیگماست؛ فاز سیگما یک ساختار بسیار سخت، ترد و شکننده است. این فاز غنی از کروم و اسما FeCr است. مقدار فاز سیگما با افزایش درصد عناصر فریت‌زایی مانند کروم، مولیبدن و سیلیسیم افزایش و در صورت افزایش عناصر آستنیت‌زایی مانند نیتروژن، نیکل و کربن کاهش می‌یابد. در صورت حضور نسبت حجمی زیاد فاز سیگما انعطاف‌پذیری و چقرمگی فولاد به‌شدت کاهش می‌یابد. رسوب‌گذاری این فاز در ساختارهای کاملا آستنیتی سرعت کمی دارد و معمولا نیاز به زمان‌های طولانی نگهداری در دمای بالا دارد. تشکیل فاز سیگما می‌تواند تحت شرایط محیطی با دمای بالا مانند ریخته‌گری، نورد، جوشکاری، آهنگری و پیرسازی تسریع یابد [17-21].

در این تحقیق ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال

مس به فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ مطالعه شده است. علاوه بر آن، اثر عملیات حرارتی بر تشکیل فاز سیگما در اتصال غیرهم‌جنس مس به فولاد ۳۱٦ و اتصال هم‌جنس فولاد ۳۱٦ به فولاد ۳۱٦ بررسی شده است.

## مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از مواد اولیه شامل ورق‌های فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦، ورق‌های مس خالص، فلز پرکنندهٔ زنگ‌نزن ۳۱٦ کم‌کربن (ER316L)، فلز پرکنندهٔ مس (ERCu) و فلز پرکنندهٔ مونل (ERNiCu-7) استفاده شد. ضخامت فلزهای پایه و قطر فلزهای پرکنندهٔ استفاده‌شده به‌ترتیب ۵ و mm ۳/۲ انتخاب شد. برای انجام این آزمایش از تعدادی ورق از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ و مس به ابعاد ۵×۵۰×۳۵۰mm استفاده شد. برای بررسی و مقایسه ترکیب شیمیایی مواد اولیه با استانداردهای مربوط از دستگاه کوانتومتری استفاده شد. در جدول (۱) ترکیب شیمیایی این مواد نشان داده شده است.

ورق‌های مسی با زاویه°۴۵ با دستگاه فرز پخ زده شدند و ورق‌های فولادی بدون پخ استفاده شدند. ورق‌های مسی در دمای ٦۰۰°c به مدت ۱۰ دقیقه پیش‌گرم شدند. ورق‌های مسی بعد از پیش‌گرم‌شدن، با برس سیمی اکسیدزدایی شدند. بعد از پیش‌گرم‌کردن و اکسیدزدایی ورق‌های مسی، نمونه‌های فولادی و مسی با فرایند جوشکاری با الکترود تنگستن و تحت گاز محافظ (GTAW) وجریان مستقیم با الکترود منفی (DCEN) به یکدیگر متصل شدند. اتصال جوش‌ها به‌صورت لب‌به‌لب (Butt joint) انجام شد. گاز محافظ آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ درصد استفاده شد. الکترود جوشکاری از نوع الکترود تنگستن حاوی ۲ درصد توریم به قطر mm ۲/٤ بود. برای جوشکاری نمونه‌های غیرهم‌جنس از جریان ۱۸۵ آمپر با دبی گاز محافظ ۱۲ لیتر بر دقیقه، نازل سرامیکی به قطر mm ٦ و فلزهای پرکنندهٔ مس ERCu و مونل ERNiCu-7 به قطر mm ۳/۲ استفاده شد. عملیات جوشکاری در دو پاس (یک پاس در بالا و پاس دیگر در پشت ورق‌ها) همراه با فاصله mm ۲ بین دو ورق با یک جوشکار ماهر انجام شد. برای جوشکاری نمونه‌های هم‌جنس از گاز محافظ ۱۰ لیتر بر دقیقه و از جریان ۱٤۰ آمپر استفاده شد. شرایط جوشکاری نمونه‌ها در جدول (۲) ذکر شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فلزهای پایه و پرکننده (درصد وزنی)

| ماده اولیه | C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Mo | Al | Ti | Cu | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ | ۰/۰۷ | ۱/٤٦ | ۰/۳۲۲ | ۰/۰۵۲ | ۰/۰۰۹ | ۱۸/۲ | ۱۱/۵ | ۲/۰۱ | – | – | – | باقیمانده |
| فلز پرکننده ۳۱٦L | ۰/۰۲٤ | ۱/٤٦ | ۰/۲۸٤ | ۰/۰٤۱ | ۰/۰۰۹ | ۱۸/۵۱ | ۱۱/۸٦ | ۱/۸۹ | – | – | – | باقیمانده |
| فلز پرکننده ERNiCu-7 | ۰/۱۵ | ٤/۰ | ۱/۵ | ۰/۰۲ | ۰/۰۱۵ | – | باقیمانده | – | ۰/۷۵ | ۱/۰ | ۲۵/۰٦ | ۲/۵ |
| فلز پرکننده ERCu | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | ۹۹/۹۹ | – |
| ورق مسی | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | ۹۹/۹۹ | – |

جدول ۲ شرایط جوشکاری نمونه‌های هم‌جنس و غیرهم‌جنس

| جوش | فلز پرکننده | جریان (آمپر) | ولتاژ (ولت) | سرعت جوشکاری (میلی‌متر بر ثانیه) |
|---|---|---|---|---|
| هم‌جنس | ER316L | ۱٤۰ | ۲٤ | ۳ |
| غیرهم‌جنس | ERCu | ۱۸۵ | ۳۰ | ۱/۳ |
| غیرهم‌جنس | ERNiCu-7 | ۱۸۵ | ۳۰ | ۱/۳ |

نمونه‌های متالوگرافی با دستگاه برش مجهز به آب صابون در جهت عمود بر خط جوش برش خوردند. بعد از برش، نمونه‌های متالوگرافی تحت عملیات سنباده‌زنی با سنباده‌های شماره ٦۰ تا ۳۰۰۰ قرار گرفتند. پولیش نمونه‌ها با خمیر الماسه ۰/۵ میکرون همراه با نمد مخصوص انجام شد. سپس قسمت فولادی با محلول ماربل ( 50cc HCl+ 10g $CuSO_4$ + 50cc$H_2O$) به‌مدت ۳۰ ثانیه و قسمت مسی با محلول ۵۰ درصد اسیداستیک و ۵۰درصد اسیدنیتریک به‌مدت ۱۰ ثانیه با روش غوطه‌وری اچ شدند. بررسی ریزساختار نمونه‌های هم‌جنس و غیرهم‌جنس جوشکاری‌شده با میکروسکوپ نوری مدل OLYMPUS OTICA-BX60M و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA TESCAN- LMU استفاده شد. محاسبه منحنی CCT تشکیل رسوب کاربید کروم $M_{23}C_6$ در فلز پرکنندۀ ۳۱٦L با نرم‌افزار JMatPro انجام شد. همچنین این نرم‌افزار برای محاسبه منحنی‌های تشکیل فاز سیگما در اثر قرارگرفتن ماده در دماهای مختلف استفاده شد.

نمونه‌های کشش طبق استاندارد ASTM A370 تهیه شد. این نمونه‌ها با دستگاه وایرکات در جهت عمود بر خط جوش برش خوردند (نمونه‌های کشش عرضی) و برای آزمون کشش آماده سازی شدند. آزمون کشش با دستگاه تک‌محور مدل Zuik/Roell Z100 در دمای محیط و با سرعت حرکت فک ۱۰ mm/min انجام شد. نمونه‌های ضربه با برش مجهز به آب صابون برش خوردند و با روش سنباده‌زنی تا رسیدن به اندازه استاندارد طبق استاندارد ASTM E23 اصلاح شدند. فاق نمونه‌های ضربه با دستگاه وایرکات آماده‌سازی شد. آزمون ضربه در دمای محیط انجام گرفت.

برای بررسی تشکیل فاز سیگما، نمونه‌های اتصال هم‌جنس و اتصال‌های غیرهم‌جنس تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. عملیات حرارتی در دمای $^{\circ}c$ ۸۵۰ و زمان ۱٤ ساعت انجام شد، سپس نمونه‌ها به‌مدت ۸ ساعت در کوره سرد شدند. برای مشاهدۀ این فاز از محلول ۱۰ گرم اسیداگزالیک با ۹۰ میلی‌لیتر آب استفاده شد. اچ‌کردن نمونه‌ها به‌صورت الکترولیتی با منبع تغذیه با ولتاژ ۳ ولت و جریان ۰/۱۸ آمپر و زمان ۱۰ ثانیه صورت گرفت. ارزیابی و مشاهدۀ فاز سیگما با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDS) و نرم‌افزار JMatPro انجام شد.

## نتایج و بحث

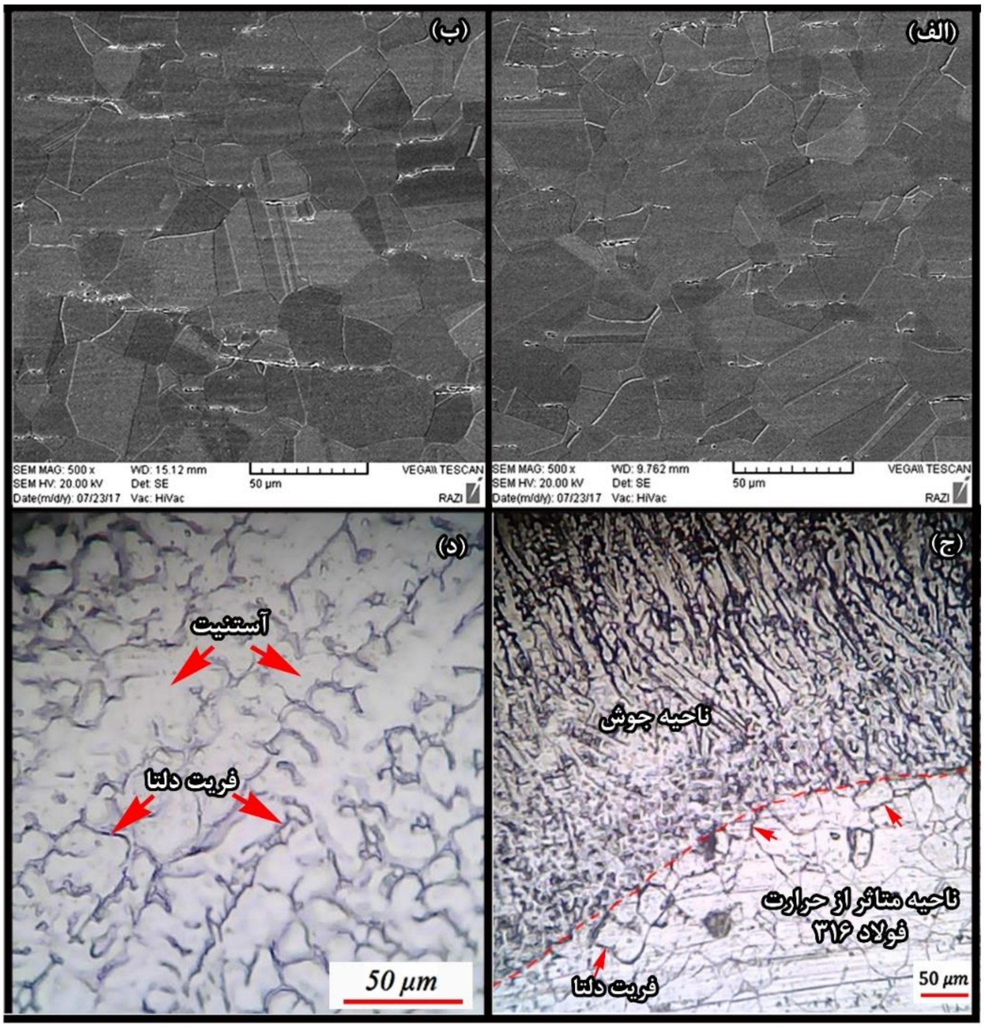
### بررسی ریزساختار

شکل (۱) ریزساختار فلز پایۀ فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ و نواحی مختلف اتصال هم‌جنس (فولاد ۳۱٦ به فولاد ۳۱٦) با جریان ۱٤۰ آمپر و فلز پرکنندۀ ۳۱٦L را نشان می‌دهد. در شکل (۱ – الف) ریزساختار فلز پایۀ فولادی دیده می‌شود که حاوی دانه‌های هم‌محور آستنیتی است. میانگین اندازۀ دانه در فلز پایۀ فولادی در حدود ۲۳ µm است. شکل (۱– ب) ناحیه HAZ فولاد ۳۱٦ را نشان می‌دهد که دانه‌های آستنیت در آن اندکی بزرگ‌تر شده‌اند و اندازۀ دانه در حدود ۲٦ µm شده است. یکی از پدیده‌های مختلف که در HAZ فولادهای آستنیتی می‌تواند اتفاق بیفتد، رشد دانه‌هاست. رشد دانه و نرم‌شدن HAZ وقتی که فلز پایه با کارسرد مستحکم شده است بسیار اهمیت دارد ولی در فولادهای زنگ‌نزنی که در شرایط آنیل یا نورد گرم‌شده قرار دارند، رشد دانۀ بسیار شدیدی اتفاق نمی‌افتد مگر اینکه حرارت ورودی بسیار زیاد باشد [18].

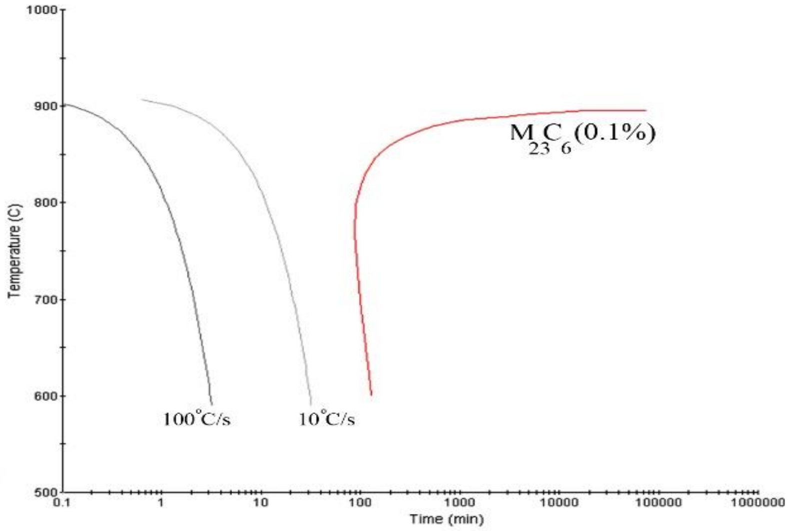
پدیدۀ دیگری که در HAZ فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی رخ می‌دهد، تشکیل فریت دلتاست. همان‌طور که در شکل (۱–ج) دیده می‌شود، در مرزدانه‌های آستنیت در HAZ، فاز فریت تشکیل شده است. این نواحی بسیار نزدیک به ناحیۀ جوش بوده و دماهای بالایی را در حین جوشکاری تحمل کرده‌اند. در برخی از فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی که دارای نسبت کروم به نیکل معادل بالاتری هستند، در اثر گرم‌شدن در دماهای نزدیک به نقطۀ ذوب، فاز فریت تشکیل می‌شود. فریت معمولا در امتداد مرزدانه‌ها تشکیل می‌شود. تشکیل فریت در مرزدانه‌ها رشد دانه‌های آستنیت در HAZ را محدود می‌کند و همچنین حساسیت به ترک ذوب جزئی ( liquation

cracking) را کاهش می‌دهد [18].

در HAZ فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی پدیده حساس‌شدن در اثر رسوب کاربیدها و نیتریدها رخ می‌دهد که ناشی از قرارگرفتن فلز در دماهای حدود c° ۸۰۰–۵۰۰ است. تشکیل این رسوبات در مرزدانه‌ها باعث تخلیه نواحی اطراف مرزدانه‌ها از عنصر کروم می‌شود. کمبود عنصر کروم، نواحی اطراف مرزدانه‌ها را مستعد خوردگی بیشتر می‌کند. هرچه درصد کربن در فولاد بیشتر باشد تشکیل کاربید کروم راحت‌تر بوده و در محدوده دماهای گسترده‌تری صورت می‌گیرد. اگرچه این رسوبات ممکن است در متالوگرافی ظاهر نشوند ولی احتمالا در HAZ برخی فولادهای آستنیتی حضور دارند. شکل (۲) منحنی CCT تشکیل رسوب کاربید کروم $M_{23}C_6$ در فلز پرکنندهٔ تحقیق حاضر را که با نرم‌افزار JMatPro محاسبه شده است، نشان می‌دهد. باتوجه‌به ترکیب شیمیایی و حضور ۰/۰۲۴ درصد کربن در فلز پرکنندهٔ ۳۱۶L در این تحقیق، احتمال تشکیل کاربیدهای کروم در مرزدانه‌های آستنیت در HAZ در حین سردشدن پس از جوشکاری بسیار کم است.




شکل ۱ تصویر ریزساختار فلز پایه فولاد ۳۱۶ و نواحی مختلف اتصال هم‌جنس فولاد ۳۱۶: (الف) فلز پایه، (ب) ناحیه HAZ، (ج) فصل مشترک جوش و HAZ و (د) جوش




شکل ۲ منحنی CCT تشکیل کاربید کروم برای فلز پرکنندۀ فولاد ۳۱۶L تحقیق حاضر

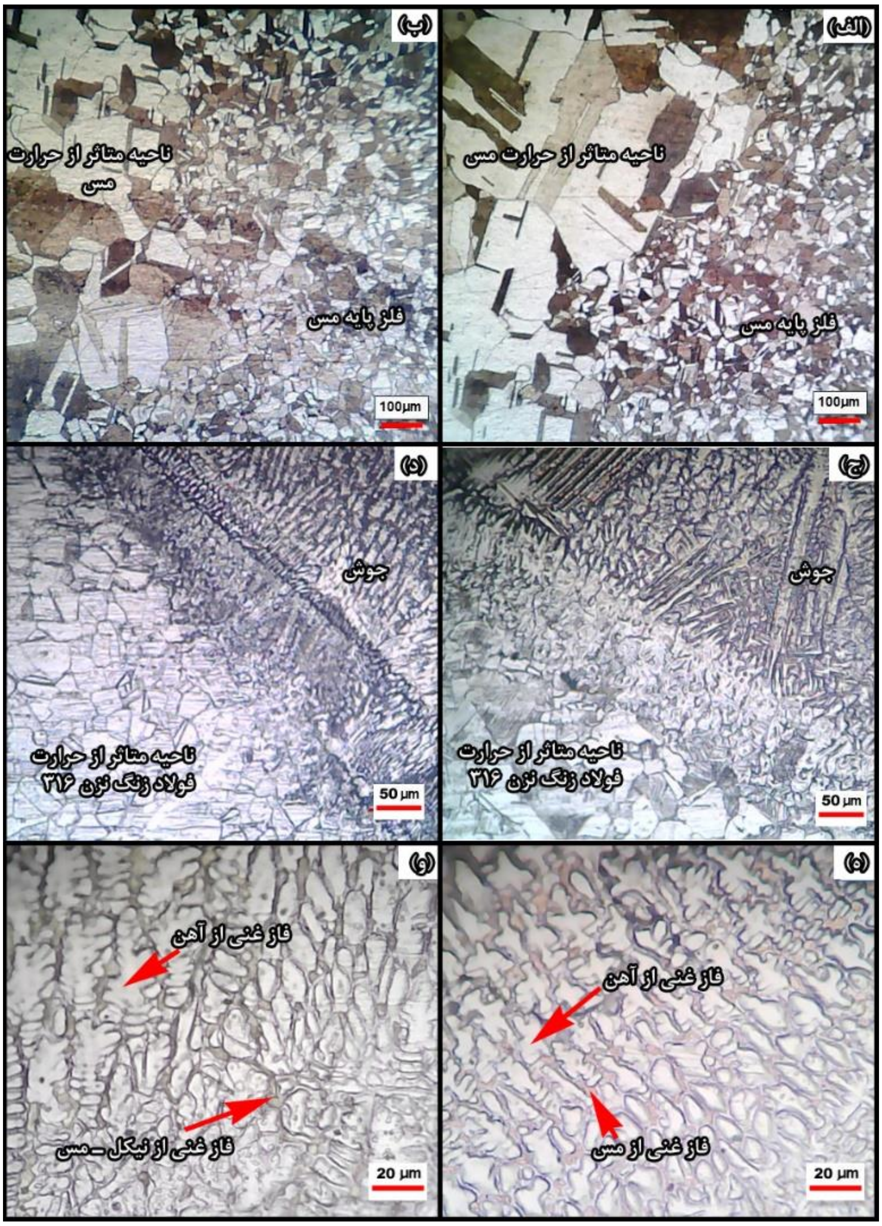
در شکل (۱-ج) در ابتدای حوضچه جوش رشد هم‌بافته (Epitaxial) مشاهده می‌شود. در رشد هم‌بافته، دانه‌های جدید روی دانه‌های موجود (ذوب‌نشده) فلز پایه تشکیل می‌شوند و رشد می‌کنند، به همین دلیل جهت‌گیری آن‌ها لزوما در جهت شیب حرارتی بیشتر نیست. ولی در ادامه، دندریت‌ها و سلول‌ها در جهت شیب حرارتی بیشتر که انتقال حرارت در امتداد آن بیشتر است، رشد خواهند کرد. در بین دندریت‌های فاز آستنیت، مقداری فاز فریت دلتا وجود دارد که در مراحل اولیه انجماد تشکیل می‌شود.

شکل (۱-د) ناحیۀ جوش هم‌جنس فولاد ۳۱۶ را نشان می‌دهد. در این تصویر فلز جوش دارای فاز آستنیتی همراه با مقداری فریت دلتاست که به این ساختار، مورفولوژی اسکلتی می‌گویند. این ساختار در اثر ذوب‌شدن فولاد ۳۱۶ در جوشکاری و انجماد پس از آن حاصل می‌شود که در برخی دیگر از فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی نیز که دارای انجماد نوع FA هستند (اول فریت و سپس آستنیت منجمد می‌شود) مشاهده می‌شود [18].

نواحی مختلف جوش‌های غیرهم‌جنس فولاد ۳۱۶ به مس با دو نوع فلز پرکننده در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. اتصال غیرهم‌جنس از یک طرف فلز پایۀ فولاد ۳۱۶ و از طرف دیگر فلز پایۀ مس را در بر می‌گیرد. تصاویر فصل مشترک فلز پایه و HAZ مس جوشکاری‌شده با فلز پرکنندۀ ERCu و ERNiCu-7 به‌ترتیب در شکل‌های (۳-الف و ب) دیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دو ناحیه حاوی دانه‌های هم‌محور مس و دوقلویی‌هایی آنیل هستند، ولی اندازۀ دانه در ناحیۀ HAZ به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. اندازۀ دانۀ فلز پایۀ مس در حدود ۲۵ µm و در HAZ مس در حدود ۱۷۰ µm است. رشد دانه در HAZ مس به‌دلیل تک‌فازبودن این فلز است. لازم به ذکر است که وجود ذرات فاز ثانویه می‌تواند از رشد دانه‌ها جلوگیری کند و نبود چنین ذراتی در فلز پایۀ مس باعث رشد سریع دانه‌ها در اثر حرارت ورودی در HAZ مس می‌شود.

شکل (۳-ج و د) به‌ترتیب ریزساختار فصل مشترک HAZ فولاد ۳۱۶ با حوضچه جوش ایجادشده با فلزهای پرکنندۀ ERCu و ERNiCu-7 را نشان می‌دهد. در HAZ فولاد ۳۱۶ رشد دانۀ بیشتری نسبت به جوش هم‌جنس فولاد اتفاق می‌افتد که این رشد بیشتر دانه به‌دلیل جریان بیشتر جوشکاری استفاده‌شده در اتصال غیرهم‌جنس مس به فولاد و همچنین پیش‌گرم‌شدن مس قبل از جوشکاری است. اندازۀ دانه در HAZ فولاد به حدود ۳۰µm می‌رسد. همچنین به‌دلیل جریان جوشکاری بیشتر، احتمال تشکیل کاربیدهای کروم در HAZ فولاد ۳۱۶ بیشتر خواهد بود. همچنین در HAZ

فولادهای زنگ‌نزن و آلیاژهای آهنی در صورت وجود مس، نفوذ مس در مرزدانه‌های آستنیت رخ می‌دهد که می‌تواند به ترک ناشی از آلودگی مس منجر شود. مس مایع مرزدانه‌های آستنیت را تر و در بین آن‌ها رخنه می‌کند [3,12,18] ولی در این تحقیق اثری از نفوذ مس در مرزدانه‌های HAZ فولاد ۳۱۶ مشاهده نشد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، در ابتدای حوضچه جوش، رشد هم‌بافته رخ می‌دهد و سپس دندریت‌ها و سلول‌های فولادی که عمدتا در راستای انتقال حرارت بیشتر جهت‌گیری کرده‌اند شروع به رشد می‌کنند. در میان دندریت‌ها و سلول‌ها، فاز غنی از مس یا غنی از نیکل‌مس وجود دارد.

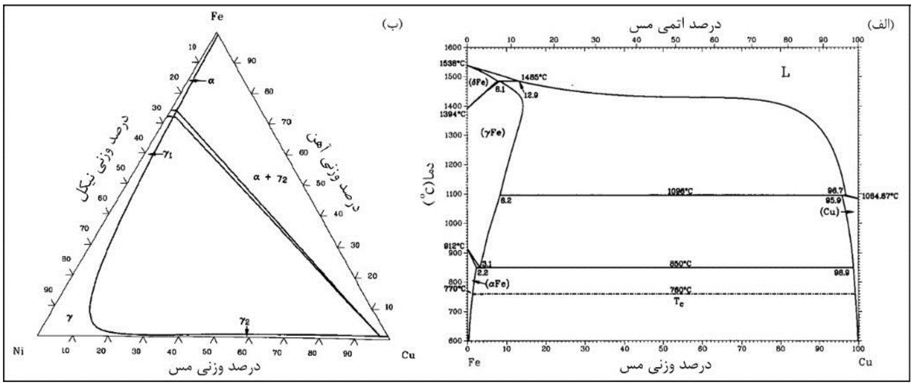



شکل ۳ ریزساختار نواحی مختلف جوش‌های غیرهم‌جنس: فصل مشترک HAZ مس و فلز پایهٔ مس در جوش با فلز پرکنندهٔ ERCu (الف) و ERNiCu-7 (ب)؛ فصل مشترک HAZ فولاد و فلز جوش با فلز پرکنندهٔ ERCu (ج) و ERNiCu-7 (د)؛ ناحیهٔ میانی حوضچهٔ جوش با فلز پرکنندهٔ ERCu (ه) و ERNiCu-7 (و)

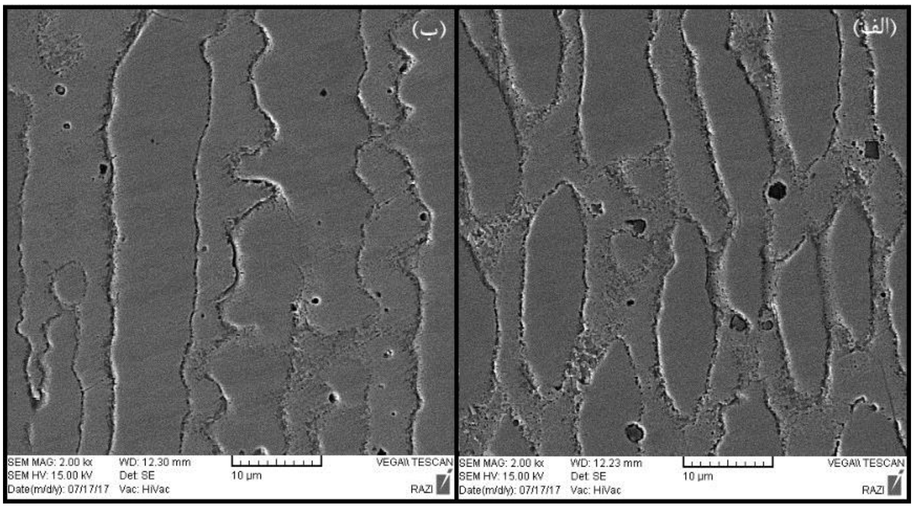
شکل (۳-ه) ریزساختار ناحیهٔ جوش غیرهم‌جنس با فلز پرکنندهٔ ERCu در سمت نمونهٔ فولادی را نشان می‌دهد که دارای فاز آستنیت حاوی آهن، نیکل و کروم همراه با فاز مسی در بین سلول‌ها و دندریت‌های فولادی است که ساختار غیرهمگنی را به وجود می‌آورد. دیاگرام دوتایی آهن‌مس در شکل (٤-الف) نشان داده شده است. آهن و مس در حالت مذاب حلالیت کامل در هم دارند ولی همان‌طور که مشاهده می‌شود، در حالت جامد حلالیت کمی در یکدیگر دارند و در حین انجماد و پس از آن، جدایش رخ می‌دهد و دو فاز کاملا مجزا از یکدیگر تشکیل می‌شود. مس در آهن $\delta$ حدود ٦/۵درصد، در آهن $\gamma$ در حدود ۸ درصد و در آهن $\alpha$ در دمای ۸۵۰ °c حدود ۱/٤ درصد حل می‌شود [5] ولی با کاهش دما حلالیت مس در آهن و همچنین حلالیت آهن در مس بسیار جزئی است. از آنجایی که جوشکاری یک فرایند تعادلی نیست و سردشدن پس از جوشکاری به‌سرعت اتفاق می‌افتد، در ساختار جوش‌های ایجادشده، مخلوطی از دو فاز غیرتعادلی محلول جامد آهن و نیکل در مس و مس در فولاد زنگ‌نزن آستنیتی وجود خواهد داشت.

شکل (۳-و) ریزساختار ناحیهٔ جوش غیرهم‌جنس با فلز پرکنندهٔ ERNiCu-7 را نشان می‌دهد که دارای فاز غنی از نیکل‌مس و فاز غنی از آهن‌نیکل‌کروم است. ساختار تقریبا مشابه جوش غیرهم‌جنس با فلز پرکنندهٔ ERCu است، با این تفاوت که به‌جای فاز مسی، در اینجا فاز نیکل‌مس وجود دارد. به‌دلیل تفاوت در خواص، اچ‌کردن این ناحیهٔ غیرهمگن دشوار است. مطابق دیاگرام فازی سه‌تایی آهن‌مس‌نیکل در دمای محیط (شکل (٤-ب)) [15]، مس و نیکل به‌طور کامل در یکدیگر حل می‌شوند ولی محلول جامد آهن‌نیکل در مس حل نمی‌شود. بنابراین ساختار نهایی جوش‌ها شامل دو فاز مجزای محلول جامد آهن حاوی نیکل و کروم و محلول جامد عمدتا متشکل از نیکل‌مس خواهد بود؛ اگرچه انتظار می‌رود که در مرز بین فاز غنی از مس و فاز غنی از آهن، مقداری نفوذ عناصر آلیاژی مخصوصا نیکل اتفاق بیفتد. محققان گزارش کرده‌اند که در اتصال مس به فولاد زنگ‌نزن، لایهٔ نازکی (در حد چند میکرومتر) در بین دو فلز وجود دارد که عناصر آلیاژی نفوذ می‌کنند و اتصال متالورژیکی را پدید می‌آورند [6,12].

شکل (۵) وجود تخلخل‌ها و آخال‌ها را در نمونه‌های غیرهم‌جنس نشان می‌دهد که معمولا در جوشکاری غیرهم‌جنس مس به فولاد مشاهده می‌شوند. علت به‌وجودآمدن حفرات به‌دلیل حلالیت گازهایی نظیر $H_2$، $N_2$ و $H_2O$ در فلز مس مذاب و آزادشدن این گازها پس از انجماد مس به‌دلیل کاهش حد حلالیت آن‌هاست. دیوارهٔ این حفرات هموار است که نشان می‌دهد در اثر آزادشدن گازها تشکیل شده‌اند [6,22]. وجود تخلخل‌ها و آخال‌ها باعث افت استحکام جوش‌ها در آزمون کشش می‌شود زیرا در اطراف خود تمرکز تنش ایجاد می‌کنند و همچنین نقاطی مناسب برای تشکیل حفرات هستند. اگرچه حفرات و آخال‌ها در این تحقیق کوچک بوده‌اند و تأثیر کمی بر استحکام جوش‌ها دارند.




شکل ٤ (الف) دیاگرام فازی دوتایی آهن‌مس و (ب) مقطع هم‌دمای دیاگرام فازی سه‌تایی آهن‌مس‌نیکل در دمای ۲۰ °c [15]




شکل ۵ تخلخل‌ها و اکسیدها در جوش‌های ایجادشده با (الف) فلز پرکنندهٔ ERCu و (ب) با فلز پرکنندهٔ ERNiCu-7

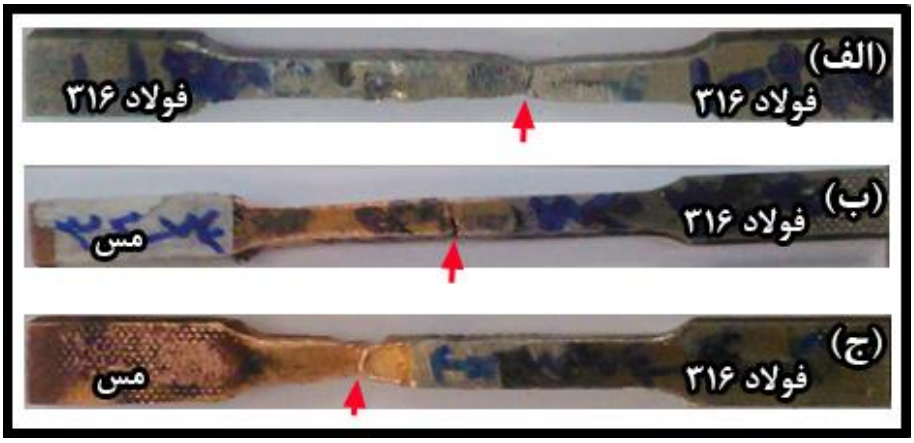
## بررسی خواص مکانیکی

شکل (٦) تصویر نمونه‌های کشش عرضی را پس از آزمون کشش نشان می‌دهد. شکست اتصال هم‌جنس فولاد ۳۱٦ از ناحیهٔ فلز پایه اتفاق افتاد. این نشان‌دهندهٔ استحکام بیشتر جوش نسبت به فلز پایه است. شکست در نمونه‌های غیرهم‌جنس از ناحیهٔ فصل مشترک HAZ مس و جوش رخ داد. شکست از HAZ مس نشان می‌دهد که این ناحیه ضعیف‌ترین قسمت اتصال است. درشت‌شدن اندازهٔ دانه در ناحیهٔ متأثر از حرارت (که در شکل (۳ -الف و ب) مشاهده می‌شود)، باعث افت استحکام این ناحیه از مس شده و در نتیجه شکست نمونه‌های غیرهم‌جنس از این ناحیهٔ ضعیف اتفاق افتاده است.

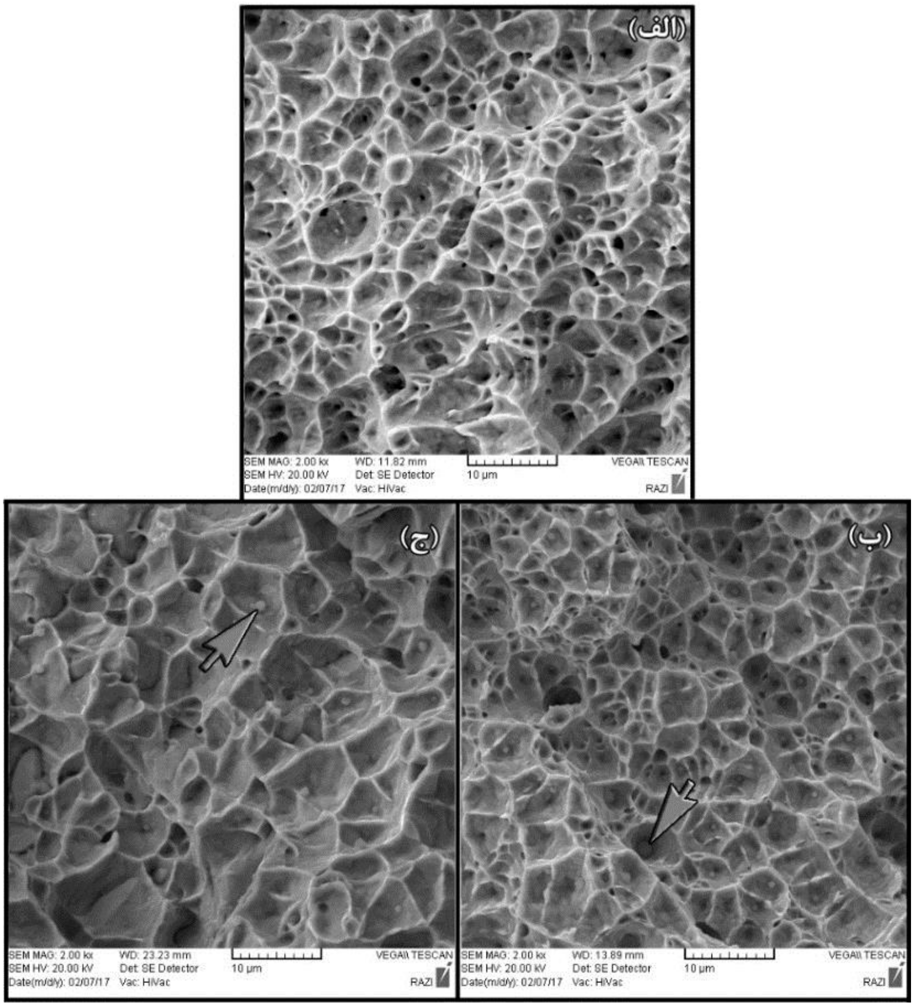
شکل (۷-الف) سطح شکست عرضی نمونهٔ هم‌جنس را نشان می‌دهد. همان‌طور که گفته شد، شکست این نمونه از محل فلز پایهٔ فولاد ۳۱٦ رخ داده است. فولاد ۳۱٦ نرم و دارای ازدیاد طول زیادی است و همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، سطح شکست دارای دیمپل‌های هم‌محور ریز و با عمق نسبتا زیاد است. شکل (۷-ب و ج) به‌ترتیب سطوح شکست دو نمونهٔ غیرهم‌جنس جوشکاری‌شده با فلز پرکنندهٔ ERCu و ERNiCu-7 را نشان می‌دهد. هر دو نمونه از فصل مشترک HAZ مس و جوش دچار شکست شده‌اند. سطوح شکست نشان‌داده‌شده متشکل از دیمپل‌های هم‌محور و نسبتا عمیق است. در انتهای برخی از دیمپل‌ها آخال‌هایی وجود دارد که با فلش نشان داده شده‌اند. این آخال‌ها که از نوع $Cu_2O$ گزارش شده‌اند [6] محل‌هایی برای جوانه‌زنی حفرات و درنهایت شکست نمونه‌های کشش هستند.

نتایج استحکام کششی و انرژی ضربهٔ فلزهای پایه و نمونه‌های کشش عرضی تهیه‌شده از جوش‌ها در جدول (۳) ارائه شده است. استحکام کششی فلز پایهٔ فولاد ۳۱٦ و مس به‌ترتیب ۵۷۰ و ۲۲۰ مگاپاسگال است. اتصال هم‌جنس دارای استحکامی بیشتر از فلز پایهٔ فولاد ۳۱٦ است. همچنین دو اتصال غیرهم‌جنس با فلز پرکنندهٔ ERCu و ERNiCu-7 استحکام‌های اندکی بیشتر از فلز پایهٔ ضعیف‌تر (مس) دارند. همان‌طور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، استحکام کششی نمونهٔ غیرهم‌جنس با فلز پرکنندهٔ ERNiCu-7 بیشتر از نمونهٔ غیرهم‌جنس با فلز پرکنندهٔ ERCu است.

نتایج آزمون ضربه در جدول (۳) نشان می‌دهد که دو جوش غیرهم‌جنس چقرمگی بیش از فلز پایهٔ مس دارند. در بین نمونه‌های غیرهم‌جنس، نمونهٔ با فلز پرکنندهٔ ERNiCu-7 دارای بیشترین انرژی ضربه (چقرمگی) است که این افزایش چقرمگی به‌دلیل وجود نیکل بالا در ناحیهٔ جوش است. از آنجایی که نیکل چقرمگی بالاتری نسبت به مس دارد، وجود نیکل زیاد در فلز پرکنندهٔ باعث افزایش چقرمگی جوش شده است.




شکل ٦ نمونه‌های کشش عرضی پس از شکست: (الف) جوش هم‌جنس فولاد ۳۱٦ به فولاد ۳۱٦، (ب) جوش غیرهم‌جنس مس به فولاد ۳۱٦ با فلز پرکنندهٔ ERCu و (ج) جوش غیرهم‌جنس مس به فولاد ۳۱٦ با فلز پرکنندهٔ ERNiCu-7. محل‌های شکست با فلش نشان داده شده‌اند




شکل ۷ (الف) سطح شکست نمونه‌های آزمون کشش عرضی (الف) جوش هم‌جنس، (ب) جوش غیرهم‌جنس با فلز پرکنندهٔ ERCu و (ج) جوش غیرهم‌جنس با فلز پرکنندهٔ ERNiCu-7

جدول ۳ استحکام کششی و انرژی ضربه نمونه‌های جوشکاری‌شده و فلزهای پایه

| نمونه | فلز پرکننده | انرژی ضربه (ژول) | استحکام کششی (مگاپاسکال) |
| --- | --- | --- | --- |
| فلز پایه (فولاد) | – | ۶۰ | ۵۷۰ |
| فلز پایه (مس) | – | ۲۰ | ۲۲۰ |
| اتصال هم‌جنس | ER316L | ۴۸/۲ | ۵۹۰ |
| اتصال غیرهم‌جنس | ERCu | ۴۴ | ۲۲۵/۶ |
| اتصال غیرهم‌جنس | ERNiCu-7 | ۵۲/۴ | ۲۳۳/۲ |

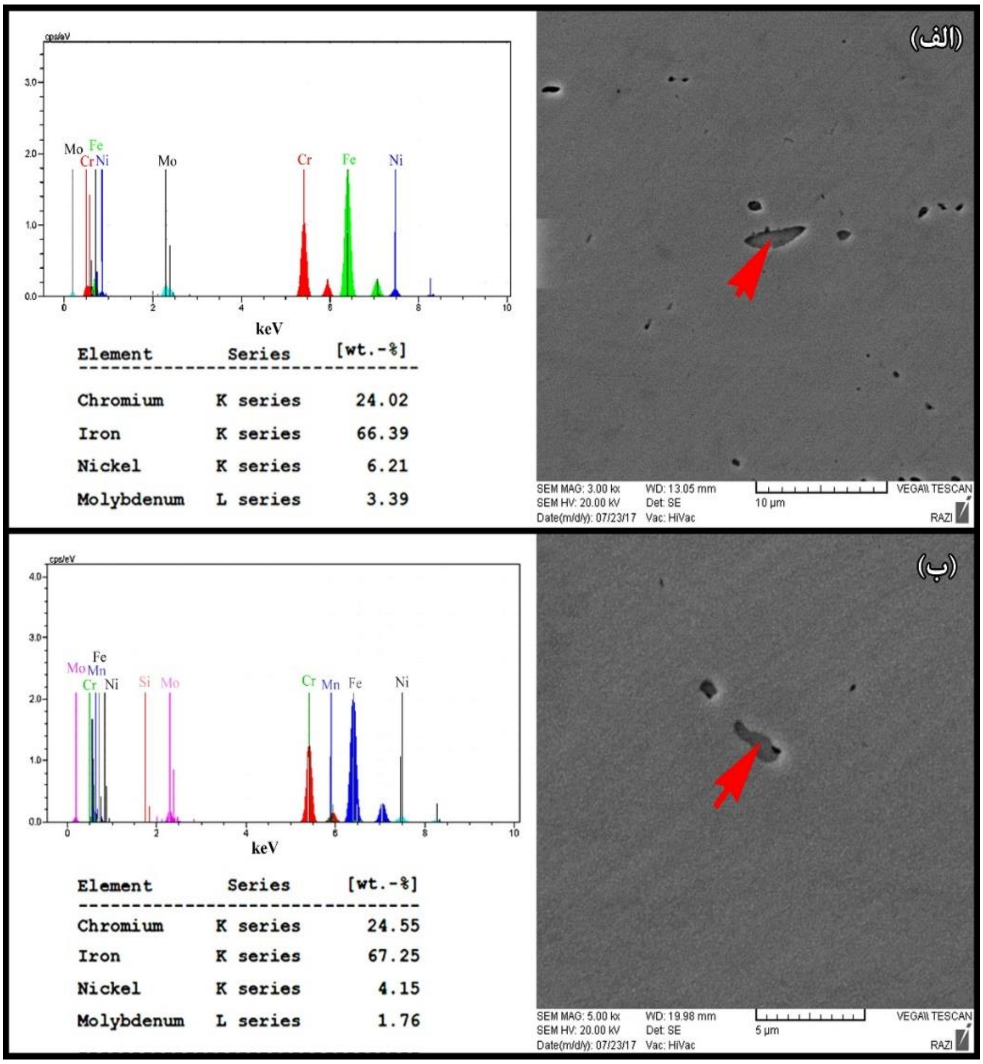
## بررسی فاز سیگما

فاز سیگما، فازی مضر در فولادهای زنگ‌نزن بوده که دارای ساختار تتراگونال پیچیده‌ای است. تشکیل فاز سیگما در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی نیاز به نگهداری فولاد زنگ‌نزن در دماهای بالا به‌مدت‌های طولانی دارد و معمولا در حین جوشکاری و عملیات حرارتی‌های معمولی اتفاق نمی‌افتد. محققان اشاره کرده‌اند که تشکیل فاز سیگما بسیار کند بوده، بنابراین عامل کنترل‌کننده است. وقتی فاز سیگما تشکیل شود، رشد آن نسبتا سریع خواهد بود. فریت و سیگما ترکیب مشابهی از نظر آهن، کروم و نیکل دارند [19]. عواملی مانند تغییر شکل پلاستیک، وجود فاز فریت دلتا و وجود برخی عناصر مانند Nb بر تشکیل فاز سیگما اثر گذاشته و آن را تسریع می‌کنند [23,24]. فاز سیگما در دماهایی حدود ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ $^{\circ}$c تشکیل می‌شود و در بسیاری از فولادهای زنگ‌نزن از جمله گروه فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی مشاهده شده است. ترکیب شیمیایی آن بسته به نوع فولاد و وجود عناصر آلیاژی متفاوت است. در فولاد ۳۱۶ فاز سیگما با ترکیب حدود ۲۹ درصد کروم مشاهده شده است. فاز سیگما سختی را افزایش می‌دهد ولی چقرمگی و ازدیاد طول را کم می‌کند. فریت دلتا در نواحی دارای غلظت کروم بیشتر به فاز سیگما تبدیل می‌شود. اگرچه وقتی فریت دلتا وجود ندارد، این فاز می‌تواند مستقیما از آستنیت به‌وجود آید ولی نامحتمل است [17].

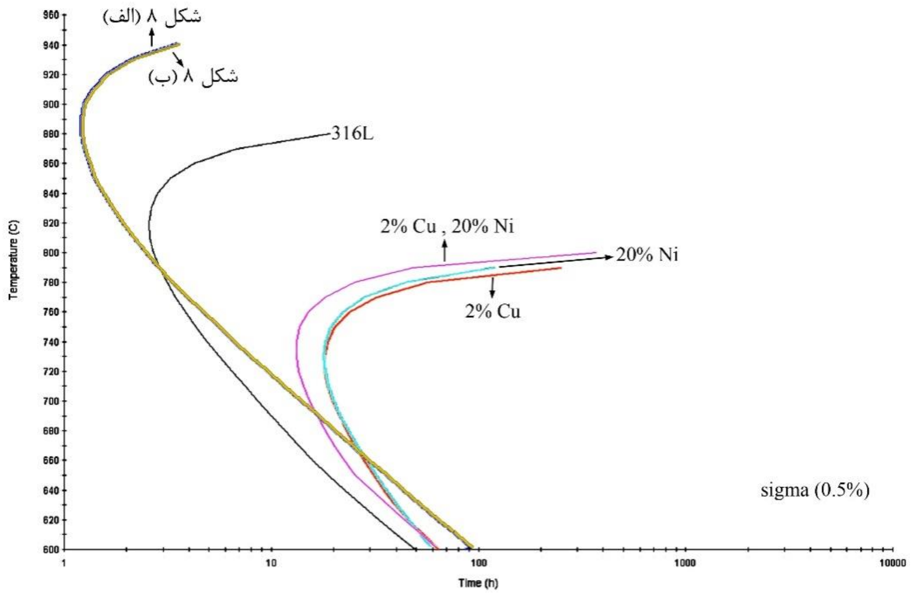
شکل (۸) تصویر از ناحیهٔ جوش و HAZ در جوش هم‌جنس فولاد ۳۱۶ پس از قرارگرفتن در دمای بالا را نشان می‌دهد. همچنین نتایج EDS از نواحی نشان‌داده‌شده، در سمت چپ تصویر نشان داده شده است. باتوجه‌به استفاده از اسیداگزالیک که برای تشخیص فاز سیگما به‌کار برده می‌شود [25] رسوباتی در شکل دیده می‌شود که می‌توان آن‌ها را به فاز سیگما نسبت داد. به‌نظر می‌رسد که فاز سیگما در نواحی جوش و HAZ بیش از فلز پایهٔ ۳۱۶ وجود دارد که این موضوع را می‌توان به‌دلیل وجود بیشتر فریت دلتا در نواحی مذکور دانست. نتایج EDS افزایش غلظت کروم به بیش از حدود ۲۴ درصد و کاهش نیکل به زیر حدود ۶ درصد را در این نواحی نشان می‌دهد که می‌تواند تأییدی بر تشکیل فاز سیگما در این نواحی باشد، زیرا نفوذ و افزایش غلظت کروم و کاهش عناصر آستنیت‌زا برای تشکیل فاز سیگما ضروری است. برخلاف جوش هم‌جنس، اثری از فاز سیگما در جوش‌های غیرهم‌جنس پس از عملیات حرارتی مشاهده نشد. نتایج EDS از نواحی مختلف جوش‌های غیرهم‌جنس، غلظت کروم بالاتر از ۲۰ درصد را نشان نداد که می‌تواند دلیلی بر عدم تشکیل فاز سیگما در اثر عملیات حرارتی مذکور باشد.

در شکل (۹) منحنی TTT برای تشکیل ۰/۵ درصد فاز سیگما برای فلز پرکنندهٔ ۳۱۶L محاسبه‌شده با نرم‌افزار JMatPro نشان داده شده است. طبق منحنی مذکور در اثر عملیات حرارتی جوش هم‌جنس انجام‌شده با فلز پرکنندهٔ ۳۱۶L در دمای ۸۵۰ $^{\circ}$c و زمان ۱۴ ساعت فاز سیگما تشکیل خواهد شد. علاوه بر این وجود فریت دلتا و تمرکز برخی عناصر فریت‌زا در درون آن باعث می‌شود که فاز سیگما در محدوده دمایی گسترده‌تر و زمان‌های کوتاه‌تری تشکیل شود. شکل (۸) وجود عنصر فریت‌زای کروم بیشتر از مقدار

میانگین را در جوش و HAZ جوش‌های هم‌جنس نشان می‌دهد که اثر آن بر منحنی‌های تشکیل فاز سیگما در شکل (۹) مشاهده می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رود، افزایش مقدار کروم، تشکیل فاز سیگما را در محدوده دماهای گسترده‌تر و بالاتر و زمان‌های کمتر تسهیل می‌کند. در بررسی‌های ریزساختاری جوش‌های غیرهم‌جنس که با فلزات پرکنندهٔ مس و مونل جوشکاری شده بودند، اثری از فاز سیگما در جوش‌ها حتی پس از عملیات حرارتی مشاهده نشد. دلیل این موضوع را می‌توان به وجود مقدار نیکل بیشتر در جوش‌های انجام‌شده با فلز پرکنندهٔ مونل نسبت داد. طبق نتایج محاسبات با نرم‌افزار JMatPro افزایش نیکل در ترکیب شیمیایی فولاد ۳۱٦L باعث می‌شود منحنی‌های تشکیل فاز سیگما به نواحی کمتر از دمای حدود ۸۰۰ $^{\circ}c$ محدود شود و زمان تشکیل آن نیز بسیار طولانی‌تر شود. وجود مس در فلز پرکنندهٔ مسی نیز اثری مشابه روی منحنی تشکیل فاز سیگما دارد. همچنین محققان گزارش کرده‌اند که وجود ذرات مس باعث قفل‌کردن مرزدانه‌های فصل مشترک فاز سیگما و فاز گاما و سبب تشکیل‌نشدن این فاز در فولاد زنگ‌نزن دوفازی شده است [26].




شکل ۸ فاز سیگما در نواحی مختلف جوش هم‌جنس فولاد ۳۱٦ (الف) در HAZ و (ب) در ناحیهٔ میانی جوش




شکل ۹ منحنی‌های TTT برای تشکیل فاز سیگما در مقادیر مختلف ترکیب شیمیایی

## نتیجه‌گیری

جو شکاری هم‌جنس فولاد ۳۱۶ و جو شکاری غیرهم‌جنس فولاد ۳۱۶ به مس با دو نوع فلز پرکنندهٔ با موفقیت انجام و نتایج زیر حاصل شد:

۱. ریزساختار جوش هم‌جنس فولاد ۳۱۶ حاوی آستنیت است. ریزساختار جوش غیرهم‌جنس فولاد ۳۱۶ به مس متصل‌شده با فلزهای پرکنندهٔ ERCu و ERNiCu-7 به‌ترتیب شامل ذرات کروی مس در فولاد و آلیاژ نیکل‌مس در فولاد است. مس در آهن و آهن در مس در حالت جامد در یکدیگر حل نمی‌شوند و ساختار جوش‌ها پس از انجماد، کامپوزیتی غیرهمگن از آلیاژ مس و آلیاژ فولادی است.

۲. استحکام کششی نمونه‌های غیرهم‌جنس با فلزهای پرکنندهٔ ERNiCu-7 و ERCu به‌ترتیب ۲۳۳/۲ و ۲۲۵/۶ مگاپاسکال است که ٦ و ۲/۵ درصد بیشتر از فلز پایهٔ ضعیف‌تر (مس) است. سطوح شکست تمام نمونه‌ها از نوع نرم و حاوی دیمپل‌های هم‌محور و نسبتا عمیق است.

۳. از نظر چقرمگی شکست در بین نمونه‌های غیرهم‌جنس، نمونهٔ با فلز پرکنندهٔ ERNiCu-7 دارای بیشـــترین انرژی ضربه ا ست که این افزایش چقرمگی به‌دلیل وجود نیکل بالا در ناحیهٔ جوش ا ست. انرژی ضربهٔ این نمونه بسیار بیشتر از فلز پایهٔ مس است.

٤. عملیات حرارتی در دمای ۸۵۰ °c به‌مدت ١٤ساعت باعث تشکیل رسوباتی در جوش هم‌جنس می‌شود که می‌توان آن را به فاز سیگما نسبت داد. اما وجود مس و نیکل به‌عنوان عناصر آستنیت‌زا باعث جلوگیری از تشکیل فاز سیگما در جوش‌های غیرهم‌جنس فولاد به مس حتی پس از نگهداری طولانی در دمای بالا شده است.

## مراجع


۱. معینیان، م.، "کلیدجوشکاری"، انتشارات آزاده، (۱۳۹۱).

۲. خسروانی‌نژاد، ا.ح.، شمعانیان، م.، رضائیان، ا.، عطاپور، م.، "بررسی خواص مکانیکی اتصال غیرمشابه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱٦ AISI به فولاد کم‌کربن St ۳۷ با استفاده از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی"، مواد پیشرفته در مهندسی مواد، سال ۳٤، شماره ۲، (۱۳۹٤).

3. Kearns, W. H., (Editor), "Welding Handbook, Metals and Their Weldability ", American Welding Society Inc., Miami, Vol. 4. pp. 514-521 (1997).

٤. خسروانی نژاد، ا.ح.، شمعانیان، م.، رضائیان، ا.، عطاپور، م.، "تحولات ریزساختاری درطی جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی AISI316 به فولاد کم‌کربن St37"، مهندسی متالورژی و مواد، سال بیست‌وهفتم (۲)، (۱۳۹۵).

5. Kuryntsev, S. V., Morushkin, A. E., and Gilmutdinov, A. Kh., "Fiber laser welding of austenitic steel and commercially pure copper butt joint", *Optics and Lasers in Engineering*, Vol.90, pp. 101–9, (2017).

6. Cheng, Z., Huang, J., Ye, Z., Chen, Y., Yang and J., Chen, S., "Microstructures and mechanical properties of copper-stainless steel butt welded joints by MIG-TIG double-sided arc welding", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 265, pp. 87–98, (2019).

7. Wang, Y., Li, X., Wang, X., and Yan, H., "Fabrication of a thick copper-stainless steel clad plate for nuclear fusion equipment by explosive welding. *Fusion Engineering and Design*", Vol.137, pp. 91–96, (2018).

۸. خانزاده قره شیران، م.ر.، بختیاری، ح. و محمدجوادی، م.، "تأثیر فاصله توقف و ضخامت ماده منفجره بر خواص اتصال انفجاری مس – فولاد زنگ‌نزن ۳۰٤"، مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳٦، شماره ۳، (۱۳۹٦).

9. Mannucci, A., Tomashchuk, I., Vignal, V., Sallamand, P., and Duband, M., "Parametric study of laser welding of copper to austenitic stainless steel", *Procedia CIRP*, Vol. 74, pp. 450-455, (2017).

10. Tat, D., Pasang, T., and Ramezani, M., "Gas tungsten arc welding of copper and mild steel", *Journal of Engineering and Technology*, Vol.5, pp. 12-17, (2015).

11. Velu, M., and Bhat, S., "Metallurgical and mechanical examinations of steel–copper joints arc welded using bronze and nickel-base superalloy filler materials", *Materials & Design*, Vol. 47, pp. 793–809, (2013).

12. Magnabosco, I., Ferro, P., Bonollo, F., and Arnberg, L., "An investigation of fusion zone microstructures in electron beam welding of copper–stainless steel", *Materials Science and Engineering A.*, Vol. 424, pp. 163-73, (2006).

13. Satoru Asai, M., Tsuyoshi Ogawa, M., Yoshiki Ishizaki, M., Toshiyuki Minemura, M., Hideyuki Minami, M., Satoshi, M., and Iyazaki, M., "Application of Plasma MIG Hybrid Welding to Dissimilar Joints Between Copper and Steel", *Welding in the World*, Vol. 56, pp. 37-42, (2013).

14. Shokri, V., Sadeghi, A., and Sadeghi, M.H., "Effect of friction stir welding parameters on microstructure and mechanical properties of DSS–Cu joints", *Materials Science & Engineering A.*, Vol. 693, pp. 111-120, (2017).

15. Baker, H., (Editor), "ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams", ASM International, Ohio, (1992).

16. Shiri, S.G., Nazarzadeh, M., Shariftabar, M., and Afarani, M. S., "Gas tungsten arc welding of CP-copper to 304 stainless steel using different filler materials", *Trans Nonferrous Metal Society of China*, Vol. 22, pp. 2937-2942, (2012).

17. Hsieh, C. C., and Wu, W., "Overview of Intermetallic Sigma Phase Precipitation in Stainless Steels", *ISRN Metallurgy*, Vol. 2012, (2012).

18. Lippold, J. C., and Kotecki, D., "Welding metallurgy and weldability of stainless steels", John Wiley & Sons, Hoboken, (2014).

19. Vitek, J. M., and David, S., "The sigma phase transformation in austenitic stainless steels", *welding research*

*supplement*, April 1986, pp. 106s-111s, (1986).

20. Lee, C., Lee, Y., Lee, C., and Hong, S., "Precipitation behavior of the sigma phase with Ni and Mn content variations in superaustenitic stainless steel weld metal", *Materials Characterization,* Vol. 144, pp. 148-154, (2018).
21. Sieurin, H., and Sandström, R., "Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205", *Materials Science and Engineering A,* Vol. 444, pp. 271-276, (2007).
22. Lin, J. W., Chang. H. C., and Wu, M. H., "Comparison of mechanical properties of pure copper welded using friction stir welding and tungsten inert gas welding", *Journal of Manufacturing Processes,* Vol. 304, pp.296-304, (2014).
23. Zhou, Q., Wang, R., Zheng, Z., and Gao, Y., "Interpretation for the fast sigma phase precipitation in the high intensity shot peened nanocrystallined Super 304H stainless steel", *Applied Surface Science,* Vol. 462, pp. 804-814, (2018).
24. Ji, Y. S., Park, J., Lee, S. Y., Kim, J. W., Lee, S. M., Nam, J., et al., "Long-term evolution of σ phase in 304H austenitic stainless steel: Experimental and computational investigation", *Materials Characterization,* Vol. 128, pp. 23-29, (2017).
25. Mills K., (editor), "ASM Metals Handbook: Metallography and Microstructures", ASM International, United States of America, (1992).
26. Smuk, O., Nenonen,P., Hanninen, H., and Liimatainen, J., "Microstructures of a Powder Metallurgy–Hot-Isostatically Pressed Super Duplex Stainless Steel Forming in Industrial Heat Treatments", *Metallurgical and Materials Transaction A,* Vol. 35A, pp. 2013-2019, (2004).

# مدل‌سازی اثر مهم‌ترین عوامل مؤثر بر رفتار سینتیکی واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم به روش پیوند واکنشی بر اساس روش گروهی بررسی داده *

**مقاله پژوهشی**

احسان شاه‌محمدی[۱]		فرهاد گلستانی‌فرد[۲]		علیرضا میرحبیبی[۳]

## چکیده

*در مطالعه حاضر با استفاده از روش محاسباتی به نام بررسی گروهی داده (group method of data handling) مدل مؤثر برای پیش‌بینی میزان پیشروی واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم به‌روش پیوند واکنشی، توسعه داده شده است. ۲۱۸۶ داده از آزمایش‌های انجام‌شده در این تحقیق و اطلاعات موجود در کارهای گذشته استخراج شده است. تأثیرات مهم‌ترین پارامترها مثل زمان، دما، درصد گاز نیتروژن، اندازهٔ قرص و اندازهٔ ذرهٔ سیلیسیم اولیه بررسی شده است. واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم در دمای ۱۵۷۳ درجه کلوین انجام شد و نتایج آزمایش با مقادیر حاصل از مدل مقایسه و با استفاده از پارامترهای خطای آماری عملکرد مدل با خطای ۰/۹۶ تأیید شد. همچنین عملکرد دقیق و مؤثر مدل GMDH در برابر مدل‌های تحلیلی قبلی مقایسه شد. با استفاده از آنالیز حساسیت، فشار نیتروژن با مقدار ۰/۲۷ مؤثرترین پارامتر در میزان نیتریده‌شدن تعیین شد.*

**واژه‌های کلیدی** الگوریتم، سرامیک، مدل‌سازی، سیلیسیم نیترید، برنامه‌نویسی، سینتیک، الگو، برازش.

# Modeling the Effect of the Most Important Factors on the Kinetics Behavior of Silicon Nitration Reaction Based on Group Method of Data Handling

E.Shahmohamadi		F.GolestaniFard		A.Mirhabibi

**Abstract**

*In the present study, a soft computing method namely the group method of data handling (GMDH) is applied to develop a new and efficient predictive model for prediction of kinetics silicon nitridation. 1186 data point is obtained from experimental results and other studies in literatures. Several effective parameters like time, temperature, nitrogen percentage, pellet size and silicon particle size are considered. The silicon nitridation was performed in 1573 k and results were evaluated against model results for validation of the model. The performance of the model is evaluated through statistical analysis. Furthermore, the performance and efficiency of the GMDH model is confirmed against the two most common analytical models. Using sensitivity analysis, nitrogen pressure with $V_{ratio}$ 0.27 was the most effective parameter in nitridation.*

**Key Words** Ceramics, Modeling, Silicon nitriding, Programming, Kinetics, Pattern, Regression.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۲/۲۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۱۲/۲۱ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

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

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

**Email:** e.shahmohamadi66@gmail.com

**DOI:** 10.22067/jmme.2021.40011

## مقدمه

سیلیسیم نیترید به‌عنوان یک از مهم‌ترین سرامیک‌های مهندسی، کاربرد وسیعی در زمینه مواد دما بالا دارد. مزایای زیاد مثل مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی و خوردگی، استحکام بالا، چگالی پایین در مقایسه با ترکیبات فلزی و زیست سازگاری باعث شده است که از این ماده در ابزار برش، توربین‌های گازی، موتور دیزل، یاتاقان‌ها و کامپوزیت‌های زیست سازگارپذیر استفاده شود [1-5]. چندین روش مثل پرس گرم سیلیسیم نیترید، پرس گرم ایزواستاتیک سیلیسیم نیترید، سیلیسیم نیترید تفت‌جوش‌شده، سیلیسیم نیترید تفت‌جوش‌شده در فشار جزئی گاز، سیلیسیم نیترید پیوند واکنشی و سیلیسیم نیترید پیوند واکنشی تفت‌جوش‌شده برای تولید بدنه‌های سیلیسیم نیتریدی وجود دارند [6]. در این مطالعه روش پیوند واکنشی مطالعه شده است.

روش پیوند واکنشی که با عنوان نیتریده‌کردن مستقیم نیز شناخته می‌شود، یکی از روش‌های مهم اقتصادی در تولید بدنه‌های سیلیسیم نیتریدی است. این روش قطعه را بسیار نزدیک به هندسه نهایی تولید می‌کند و نسبت به سایر روش‌ها عملیات اضافی بسیار کمی نیاز دارد. همچنین هزینهٔ اجرای روش پیوند واکنشی رابطه‌ای مستقیم با زمان تولید قطعه دارد. در این روش سیلیسیم نیترید از طریق واکنش نیتروژن و سیلیسیم در دمای بین ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۴۰۰درجه سانتی‌گراد تولید می‌شود. در دماهای بالاتر از ۱۴۰۰درجه سانتی‌گراد واکنش وارد فاز مایع می‌شود و متعاقبا مکانیزم‌های متفاوتی درگیر می‌شوند. تشکیل سیلیسیم نیترید در سه مرحله سینتیکی رخ می‌دهد. در مرحله اول، نرخ واکنش به‌دلیل تشکیل جوانه‌های اولیه سیلیسیم نیترید، تقریبا برابر با صفر است. در مرحله دوم، واکنش با واکنش سیلیسیم و نیتروژن از طریق نفوذ واکنشگر در محل واکنش پیشرفت می‌کند. در واقع بیشترین میزان نیتریده‌کردن در این مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله نهایی، راه‌های نفوذی به داخل هستهٔ ذرات با محصولات واکنش بسته می‌شوند؛ بنابراین گاز واکنشگر باید مسیر جدیدی میان محصولات واکنش بیابد تا نیتریده‌کردن قرص کامل شود، بنابراین نرخ واکنش کاهش می‌یابد.

در تمام بازهٔ دمایی که واکنش قابل انجام است (دماهای بالاتر از ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد)، واکنش گرمازا بوده و ممانعت ترمودینامیکی برای انجام واکنش وجود ندارد. با پیشرفت واکنش، هردو واکنش شیمیایی و تفت‌جوشی در پودر سیلیسیم منجر به تغییر در ریزساختار ذرات می‌شود. این شرایط چگالی حفرات را تغییر داده و بر سینتیک واکنش مؤثر است. نفوذ مؤثر گاز واکنشگر مستقیما به حفرات قرص وابسته است؛ بنابراین نفوذ مؤثر گاز واکنشگر، با پیشروی واکنش تغییر می‌یابد. چندین پارامتر مانند خواص فیزیکی قرص سیلیسیم (اندازه، چگالی، اندازهٔ حفرات و نوع حفرات) و خواص گاز (ترکیب، نرخ سیلان و فشار) می‌تواند روی نفوذ واکنشگر مؤثر باشد. یک مدل مؤثر که می‌تواند تمام پارامترهای اشاره‌شده را فراگیرد، مهم‌ترین مسئله در پیش‌بینی رفتار سینتیکی نیتریده‌کردن است.

تلاش‌های متعددی برای مدل‌سازی واکنش صورت گرفته است [7-15]. بیشتر این مدل‌ها برای توضیح شرایط واکنشی گازجامد توسعه داده شده‌اند. [7,16-19]. مدل‌ها در سه گروه اصلی طبقه‌بندی شده‌اند: مدل حفره [17]، مدل ذره‌قرص [19] و مدل واکنش حجمی [16]. مدل سطح مشترک تیز (sharp interface model) [7,16] به‌عنوان شرایط خاص برای واکنش گازجامد با فرض بر اینکه ذرات جامد اولیه جامد و غیرمتخلخل‌اند، بیان شده است. ایدهٔ اصلی پشت این فرضیه، انجام واکنش در سطح مشترک جامد واکنش‌کرده و واکنش‌نکرده است.

چندین مدل براساس مدل SIM توسعه داده شده است. چنگ و همکاران [9] مدلی را بر اساس سیستم کنترل نفوذی توسعه داده‌اند. آن‌ها فرض کرده‌اند که ذرات داخل قرص غیرمتخلخل هستند. در مدل توسعه‌دادهشدهٔ رابطهٔ بین زمان و نرخ تبدیل به‌صورت تابع خطی بیان شده است که ثابت رابطه به متغیرهای واکنشی وابسته است. همچنین لی و

همکاران [8] رابطه‌ای را توسعه داده‌اند که مکانیزم‌های موازی انجام واکنش و همچنین مکانیزم‌های مختلف انجام واکنش در مراحل مختلف سینتیکی را در مدل توسعه‌داده‌شده در نظر گرفته‌اند. کو و گرگوری [20] تأثیر تغییر اندازهٔ ذره در مدل ریاضی را در نظر گرفته‌اند. از سوی دیگر حضور هیدروژن و اکسیژن در گاز واکنشگر پیش‌بینی سینتیک واکنش را پیچیده‌تر می‌کند. بدین منظور درویسبگویچ و رایلی [21] مدل دومنطقه‌ای برای واکنش قرص فشرده سیلیسیم در اتمسفر نیتروژن/هیدروژن را توسعه داده‌اند [21].

عموما مکانیزم‌های متفاوتی در کنترل سینتیک نیتریده‌کردن سیلیسیم در حین واکنش حضور دارند. مکانیزم‌های درگیر در مراحل اولیه واکنش می‌توانند کاملا متفاوت از مکانیزم‌های حاکم بر مرحله نهایی سینتیکی باشند. به‌علاوه، در زمان‌های به‌خصوصی از پیشروی واکنش، چندین مکانیزم می‌تواند به‌صورت موازی عمل کند. بدین جهت مدل‌های اشاره‌شده نمی‌توانند تمام پیچیدگی‌های بیان‌شده را لحاظ کنند. درنتیجه همیشه اختلاف قابل توجهی بین نتایج آزمایشی و پیش‌بینی مدل‌ها در شرایط مختلف واکنشی وجود خواهد داشت. از سوی دیگر، پارامترهای مؤثر زیادی در واکنش دخیل هستند که حل دقیق برای همهٔ آن‌ها بسیار پیچیده و زمان‌بر خواهد بود. برای حل این موضوع یک روش محاسبات نرم بر اساس یادگیری ماشین که بتواند رابطهٔ بین ورودی‌ها و هدف مسئله را بیابد، کاربردی بوده و چنین روشی دارای مزایای بسیار زیادی در مواجهه با چنین شرایط پیچیده و غیرخطی است.

در دهه‌های اخیر، نظریات یادگیری ماشین مانند شبکهٔ عصبی مصنوعی (ANN (artificial neural network و ANFIS به‌عنوان رایج‌ترین روش‌های محاسبات نرم برای حل‌کردن چنین محدودیت‌ها و پیچیدگی‌های محاسباتی به کار گرفته شده‌اند [22-25]. نتایج نشان‌دهندهٔ عملکرد موفق نظریات داده کاوشی است. به‌هرحال، مدل‌های ANN و ANFIS دیدی از مدل ایجادشده نمی‌دهند و به‌راحتی فرمول‌های تجربی نمی‌توان از آن‌ها استفاده کرد. در میان روش محاسباتی نرم، شبکهٔ GMDH به‌عنوان روش خودسازمان‌دهنده (Self-organized) برای مدل‌سازی و کشف رفتار سیستم‌های پیچیده و ناشناخته با استفاده از داده‌های ورودی و خروجی شناخته شده است (ایواخننکو [26,27]). هدف اصلی این مطالعه بررسی کارآمدی شبکهٔ GMDH برای پیش‌بینی سینتیک نیتریده‌کردن سیلیسیم است. مزیت اصلی روش GMDH در مقایسه با سایر روش‌های مشابه مثل ANN تعیین روابط بین داده‌های ورودی و خروجی به‌صورت پارامتری در قالب یک رابطه بیان می‌شود. درحالی‌که در روش ANN این روابط به‌صورت پنهان درون‌ساختار شبکهٔ مصنوعی است. برای توسعهٔ مدل کارآمد بر اساس GMDH داده‌های جامعی از مقالات شامل ۲۱۸۶ نتیجهٔ آزمایشی به کار گرفته شد. مدل GMDH توسعه‌داده‌شده ارتباط بین درصد تبدیل سیلیسیم به نیترید را با زمان، دما، درصد نیتروژن گاز واکنشگر، اندازهٔ قرص و اندازهٔ ذره سیلیسیم در قالب روابط بیان می‌کند. نتایج به‌دست‌آمده از GMDH با دو مدل عمومی موجود دراین‌زمینه از طریق شاخص‌های خطای آماری مقایسه می‌شود. اهمیت نسبی پارامترهای مؤثر بر درصد تبدیل سیلیسیم به نیترید با استفاده از آنالیز حساسیت بررسی می‌شود. قدرت مدل GMDH ارائه‌شده با تحلیل پارامتری تأیید می‌شود.

## روش تحقیق

GMDH به‌عنوان یک روش یادگیری ماشین برای تشخیص الگوهای غیرخطی پنهان‌شده درون داده‌ها معرفی شد. این روش اولین‌بار از سوی ایواخننکو در ۱۹۷۱ معرفی شد [26]. رابطهٔ غیرخطی بین متغیرهای ورودی و جواب‌ها به‌صورت توابع چندجمله‌ای ارائه شد. در حقیقت، الگوریتم بهترین چندجمله‌ای درجهٔ دوم را با تعیین بهترین ضرایب، برای لحاظ‌کردن چندجمله‌ای به‌عنوان وابستگی متغیرها در هرلایه انتخاب می‌کند. الگوریتم GMDH دو دسته دادهٔ آموزشی و صحت‌سنجی را برای توسعهٔ مدل به کار برده است و بهترین خروجی‌ها براساس بهترین ترکیب از داده‌های ورودی مستقل

به‌دست می‌آید. برای دستیابی به این امر، شکل پیچیده‌ای از سری توابع ولترا (Volterra) به‌عنوان چندجمله‌ای ولترا–کلمگرو به‌کاررفته است تا بهترین ارتباط بین مقادیر پاسخ و متغیرهای چندورودی به‌صورت رابطهٔ (۱) تعیین کند.

$$y_i = a + \sum_{i=1}^{N_v} b_i x_i + \sum_{i=1}^{N_v}\sum_{j=1}^{N_v} c_{ij} x_i x_j + \cdots + \sum_{i=1}^{N_v}\sum_{j=1}^{N_v} d_{ij\ldots k} x_i x_j \ldots x_k \tag{۱}$$

به‌طوری‌که $N_v$ تعداد متغیرهای مستقل است. ماتریس داده‌های ورودی که شامل $N_v$ متغیر مستقل و N جواب مشاهده شده است، در رابطهٔ (۲) ارائه شده است. ماتریس سمت چپ شامل جواب‌های مشاهده‌شده و سمت راست شامل $N_v$ متغیر مستقل است.

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1N_v} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2N_v} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{N1} & x_{N2} & \cdots & x_{NN_v} \end{bmatrix} \tag{۲}$$

چندجمله‌ای درجهٔ دوم برای متغیر مستقل در رابطهٔ (۳) ارائه شده است. برای $N_v$ متغیر، رابطهٔ درجه دو به‌صورت رابطهٔ (۳) قابل توسعه است.

$$\hat{y}_i = a_0 + a_1 x_{ip} + a_2 x_{iq} + a_3 x_{ip} x_{jq} + a_4 x_{ip}^2 + a_5 x_{jq}^2 \tag{۳}$$

با استفاده از روش رگرسیون ضرایب چندجمله‌ای درجهٔ دوم تعیین می‌شود. برای دستیابی به بهترین تطابق بین پیش‌بینی مدل و داده های واقعی، روش حداقل مربعات استفاده می شود. هدف اصلی روش GMDH حداقل‌کردن مربع تفاضل بین داده های خروجی و مقادیر واقعی طبق رابطهٔ (٤) است.

$$\delta^2 = \sum_{i=1}^{N} [y_i - \hat{y}_i]^2 \tag{٤}$$

به‌طوری‌که داده پیش‌بینی شده است.

## توسعهٔ مدل

در این مطالعه، یک مدل پیش‌بینی‌کننده بر اساس روش GMDH توسعه داده شده است تا درصد تبدیل سیلیسیم به نیترید را در رابطهٔ (۵) تخمین بزند.

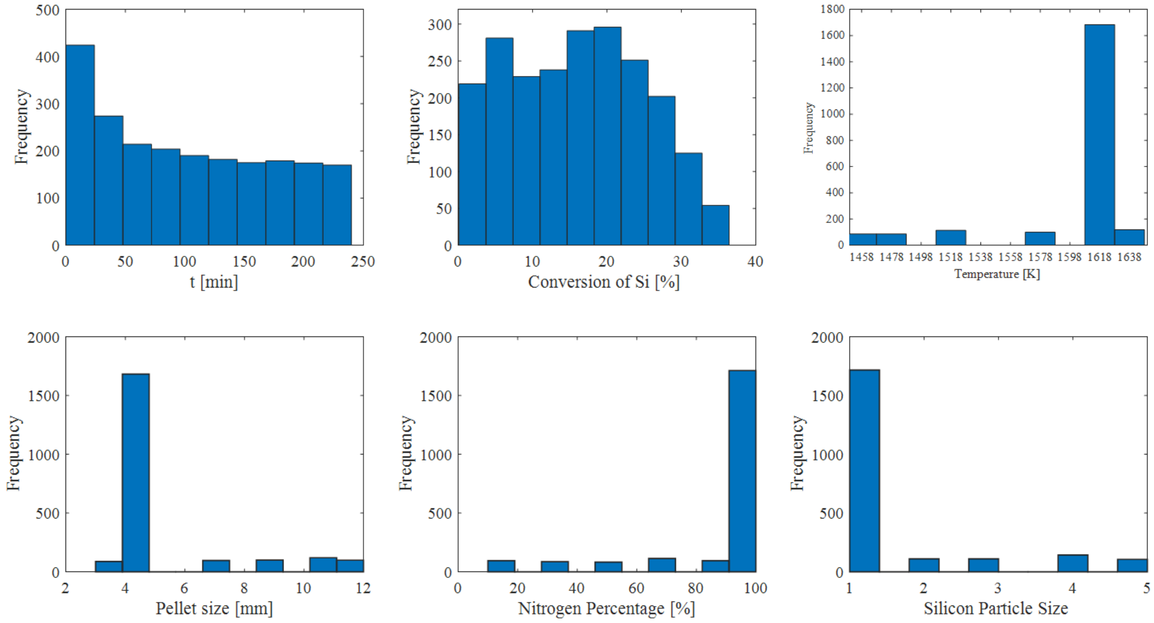
$$3Si_{(s)} + 2N_{2\,(g)} \rightarrow Si_3N_{4(s)} \tag{۵}$$

برای توسعهٔ مدل، یک دسته داده جامع برگرفته از نتایج آزمایش‌های چنگ و همکاران استفاده شد. مجموع داده‌ها شامل ۲۱۸٦ نقاط داده است. چندین پارامتر مؤثر شامل زمان، دما، اندازهٔ قرص، درصد نیتروژن و اندازهٔ ذرات سیلیسیم به‌عنوان داده‌های ورودی در نظر گرفته می‌شوند. این پارامترها به‌عنوان مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در نفوذپذیری گاز واکنشگر شناخته می‌شوند. واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم از نظر سینتیکی در دسته واکنش‌های کنترل نفوذی طبقه‌بندی می‌شوند که سینتیک آن‌ها به نفوذ گاز واکنشگر وابسته است؛ بنابراین، پارامترهای نشان‌داده‌شده به‌عنوان متغیرهای پیش‌بینی‌کننده برای تخمین میزان تبدیل به نیترید انتخاب می‌شوند. بازهٔ متغیرهای ورودی و خروجی در جدول (۱) ارائه شده است. شاخص‌های آماری شامل حداقل، حداکثر، میانگین و انحراف معیار نیز برای هر پارامتر در جدول (۱) آمده است. بازهٔ انتخابی برای متغیرهای ورودی، بازه‌های عملی (واکنش اغلب در این بازه‌ها رخ می‌دهد) پوشش می‌دهد.

برای توضیح بیشتر، نمودار میله‌ای متغیرهای ورودی و خروجی برای بازه‌های متفاوت در شکل (۱) نشان داده شده است. باید متذکر شد که مدل ارائه‌شده در بازه‌هایی که داده‌ها تمرکز بیشتری دارند، قابل اعتمادتر است. در این مطالعه، یک پارامتر جدید معرفی شده است تا اثر اندازهٔ ذرهٔ سیلیسیم را لحاظ کند. این پارامتر شامل ۵ بازه از اندازهٔ ذرات به‌صورت جدول (۲) است.

جدول ۱ متغیرهای مؤثر و داده‌های آماری

| متغیر | نماد | حداقل | حداکثر | میانگین | انحراف معیار |
|---|---|---|---|---|---|
| زمان [min] | t | ۰,۰۰۵ | ۲۳۹,۸ | ۱۰۱,۷۶ | ۷۲,۸۳ |
| دما [K] | T | ۱٤٤۸ | ۱٦٤۸ | ۱٦۰٤,۱۲ | ٤۸,۹٦ |
| اندازهٔ قرص [mm] | PeS | ۳ | ۱۲ | ٥,۰٦ | ۲,٤٥ |
| درصد نیتروژن [%] | NP | ۱۰ | ۱۰۰ | ۸٥,۷۷ | ۲۲,٥۱ |
| اندازهٔ ذرات سیلیسیم[μm] | PS | ۱ | ٥ | ۱,٥٤ | ۱,۱٥ |
| درصد تبدیل به نیتروژن [%] | CP | ۰,۱۱۷ | ۳٦,٤ | ۱٥,۹۷ | ۹,۰۸ |




شکل ۱ نمودار متغیرهای ورودی و خروجی

جدول ۲ توزیع اندازهٔ ذرات

| PS=1 | PS=2 | PS=3 | PS=4 | PS=5 |
|---|---|---|---|---|
| PS<38 μm | 38 μm <PS<45 μm | 45 μm <PS<53 μm | 53 μm <PS<63 μm | 63μm < PS |

برهم‌نهی داده یکی از مشکلات مهمی است که در حین آموزش الگو با استفاده از روش یادگیری ماشین رخ می‌دهد. بنژاف و همکاران در سال ۱۹۹۸ روش جدیدی را برای کاستن این برهم‌نهی و بهبود عمومیت‌بخشی مدل توسعه‌یافته معرفی کردند. در این روش، داده‌های ورودی اولیه به‌صورت اتفاقی به دو دسته داده‌های آموزشی و داده‌های آزمایش تقسیم شدند. داده‌های آموزشی برای توسعهٔ مدل جدید پایه‌ای استفاده می‌شود و داده‌های آزمایشی برای آزمودن عملکرد مدل توسعه‌یافته به کار می‌رود. برای دستیابی به بهترین و عمومی‌ترین مدل، بایستی عملکرد مدل آموزش‌یافته برای هردو دستهٔ داده آموزشی و آزمایشی یکسان باشد. برای دستیابی به مدل قابل اعتماد، حداکثر، حداقل، متوسط و

انحراف معیار پارامترها بایستی به پایداری مقداری در داده‌های آموزشی و آزمایشی برسند. در این مطالعه، ۲۱۸٦ نقطه داده برای توسعهٔ مدل نهایی استفاده شده است؛ بنابراین، ۸۰ درصد داده‌ها (۱۷٤۹ نقطه داده) برای آموزش به کار رفته و ۲۰ درصد باقی‌مانده (٤۳۷ نقطه داده) برای آزمایش به کار رفته‌اند.

بعد از تقسیم‌بندی داده‌ها، داده‌های آموزشی به الگوریتم GMDH اعمال شده و روابط به‌دست‌آمده از مرحلهٔ آموزش مدل برای تخمین درصد پیشرفت نیتریده‌کردن در مجموعهٔ روابط (٦) آمده است.

Layer 1 (Number of Neurons=4):

$$X_6 = -260 + 0.29T + 0.25t - 3.7\times10^{-5}tT - 8.1\times10^{-5}T^2 - 0.00044t^2 \quad (6a)$$

$$X_7 = -2.9 + 0.057NP + 0.11t + 0.00094tNP + 0.0002NP^2 - 0.00043t^2 \quad (6b)$$

$$X_8 = 0.47 + 4.2PS + 0.19t - 0.0038tPS - 0.81PS^2 - 0.00042t^2 \quad (6c)$$

$$X_9 = 3.7 - NP + 0.032T + 0.00073TNP + 9.1\times10^{-5}NP^2 - 2.1\times10^{-5}T^2 \quad (6d)$$

Layer 2 (Number of Neurons=3):

$$X_{11} = -1.7 + 0.55X_7 + 0.7X_6 + 0.081X_6X_7 - 0.043X_7^2 - 0.042X_6^2 \quad (6e)$$

$$X_{12} = -1.4 - 0.51X_9 + 0.33X_8 + 0.064X_8X_9 + 0.026X_9^2 - 0.0093X_8^2 \quad (6f)$$

$$X_{13} = -4.2 + 0.5X_9 + 0.42X_6 + 0.069X_6X_9 - 0.025X_9^2 - 0.017X_6^2 \quad (6g)$$

Layer 3 (Number of Neurons=2):

$$X_{16} = -0.83 + 0.89X_{13} + 0.31X_{12} + 0.061X_{12}X_{13} - 0.061X_{13}^2 - 0.0067X_{12}^2 \quad (6h)$$

$$X_{17} = -1.1 + 0.7X_{12} + 0.49X_{11} - 0.054X_{11}X_{12} + 0.038X_{12}^2 + 0.0088X_{11}^2 \quad (6i)$$

Layer 4 (Number of Neurons=1):

$$CP\,(\%) = -0.61 - 0.35X_{17} + 1.4X_{16} - 0.79X_{16}X_{17} + 0.38X_{17}^2 + 0.41X_{16}^2 \quad (6j)$$

شکل ۲ سیلیسیم خالص فشرده پس از پرس پودر

## روش آزمایش

مادهٔ به‌کاررفته در این تحقیق پودر سیلیسیم با خلوص ۹۹٫۹۹۵ درصد (Dang-Fang Refsource, China ‏$d_{50}$=4.76µm) است که به‌صورت کمی قبل از انجام آزمایش‌ها مشخصه‌یابی شده است. سایر عناصر اضافی پودر شامل Ca ‏‎<۰/۰۰۰۱٪ و Mg ‏‎<۰/۰۰۰۲٪ است. به‌علاوه، اندازهٔ ذرات پودر سیلیسیم با استفاده از آنالیز اندازهٔ دانه (MAL100229, MALVEM) تعیین شد. پودر اولیه در قالب فلزی با فشار ۰٫٦ MPa فشرده و قرص سیلیسیمی ایجاد شد (شکل (۲)). قرص فشرده سپس به دانه‌های کوچک‌تر شکسته شد تا فضای تماس با بوته به حداقل برسد.

باتوجه‌به نتایج مدل برای زمان اتمام واکنش، ۲۰بازه زمانی برای محاسبهٔ درصد نیتریده‌کردن در ۱۵۷۳ کلوین انتخاب شد.

به منظور انجام فرایند نیتریده‌کردن سیلیسیم، کوره تیوبی

از جنس آلومینا استفاده شد. از آنجایی که اکسیژن با ایجاد لایه اکسیدی نازک در سطح سیلیسیم، واکنش نیتریده‌کردن را به تعویق می‌اندازد. مقدار کمی گاز هیدروژن به گاز نیتروژن اضافه شد تا لایهٔ اکسیدی اشاره‌شده را احیا و اکسیژن احتمالی موجود در گاز واکنشگر را حذف کند. بدین جهت ترکیب حجمی ۵درصد هیدروژن–۹۵درصد نیتروژن به‌عنوان گاز واکنشگر در حین فرایند استفاده شد. نمونه‌ها در کوره قرار گرفتند و به‌مدت تعیین‌شده در معرض گاز واکنشگر در دمای ۱۵۷۳ کلوین قرار داده شدند. فرایند برای ۲۰ بازه زمانی متفاوت انجام گرفت و میزان پیشروی واکنش با افزایش وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

## اندازهٔ درصد نیتریده‌کردن

به‌دلیل اینکه وزن ذرات سیلیسیم بعد از واکنش با گاز نیتروژن و تشکیل نیترید سیلیسیم افزایش می‌یابد، روابط استوکیومتریک بر اساس رابطهٔ (۷) وابستگی بین درصد تبدیل نیتروژن را با افزایش وزن بیان می‌کند. همچنین نتایج آزمایشگاهی در جدول (۳) خلاصه شده است.

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4 \quad (۷)$$

$$\Delta W = \text{Weight of } N_4 \text{ in } Si_3N_4(g) \quad (۸)$$

$$\frac{\Delta W}{2M_{N_2}} = mol_N = mol_{Si3N4} \quad (۹)$$

$$\frac{\Delta W}{2M_{N_2}}.3 = mol_{Si} \quad (۱۰)$$

$$\left(\frac{\Delta W}{2M_{N_2}}.3\right).M_{Si} = g_{Si} \quad (۱۱)$$

$$X = \frac{3M_{Si}\Delta W}{2M_{N_2}W_0} \quad (۱۲)$$

در روابط نشان‌داده‌شده (۷ تا ۱۲)، X بیانگر درصد واکنش، $\Delta W$ افزایش وزن، $W_0$ وزن اولیهٔ قرص، $M_{Si}$ وزن مولکولی سیلیسیم و $M_{N2}$ وزن مولکولی نیتروژن است.

جدول ۳ نتایج آزمایشگاهی

| زمان (دقیقه) | $W_0$ | $\Delta W$ | X |
|---|---|---|---|
| ۱۲ | ۰,۴۳۸ | ۰,۰۳۳ | ۱۱,۳۰ |
| ۲۵ | ۰,۳۰۴ | ۰,۰۳۱ | ۱۵,۲۹ |
| ۳۷ | ۰,۳۰۷ | ۰,۰۳۱ | ۱۵,۱۴ |
| ۵۰ | ۰,۲۰۸ | ۰,۰۲۲ | ۱۵,۸۶ |
| ۶۲ | ۰,۳۲۵ | ۰,۰۴ | ۱۸,۴۶ |
| ۷۵ | ۰,۳۷۱ | ۰,۰۴۵ | ۱۸,۱۹ |
| ۸۷ | ۰,۳۰۴ | ۰,۰۳۸ | ۱۸,۷۵ |
| ۱۰۰ | ۰,۲۹۹ | ۰,۰۴ | ۲۰,۰۶ |
| ۱۱۲ | ۰,۲۷۱ | ۰,۰۳۶ | ۱۹,۹۲ |
| ۱۲۵ | ۰,۳۳۹ | ۰,۰۴۸ | ۲۱,۲۳ |
| ۱۳۷ | ۰,۳۸۲ | ۰,۰۵۲ | ۲۰,۴۱ |
| ۱۵۰ | ۰,۱۵۲ | ۰,۰۲ | ۱۹,۷۳ |
| ۱۶۲ | ۰,۱۳۴ | ۰,۰۲ | ۲۲,۳۸ |
| ۱۷۵ | ۰,۲۶۶ | ۰,۰۴ | ۲۲,۵۵ |
| ۱۸۷ | ۰,۳۱ | ۰,۰۴۵ | ۲۱,۷۷ |
| ۲۰۰ | ۰,۳۱۷ | ۰,۰۵ | ۲۳,۶۵ |
| ۲۱۲ | ۰,۳۳۸ | ۰,۰۵۴ | ۲۳,۹۶ |
| ۲۲۵ | ۰,۲۸۹ | ۰,۰۴۴ | ۲۲,۸۳ |
| ۲۳۷ | ۰,۳۱۵ | ۰,۰۵ | ۲۳,۸۰ |
| ۲۵۰ | ۰,۳۷۹ | ۰,۰۶۲ | ۲۴,۵۳ |

## نتایج و بحث

در این مطالعه، سینتیک تشکیل $Si_3N_4$ با استفاده از آزمایش‌های تجربی و نظریهٔ محاسبات نرم بررسی و نتایج برای صحت‌سنجی مدل پیشنهادی با یکدیگر مقایسه و تطابق قابل قبول مشاهده شد. به‌علاوه مدل صحت‌سنجی‌شده با مشاهدات آزمایشی سایر مدل‌های به‌دست‌آمده در تحقیقات مشابه مقایسه شد.

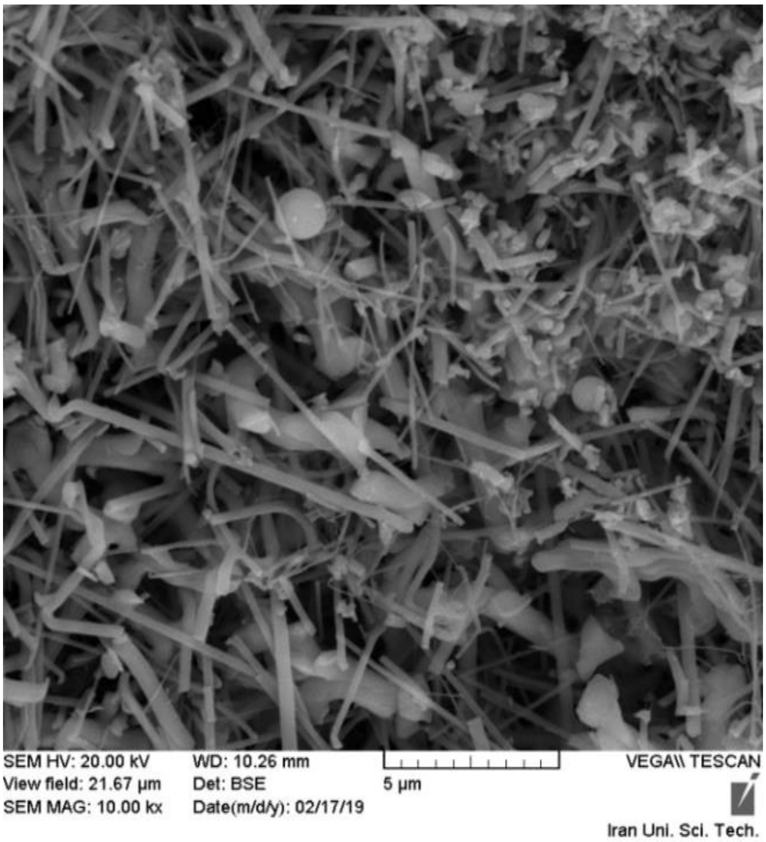
نتایج الگوی اشعهٔ ایکس (XRD) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، پیشروی واکنش و مورفولوژی فازهای تشکیل‌شونده را در گام‌های متوالی با گذر زمان در دمای ثابت نشان می‌دهند. علاوه بر این، عملکرد مدل توسعه‌یافته با پارامترهای آماری ارزیابی شد. سپس

مهم‌ترین پارامترهای تخمین درصد تبدیل با استفاده از آنالیز حساسیت تعیین می‌شود. برای صحت‌سنجی بیشتر مدل، آنالیز پارامتریک صورت گرفت. این آنالیز از تبعیت نتایج مدل با واقعیت فیزیکی حاکم در مسئله اطمینان حاصل می‌کند.

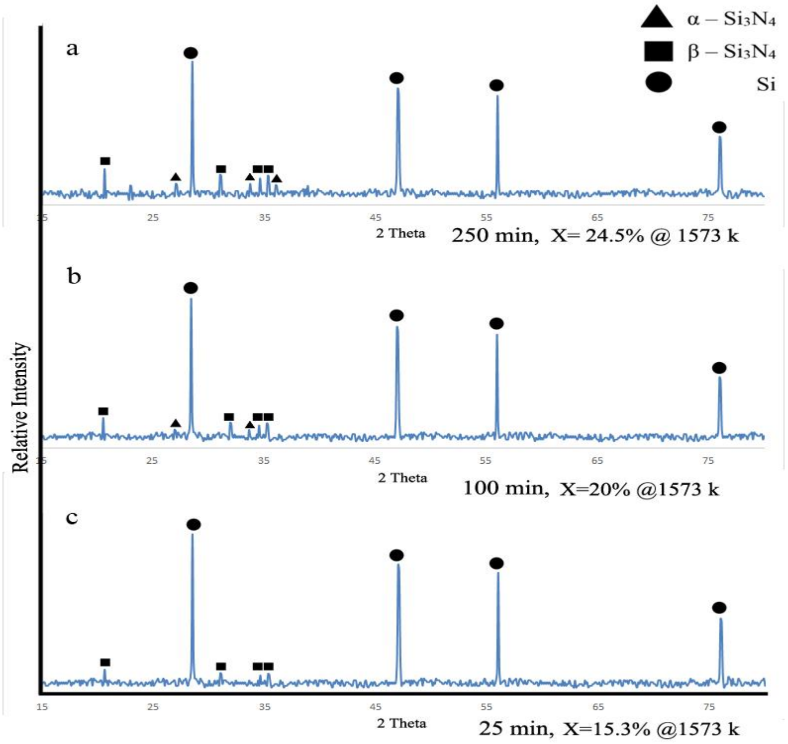
## آنالیز ریزساختار

ریزساختار قرص نیتریده در ۱۵۷۳ کلوین بعد از آماده‌سازی اولیه با استفاده از SEM مشخصه‌یابی شد (شکل (۳)). تشکیل فاز α-Si3N4 طی مکانیزم بخار مایع جامد (VLS) یا به‌صورت ساده با فرایند رسوب شیمیایی بخار (CVD) بین سیلیسیم گازی و نیتروژن رخ می‌دهد. بیشترین درصد تشکیل نیترید مربوط به این مکانیزم‌هاست. β-$Si_3N_4$ با مکانیزم واکنش گازجامد در سطح سیلیسیم به‌دلیل نفوذ اتمی نیتروژن درون فازβ یا در حضور فاز مایع که تشکیل این فاز را تشویق کند، ایجاد می‌شود.

الگوی پراش اشعهٔ ایکس محصولات آشکار می‌کند که قرص سیلیسیم واکنش‌کرده شامل سیلیسیم واکنش‌نکرده، α-$Si_3N_4$ و β-$Si_3N_4$ بوده و از سوی دیگر پیک اکسید سیلیسیم ($SiO_2$) و سیلیسیم اکسی‌نیترید ($Si_2N_2O$) مشاهده نشدند. نسبت فاز α مشاهده‌شده بسیار بیشتر از فاز β است. همان‌گونه که در شکل (٤) دیده می‌شود، با پیشروی واکنش شدت پیک سیلیسیم کاسته می‌شود و از سوی دیگر شدت پیک هردو فاز α وβ افزایش می‌یابد.




شکل ۳ ریزساختار قرص نیتریده در دمای ۱۵۷۳ درجه کلوین




شکل ٤ الگوی XRD سه قرص که به‌ترتیب در سه زمان a)۲۵۰ b)۱۰۰ c) ۲۵ دقیقه در دمای ۱۵۷۳ درجه کلوین نیتریده شده‌اند

## آنالیز عملکرد

برای تعیین عملکرد مدل توسعه‌یافتۀ GMDH، ٤ پارامتر خطای آماری شامل بایاس، ریشه دوم میانگین خطا (RMSE)، ضریب همبستگی (R)، ضریب تعیین ($R^2$) به کار رفته است.

$$Bias = \frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i - O_i)}{N} \quad (۱۳)$$

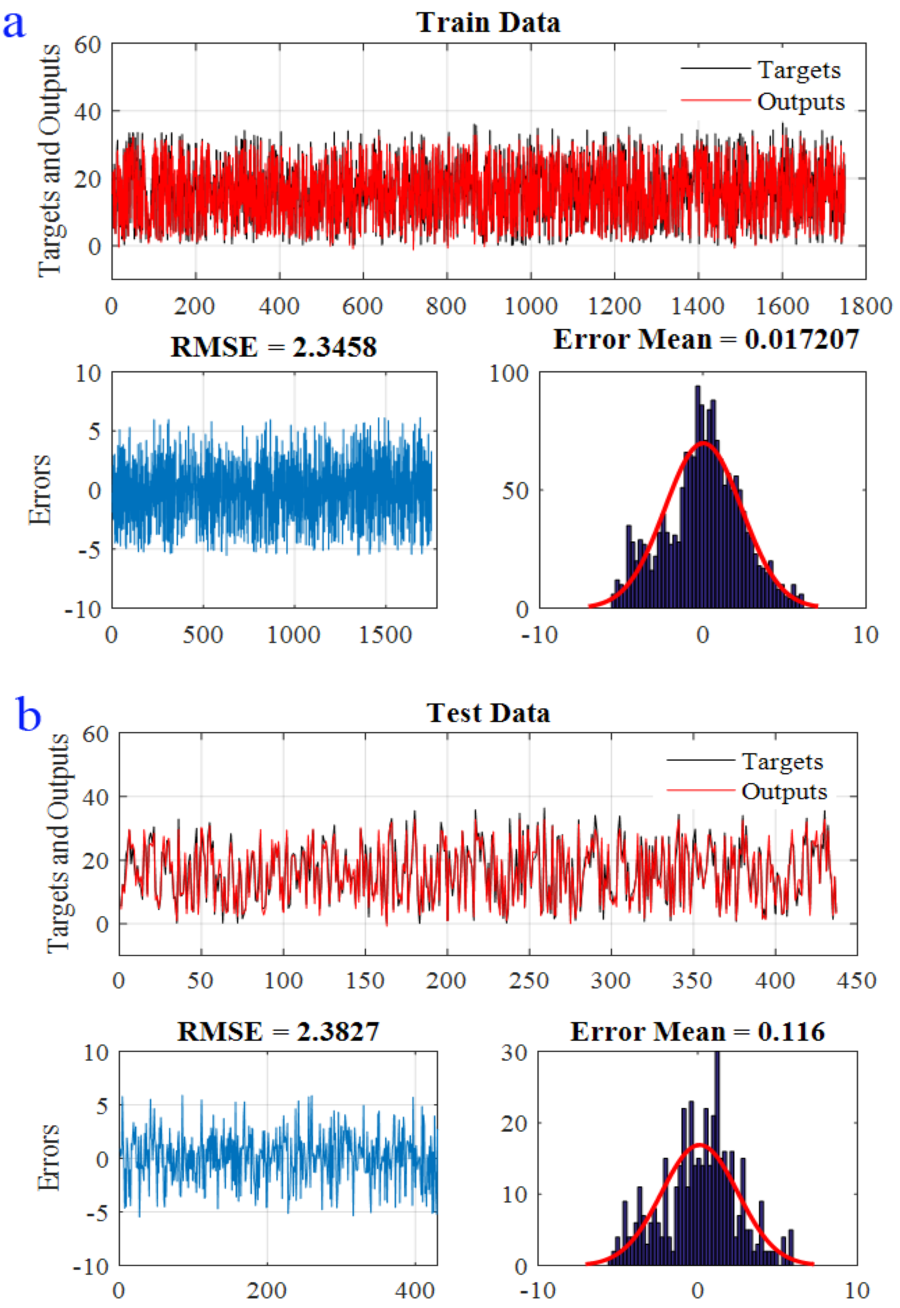
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(P_i - O_i)^2} \quad (۱٤)$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i - P_m)(O_i - O_m)}{\sqrt{(P_i - P_m)^2}\sqrt{(O_i - O_m)^2}} \quad (۱۵)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(O_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^{N}(O_i - O_m)^2} \quad (۱٦)$$

به‌طوری که $O_i$ مقدار مشاهده‌شده، $P_i$ مقدار پیش‌بینی‌شده به‌وسیلۀ مدل، N تعداد نقاط داده، $O_m$ مقدار متوسط مشاهدات و $P_m$ مقدار متوسط مقادیر پیش‌بینی شده است.

نتایج مدل GMDH توسعه‌داده‌شده و مشاهدات آزمایشگاهی واقعی برای آموزش و آزمایش در شکل (۵) (a) و (b) نشان داده شده و به‌علاوه خطاها و بهترین توزیع نرمال روی این خطاها در این شکل نشان داده شده‌اند. تطابق خوبی بین درصد تبدیل پیش‌بینی‌شده با مدل GMDH و داده های واقعی وجود دارد. این امر بیانگر این واقعیت است که عمومی سازی مدل توسعه‌داده شده برای داده‌های تصادفی در بازۀ آموزشی مدل قابل قبول است. از سوی دیگر، خطاهای یک مدل پیش‌بینی‌کننده خوب بایستی روند و توزیع خاصی را دنبال کند [28]. این ویژگی برای لحاظ‌کردن عدم‌قطعیت در طراحی مدل پیش‌بینی‌کننده قابل استفاده است. همان‌گونه که در شکل (۵- a و b) نشان داده شده است، خطاهای مدل GMDH توسعه‌یافته تقریبا توزیع نرمالی را برای هردو دسته داده آموزشی و آزمایشی دنبال می‌کند؛ بنابراین، عدم قطعیت مدل GMDH می‌تواند به‌سادگی با استفاده از لحاظ‌کردن پارامتر اتفاقی با یک توزیع نرمال محاسبه شود.



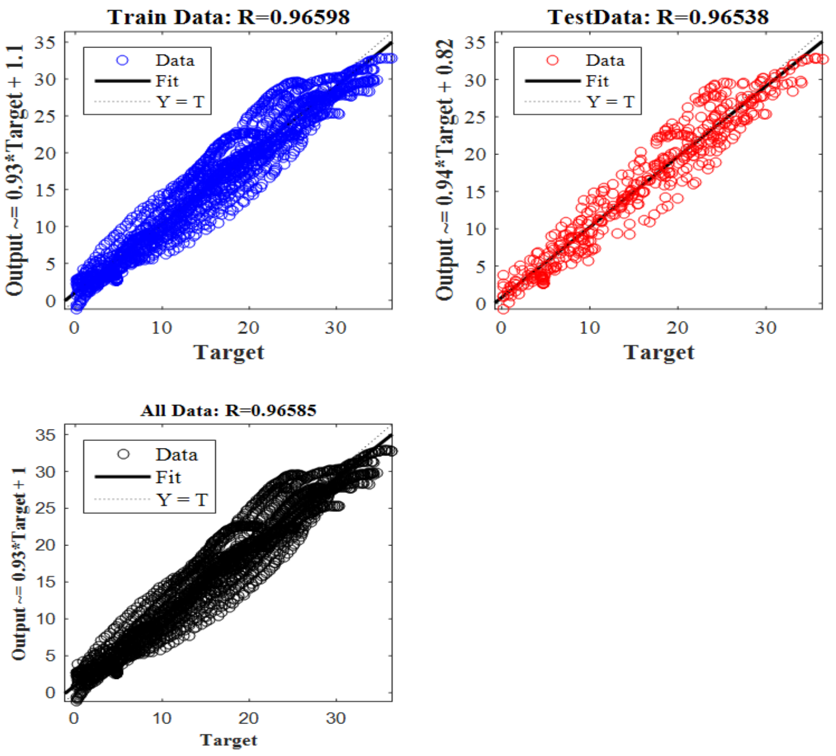

شکل ٥ مقایسهٔ نتایج پیش‌بینی مدل و مشاهدات آزمایشگاهی a)آموزشی b) آزمایشی

برای محاسبه به کمی عملکرد مدل توسعه یافته، پارامترهای خطای آماری در جدول (٤) برای هر دو دسته داده آموزشی و آزمایشی ارائه شده است. درواقع، پارامتر R بیانگر ضریب همبستگی بین دو مقدار اندازه‌گیری‌شده و پیش‌بینی‌شده است. اگر پارامتر $R^2$ بیش از ۰٫۸ باشد، نشان‌دهنده همبستگی قوی بین مقدار پیش‌بینی‌شده و مشاهده‌شده است. در این مطالعه ضریب تعیین $R^2$ استفاده شده است، زیرا ارزیابی صریح‌تری از عملکرد مدل را بیان می‌کند. به‌علاوه، پارامترهای بایاس و RMSE در جواب‌های دقیق‌تر مقادیر نزدیک به صفر دارند. مطابق جدول (٤)، مدل GMDH عملکرد یکسانی برای هر دو دستهٔ دادهٔ آموزشی و آزمایشی دارد. مقادیر بایاس و RMSE یکسان و نزدیک به

صفر هستند. مدل GMDH با مقادیر خطای R=۰/۹۶۶ و R=۰/۹٦٥ و مقدار $R^2$ تقریبا برابر با ۰/۹۳ برای داده های آموزشی و آزمایشی معیارهای لازم برای داشتن ضریب همبستگی قوی را تحقق می‌بخشد. برای توضیح بیشتر همبستگی بین خروجی‌های مشاهده شده و پیش‌بینی شده با مدل، مقایسه‌ای بین داده‌ها هم برای داده‌های آموزشی و هم آزمایشی به‌همراه میزان خطا در شکل(٦) آمده است. در این شکل بهترین رگرسیون خطی بین داده‌های واقعی و خروجی مدل نشان داده شده و معادلۀ خطی برازش نزدیک به معادلۀ بهینۀ Y=X ا ست. نتایج بیانگر این حقیقت ا ست که مدل توسعه‌یافته توانایی پیش‌بینی مناسب و قابل‌اعتمادی دارد.

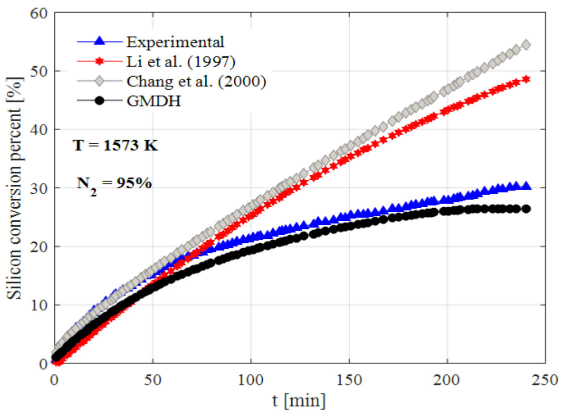
جدول ٤ صحت‌سنجی مدل پیشنهادی با استفاده از معیارهای خطای آماری

| نوع پارامتر خطا | رابطه | شرایط | داده‌های آموزشی | داده‌های آزمایشی |
|---|---|---|---|---|
| BIAS | $\mathrm{Bias}=\frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i-O_i)}{N}$ | $\lvert BIAS\rvert \to 0$ | -0.0172 | -0.1161 |
| RMSE | $\mathrm{RMSE}=\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(P_i-O_i)^2}$ | $RMSE_{train}=RMSE_{test}$ | 2.3458 | 2.3827 |
| R | $R=\frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i-P_m)(O_i-O_m)}{\sqrt{(P_i-P_m)^2}\sqrt{(O_i-O_m)^2}}$ | $R>0.8$ | 0.9660 | 0.9654 |
| $R^2$ | $R^2=1-\frac{\sum_{i=1}^{N}(O_i-P_i)^2}{\sum_{i=1}^{N}(O_i-O_m)^2}$ | $R^2 \to 1$ | 0.9331 | 0.9317 |




شکل ٦ مقایسۀ بین خروجی پیش‌بینی‌شده و نتایج آزمایشگاهی

برای ارزیابی بیشتر عملکرد مدل GMDH توسعه‌یافته، پیش‌بینی این مدل با دو مدل قبلی لی و همکاران (۱۹۹۷) و چنگ و همکاران (۲۰۰۰) مقایسه شده است. مدل لی و چنگ دو مدل شناخته‌شده برای پیش‌بینی سینتیک نیتریده‌کردن سیلیسیم به‌روش نیتریده‌کردن مستقیم است و چندین پارامتر مؤثر و مکانیزم که پیروی واکنش را کنترل می‌کند در آن‌ها لحاظ شده است؛ بنابراین مدل‌های اشاره‌شده می‌توانند به‌عنوان مرجع قابل قبول برای ارزیابی مدل GMDH توسعه‌یافته به کار روند. برای مقایسهٔ عملکرد مدل دما و درصد گاز نیتروژن در اتمسفر به‌صورت ثابت به‌ترتیب ۱۵۷۳ کلوین و ۹۵درصد در نظر گرفته شده‌اند. این مقادیر برای دما و غلظت گاز، عمومی‌ترین حالت درنظرگرفته‌شده برای انجام واکنش است که اغلب برای اطمینان از انجام واکنش اعمال می‌شود. براساس مقایسه‌هایی که بین نتایج دو مدل نشان داده شده است (مدل GMDH توسعه‌یافته و مقادیر آزمایشی واقعی) نمودار صحت‌سنجی ترسیم شد (شکل (۷)). همان‌طور که نشان داده شده است، هر دو مدل لی و چنگ در ابتدای واکنش پیش‌بینی‌های خوبی داشتند و نتایج با داده‌های آزمایشی واقعی تطابق دارند ولی بعد از دقیقه ۷۵ام پیش‌بینی این مدل‌ها دارای خطای قابل توجهی می‌شود. مطابق این شکل مدل توسعه‌یافته تطابق قابل ملاحظه‌ای با داده‌های آزمایشگاهی در تمام مراحل انجام واکنش را داشته و ضریب خطای $R^2$=۰/۹۳ این امر را تأیید می‌کند. درحالی‌که مدل لی با خطای ۰/۶۳ و چنگ با ۰/۵۶ پیش‌بینی خوبی نداشتند.




شکل ۷ مقایسه بین نتایج مدل لی(۱۹۹۷) و چنگ(۲۰۰۰) و مدل GMDH توسعه‌یافته با مقادیر آزمایشگاهی واقعی

## آنالیز حساسیت

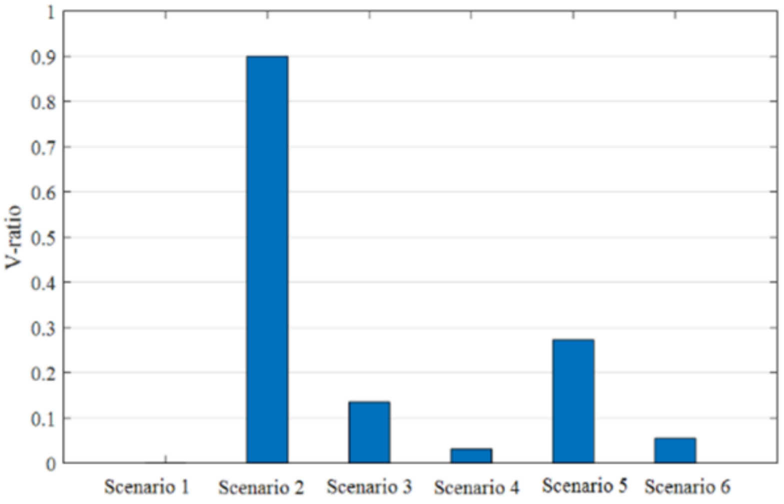
برای تعیین مهم‌ترین پارامتر در پیش‌بینی درصد پیشروی واکنش آنالیز حساسیت براساس آزمون گاما انجام شد. آزمون گاما روشی برای تعیین درجهٔ اثر ورودی روی خروجی مدل است. این آزمون در مدل‌هایی با چندین ورودی صورت می‌گیرد. انتخاب ترکیبی از مهم‌ترین متغیرها یکی از مسائل بسیار مهم در مدل‌سازی فرایند با روش‌های یادگیری ماشین مثل GMDH است [30].

برای تعیین میزان اهمیت و اثر پارامترهای ورودی، شش سناریو لحاظ شده است. در سناریو اول، تمام پارامترهای ورودی در آنالیز گاما لحاظ شده‌اند. در سناریو بعدی، تمام پارامترهای ورودی تک‌به‌تک از آنالیز گاما خارج می‌شوند. تغییرات در پارامترهای گاما مثل $V_{ratio}$ بعد از حذف پارامتر محاسبه می‌شود. تغییرات بیشتر در $V_{ratio}$ نشان‌دهنده اهمیت بالای پارامتر حذف‌شده در تخمین درصد تبدیل به نیترید است. $V_{ratio}$ بالا نشان‌دهنده اهمیت بالای پارامتر حذف شده بوده و انحراف بیشتری در پیش‌بینی‌ها نسبت به مقادیر واقعی ایجاد می‌کند.

نتایج آنالیز گاما در جدول (۵) خلاصه شده است. برای توضیح بیشتر نتایج آنالیز گاما، مقادیر $V_{ratio}$ برای سناریوهای مختلف در شکل (۸) نشان داده شده است. طبق جدول (۵) زمان، درصد نیتروژن گاز واکنشگر و دما به‌ترتیب اثرگذارترین پارامترها در تخمین درصد تبدیل نیتروژن است. در حقیقت این نتایج با واقعیت‌های فیزیکی مسئله تطابق دارد. عموما، سیلیسیم نیترید از دو فاز $\alpha$-$Si_3N_4$ و $\beta$-$Si_3N_4$ تشکیل‌شده است [31]. تشکیل دو فاز در دو مکانیزم نفوذی مجزا رخ می‌دهد که این مکانیزم‌ها کند بوده و تحت‌تأثیر متغیرهای متفاوت هستند؛ بنابراین، زمان واکنش نقش مهمی در پیشرفت واکنش دارد که به واکنشگرها این شانس را می‌دهد تا درون لایه محصول اطراف ذره نفوذ کنند؛ بنابراین، آنالیز گاما به‌طور صحیح زمان را مهم‌ترین عامل مؤثر بر پیشروی واکنش تشخیص داده است.

جدول ۵ نتایج آنالیز گاما

| سناریو | متغیر لحاظ‌نشده | گاما | گرادیان | خطای استاندارد | V-ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | (تمام متغیرها لحاظ شده‌اند) | -4.45E-5 | 0.5853 | 6.6159E-5 | -0.000178 |
| 2 | زمان | 0.2250 | 0.0305 | 0.02945 | 0.90023 |
| 3 | دما | 0.0339 | -0.4474 | 0.00172 | 0.1356 |
| 4 | اندازهٔ نمونه | 0.0079 | 0.3513 | 0.000706 | 0.03163 |
| 5 | درصد نیتروژن | 0.0682 | -1.4864 | 0.00522 | 0.2731 |
| 6 | اندازهٔ ذرات سیلیسیم | 0.01368 | 0.1730 | 0.0009 | 0.0547 |



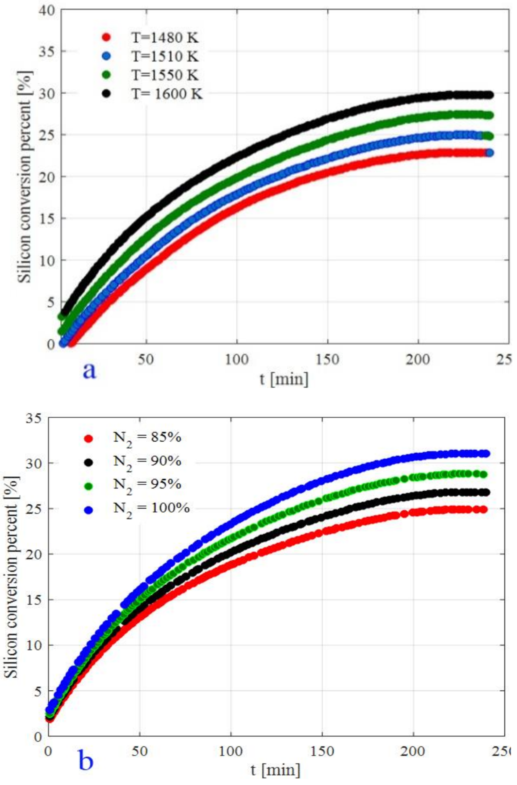

شکل ۸ نتایج آنالیز گاما (مقدار پارامتر $V_{ratio}$ برای سناریوهای متفاوت)

آنالیز GT همچنین نشان می‌دهد که درصد نیتروژن دومین پارامتر مؤثر روی سینتیک نیتریده‌کردن است. درواقع، چگالی جوانه‌های سیلیسیم نیترید روی سطح مشترک وابسته به میزان نیتروژن جذب‌شده در سطح است. میزان نیتروژن جذب‌شده متأثر از فشار نیتروژن روی سطح مشترک واکنش است. با افزایش فشار، میزان نیتروژن جذب‌شده در سطح مشترک افزایش می‌یابد. فشار بالای نیتروژن، جوانه‌های اولیه $Si_3N_4$ بیشتری تشکیل می‌دهد و سینتیک اولیه را افزایش می‌دهد. به‌علاوه، فشار بالا مکانیزم‌های نفوذ را با افزایش غلظت نیتروژن در حفرات درون ذره‌ای سریع‌تر می‌کند.

نفوذ که نقش کنترل‌کننده روی نرخ واکنش نیتریده‌کردن دارد، همچنین بسیار متأثر از دماست. نفوذپذیری واکنشگر به‌دلیل انرژی فعال‌سازی بالای آن به‌شدت به دمای متغیر وابسته است. مطالعات قبلی [8-10,14,32,33] نشان می‌دهد در صورتی نفوذ نیتروژن درون لایه محصول امکان‌پذیر است که نیتروژن به‌حالت اتمی فعال باشد. اگر اکسیژنی نباشد، سطوح داغ تنها منابعی هستند که نیتروژن اتمی تولید می‌کنند. به‌دلیل اینکه تجزیه نیتروژن به‌حالت اتمی مقادیر زیادی از انرژی را می‌طلبد، نفوذ شدیدا به دما وابسته است. از سوی دیگر، این امر ممکن است واکنش در حالت بخار صورت گیرد. در این حالت بخار سیلیسیم با نیتروژن واکنش می‌دهد و دما نقش اصلی را در تولید فشار بخار کافی سیلیسیم ایفا می‌کند. نتایج آنالیز گاما در راستای نتایج ثبت‌شده در مقالات قبلی و آزمایشات تعیین نرخ واکنش در تحقیق حاضر است.

## آنالیز پارامتریک

برای صحت‌سنجی بیشتر قدرت مدل توسعه‌یافته، آنالیز پارامتریک انجام شد تا اینکه از هم‌راستایی مدل GMDH با مفاهیم فیزیکی سینتیک واکنش اطمینان حاصل آید. روش آنالیز پارامتریک بدین شیوه است که با استفاده از تغییر یکی از پارامترها درحالی‌که سایر پارامترها در محدودهٔ میانگین خود ثابت نگه‌داشته شده‌اند، تغییرات جواب‌های مدل ثبت و بررسی می‌شوند. همان‌طور که در بخش قبلی بیان شد، زمان، درصد نیتروژن و دما از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر سینتیک واکنش هستند؛ بنابراین، تأثیر این پارامترها با به‌کارگیری آنالیز پارامتریک بیشتر بررسی شد. نتایج آنالیز پارامتریک در شکل (۹) ارائه شده است. تغییرات درصد نیتریده‌کردن با زمان واکنش برای ٤ دمای مختلف ($T=1480,1510,1550,1600^0K$) و ٤ غلظت نیتروژن متفاوت ($N_2$=85%, 90%, 95%, 100%) به‌ترتیب در شکل ۹(a)و(b) نشان داده شده است. باتوجه‌به شکل (۹)، با افزایش دما و غلظت نیتروژن، درصد تبدیل به نیترید افزایش می‌یابد. به‌ازای هر درجه تغییر دمای واکنش ۰/۰۵۵ درصد و به‌ازای هر ۱درصد افزایش غلظت گاز نیتروژن ۰/٤درصد افزایش پیشروی واکنش در زمان یکسان رخ می‌دهد. واکنش نیتریده‌کردن سیلیسیم یک واکنش کنترل نفوذی است که به‌شدت به دمای واکنش و غلظت واکنشگرها وابسته است، بنابراین با افزایش دما و درصد نیتروژن، نرخ واکنش افزایش می‌یابد. به‌علاوه در مراحل اولیهٔ واکنش، سیلیسیم به‌طور مستقیم در معرض گاز واکنشگر قرار می‌گیرد درحالی‌که با ادامه واکنش لایهٔ محصولات سطح نمونه را پوشانده و پدیدهٔ نفوذ واکنشگرها مهم‌تر می‌شود. در نتیجه، دما و پارامتر غلظت نیتروژن در مراحل بعدی واکنش اثر مهم‌تری دارند. باتوجه‌به شکل، نتایج نشان می‌دهند که مدل GMDH توسعه‌یافته با الگوهای فیزیکی تطابق دارد. بایستی یادآوری شود که تغییرات غلظت نیتریده‌کردن اثر بیشتری در مقایسه با دما روی تغییر درصد تبدیل سیلیسیم دارد که این واقعیت هم در آنالیز حساسیت و هم در کارهای گذشته بیان شده است [10-8] و [15-13] و [20,32,33].




شکل ۹ نتایج آنالیز پارامتریک a) دماهای متفاوت b) درصد نیتروژن

## نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، مدل مؤثر بر اساس روش گروهی بررسی داده (GMDH) توسعه داده شد تا سینتیک تشکیل نیترید سیلیسیم را پیش‌بینی کند. چندین پارامتر مؤثر مثل زمان، دما، درصد نیتروژن، اندازهٔ نمونه و اندازهٔ ذرات سیلیسیم به‌عنوان متغیر اولیه برای مدل‌سازی درصد تبدیل لحاظ شدند. صحت مدل GMDH توسعه‌یافته از طریق پارامترهای خطای آماری ارزیابی شد. نتایج آنالیز عملکرد نشان می‌دهند که مدل توسعه‌یافته با R=۰/۹٦٦ و $R^2$=۰/۹۳ دقت قابل توجهی در تخمین درصد نیتریده‌کردن داراست. به‌منظور اطمینان از دقت مدل توسعه‌یافته، نتایج مدل GMDH با نتایج آزمایش واقعی نیتریده‌کردن انجام‌شده در ۱۵۷۳ کلوین و همچنین دو مدل عمومی و شناخته‌شده در زمینهٔ نیتریده‌کردن سیلیسیم شامل مدل لی (۱۹۹۷) و چنگ (۲۰۰۰) مقایسه شدند. نتایج نشان‌دهنده این واقعیت بودند که دو مدل لی و چنگ در مراحل اولیه واکنش تخمین‌های خوبی را از پیشرفت واکنش

نشان دادند ولی با پیشرفت واکنش بعد از دقیقه ۷۵ تخمین‌های این دو مدل خطای قابل ملاحظه‌ای داشتند. به‌هرحال مدل GMDH تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی در تمام طول انجام واکنش از خود نشان داد. به‌منظور تعیین مهم‌ترین پارامتر مؤثر بر درصد پیشروی واکنش، آنالیز گاما صورت گرفت. مطابق نتایج آنالیز حساسیت، زمان و غلظت نیتروژن مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر سینتیک واکنش بوده و دما، اندازهٔ ذرات سیلیسیم و اندازهٔ نمونه در جایگاه‌های بعدی قرار دارند. به‌منظور اطمینان از هم‌راستایی مدل با واقعیت‌های فیزیکی، آنالیز پارامتریک انجام شد. نتایج به‌دست‌آمده، صحت مدل GMDH را در تبعیت از الگوهای فیزیکی تأیید کردند.

## مراجع


1. Yigiterol, F., Güllü, H. H., Bayraklı, Ö., and Yıldız, D. E., "Temperature-Dependent Electrical Characteristics of Au/$Si_3N_4$/4H n-SiC MIS Diode", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 47, (5), pp.2979-2987, (2018).
2. Vieira, E. M. F., Ribeiro, J. F., Sousa, R., Silva, M. M., Dupont, L., and Gonçalves, L. M., "Titanium Oxide Adhesion Layer for High Temperature Annealed Si/$Si_3N_4$/$TiO_x$/Pt/$LiCoO_2$ Battery Structures", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 45, NO. 2, pp. 910-916, (2016).
3. Torchynska, T., Khomenkova, L., and Slaoui, A., "Modification of Light Emission in Si-Rich Silicon Nitride Films Versus Stoichiometry and Excitation Light Energy", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 47, NO. 7, pp. 3927-3933, (2018).
4. Lu, Y., Yang, J., Lu, W., Liu, R., Qiao, G., and Bao, C., "Synthesis of Porous Silicon Nitride Ceramics from Diatomite", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 25, NO. 9, pp. 998-1000, (2010).
5. Zhang, XH., Chen, GY., An, WK., Deng, ZH., Liu, W., and Yang, C., "Experimental Study of Machining Characteristics in Laser Induced Wet Grinding Silicon Nitride", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 29, NO. 11-12, pp. 1477-1482, (2014).
6. Somiya, S., Mitomo, M., and Yoshimura, M. "SILICON NITRIDE - I Ceramic Research and Development in Japan, Vol. 1", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 6, NO. 4, pp. 741-744, (1991).
7. Carter, R. E., "Kinetic Model for Solid- State Reactions", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 34, NO. 6, pp. 2010-2015, (1961).
8. Li, WB., Lei, B. Q., and Lindbäck, T., "A kinetic model for reaction bonding process of silicon powder compact", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, NO. 9, pp. 1119-1131, (1997).
9. Chang, F. W., Liou, T-H. H., and Tsai, F. M., "The nitridation kinetics of silicon powder compacts", *Thermochimica Acta*, Vol. 354, NO. 1-2, pp. 71-80, (2000).
10. Wang, X-S., Zhai, G., Yang, J., et al. "Nitridation of Si",. *Surface Science*, Vol. 494, NO. 2, pp. 83-94, (2001).
11. Hara, Y., Shimizu, T., and Shingubara, S., "Nitridation of silicon by nitrogen neutral beam", *Applied Surface Science*, Vol. 363, pp. 555-559, (2016).
12. Hyuga, H., Zhou, Y., Kusano, D., Hiroa, K., and Kita, H., "Nitridation behaviors of silicon powder doped with various rare earth oxides", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 119, pp. 251-253, (2011).

13. Li, Y., Wang, L., Yin, S., et al. " Volume 11: Nano and Micro Materials, Devices and Systems; Microsystems Integration: Study on Nitridation of Silicon Added with Amorphous Silicon Nitride", ASME, New York, pp. 435-438, (2011).
14. Zhu, X., Zhou, Y., Hirao, K., and Lenčéš, Z., "Processing and Thermal Conductivity of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride. I: Effect of Si Powder Characteristics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, NO. 11, pp. 3331-3339, (2006).
15. Kim, M., Park, J., Lee, H-W., and Kang, S., "A cyclic process for the nitridation of Si powder", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 408, NO. 1-2, pp. 85-91, (2005).
16. Ishida, M., and Wen, CY., "Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid—gas reactions—I isothermal analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 26, NO. 7, pp.1031-1041, (1971).
17. Bhatia, S. K., "Analysis of distributed pore closure in gas-solid reactions", *AIChE Journal*, Vol. 31, NO. 4, pp. 642-648, (1985).
18. Ishida, M., Wen, C Y. Y., and Shirai, T., "Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid—gas reactions—II non-isothermal analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 26, NO. 7, pp. 1031-1048, (1971).
19. Szekely, J., and Evans, J. W., "A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary", *Chemical Engineering Science*, Vol. 25, NO. 6, pp. 1091-1107, (1970).
20. Ku, W., Gregory, O. J., and Jennings, H. M., "Computer Simulation of the Microstructure Developed in Reaction-Sintered Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73, NO. 2, pp. 286-296, (1990).
21. Dervisbegovic, H., and Riley, F. L., "The influence of iron and hydrogen in the nitridation of silicon", *Journal of Materials Science*, Vol. 14, NO. 5, pp. 1265-1268, (1979).
22. Maleki, E., and Maleki, N., "Artificial Neural Network Modeling of Pt/C Cathode Degradation in PEM Fuel Cells", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 45, NO. 8, pp. 3822-3834, (2016).
23. Vafaeenezhad, H., Seyedein, S. H., Aboutalebi, M. R., and Eivani, A. R., "Incorporating the Johnson–Cook Constitutive Model and a Soft Computational Approach for Predicting the High-Temperature Flow Behavior of Sn-5Sb Solder Alloy: A Comparative Study for Processing Map Development", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 46, NO. 1, pp. 467-477, (2017).
24. Derebasi, N., Eltez, M., Guldiken, F., Sever, A., Kallis, K., and Kilic, H., "Influence of Geometrical Factors on Performance of Thermoelectric Material Using Numerical Methods", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 44, NO. 6, pp. 2068-2073, (2015).
25. Reddy, N. S., Panigrahi, B. B., Ho, C. M., Kim, J. H., and Lee, C. S., "Artificial neural network modeling on the relative importance of alloying elements and heat treatment temperature to the stability of α and β phase in titanium alloys", *Computational Materials Science*, Vol. 107, pp.175-183, (2015).

26. Ivakhnenko, A. G., "Polynomial Theory of Complex Systems", *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, Vol. SMC-1, NO. 4, pp. 364-378, (1971).
27. Ivakhnenko, A. G., Ivakhnenko, G. A., and G. A., Ivakhnenko, A. G. I., "Problems of further development of the group method of data handling algorithms. Part I", *PATTERN Recognit IMAGE Anal*, Vol. 10, NO. 2, pp.187-194, (2000).
28. Kaveh, A., Bakhshpoori, T., and Hamze-Ziabari, S. M., "Derivation of New Equations for Prediction of Principal Ground-Motion Parameters using M5′ Algorithm", *Journal of Earthquake Engineering*, Vol. 20, NO. 6, pp. 910-930, (2016).
29. Smith, G. N. N., "Probability and Statistics in Civil Engineering", Collins, London, pp. 269-284, (1986).
30. Kaveh, A., Hamze-Ziabari, S. M., and Bakhshpoori, T., "Patient rule-induction method for liquefaction potential assessment based on CPT data", *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, Vol. 77, NO. 2, pp. 849-865, (2018).
31. Karakuş, N., Kurt, A. O., and Toplan, H. Ö., "*Production of Sinterable $Si_3N_4$ from $SiO_2$ -$Li_2$ O-$Y_2O_3$ Mixture*", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 27, NO. 7, pp.797-801, (2012).
32. Pigeon, R. G., and Varma, A., "Quantitative kinetic analysis of silicon nitridation", *Journal of Materials Science*, Vol. 28, NO. 11, pp.2999-3013, (1993).
33. Hughes, G. S., Mcgreavy, C., and Merkin, J. H., "Transport effects in the manufacture of reaction-bonded silicon nitride", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 57, NO. 2, pp. 198-202, (1979).

# سازوکار احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم به روش هوگانس*

**مقاله پژوهشی**

سید محمدعلی حقی[۱]          احد ضابط[۲]          مصطفی میرجلیلی[۳]

## چکیده

*در این تحقیق سازوکار احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم در دمای 1000°C بررسی شده است. بررسی‌ها نشان داد مراحل اولیه تا میانی احیای (تا ۶۳درصد) عمدتا تحت‌تأثیر انتقال حرارت داخل محفظه است. در مراحل میانی تا پایانی فرایند احیا، نفوذ گازی به فصل مشترک FeO-Fe به‌همراه واکنش گازی‌شدن کربن کنترل‌کننده فرایند احیاست. قبل از شروع واکنش گازی‌شدن کربن، نرخ احیا نسبتا کند بوده و براساس نتایج آنالیز XRD آهن فلزی تشکیل نمی‌شود. بررسی مقطع نمونه‌های احیاشده نشان داد پیشروی فرایند احیا به‌صورت توالی شیمیایی و عمدتا از سطح بیرونی استوانه به سمت داخل است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان‌دهنده تشکیل آهن فلزی به‌صورت رشته‌های زینتر شده است.*

**واژه‌های کلیدی** احیای کنسانتره، مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم، انتقال جرم، واکنش گازی‌شدن کربن، سینتیک.

# The Mechanism of the Reduction of Hematite-Magnetite Concentrate by Graphite-Calcium Carbonate Mixture in Hoganas Process

S.M.A. Haghi          A. Zabett          M. Mirjalili

## Abstract

*In this study, the mechanism of reduction of hematite-magnetite concentrate (HMC) by graphite-calcium carbonate reductant mixture at 1000 °C was investigated. The initial and middle stages of the reduction process (up to 63%) are mainly affected by the heat transfer inside the crucible. In the middle and final stages of the reduction process, the gaseous diffusion to the FeO-Fe reaction interface and the carbon gasification by $CO_2$ jointly controlled this progress. The reduction rate was relatively slow below the temperature at which the carbon gasification by $CO_2$ commences. According to the XRD analysis, prior to the carbon gasification, the metallic iron was not found. The reduction of the HMC hollow cylinder proceeded topochemically mainly from the outer surface. The SEM micrographs indicated the formation of sintered iron whisker.*

**Key Words** Reduction, Graphite–Calcium Carbonate Mixture, Mass Transfer, Carbon Gasification, Kinetics.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۵/۵ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۸/۲۱ می‌باشد.

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

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

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

**Email**:ahad@um.ac.ir

**DOI:** 10.22067/jmme.2021.58727.0

## مقدمه

فرایندهای تولید آهن اسفنجی به‌روش پایه زغال دارای مزایایی همچون امکان استفاده از زغال‌سنگ کک نشو و نرمهٔ سنگ آهن [1] و حذف نیاز به پخت گندله است [2]. تولید آهن اسفنجی به‌روش کورهٔ تونلی نسبت به دیگر فرایندهای پایهٔ زغال دارای مزایایی شامل هزینه سرمایه‌گذاری اولیه پایین، اجرای آسان [3] و قابلیت اجرا در مقیاس‌های کوچک [4] است. علاوه بر آهن اسفنجی، پودر آهن با خلوص بالا نیز قابلیت تولید به‌روش کوره تونلی را دارد که در این فرایند از کک به‌عنوان احیاکننده استفاده شده و محصول به‌دست‌آمده درنهایت در اتمسفر $H_2$ نیز احیا می‌شود. یکی از مشکلات این فرایند، زمان طولانی احیا [4] و درنتیجه مصرف انرژی زیاد آن است [5].

پژوهش‌های متعددی روی سازوکار احیای اکسید آهن در فرایندهای پایه زغال انجام شده است. داتا [6] واکنش گازی‌شدن کربن با $CO_2$ را به‌عنوان مرحله کنترل‌کننده در احیای گندله‌های کامپوزیتی معرفی کرده است. ساه و داتا [2] نشان دادند که مراحل اولیهٔ احیای گندله‌های کامپوزیتی با نفوذ گازی و مراحل پایانی به‌طور هم‌زمان با نفوذ گازی و واکنش‌های شیمیایی کنترل می‌شود. میشرا و روی [7] به این نتیجه رسیدند که هر دو پدیده انتقال جرم و انتقال حرارت بر نرخ احیای بستر چندلایهٔ گندله‌های کامپوزیتی فرایند کورهٔ سینی دوار(RHF) مؤثر هستند. سان و لو [8] و فروتینی و فروهان [9] استدلال کرده‌اند که انتقال حرارت رسانشی، نرخ احیای گندله‌های کامپوزیتی را کنترل می‌کند. اهمیت انتقال حرارت رسانشی در پژوهش دیگری نیز از سوی سان و لو [10] دربارهٔ احیا در بستر مخلوط نرمهٔ سنگ آهن و زغال تأکید شده است. علاوه بر این، چادوری و همکاران [11] فرایند احیای گندله‌های کامپوزیتی در بستر فشرده را بررسی کرده و به این نتیجه رسیده‌اند که کنترل‌کننده فرایند در مراحل اولیهٔ انتقال حرارت و در مراحل پایانی انتقال جرم است.

تحقیقات اندکی روی سازوکار احیا در فرایند کورهٔ تونلی انجام شده است. موکرجی و همکاران [12,13] در پژوهش خود واکنش گازی‌شدن کربن را به‌عنوان مرحلهٔ کنترل‌کنندهٔ احیای استوانهٔ هماتیتی در شرایط هم‌دما و غیرهم‌دما معرفی کرده‌اند. خاتوئی و روی [3] در آزمایش‌های خود میزان تأثیر چیدمان مواد داخل محفظه و جنس محفظه را در مقیاس پایلوت و صنعتی بررسی کرده‌اند. آن‌ها سیستم گندله‌های کامپوزیتی را به‌علت محدودیت کمتر در انتقال جرم و محفظه‌هایی از جنس SiC به‌علت ضریب نفوذ حرارتی بالاتر را به‌عنوان بهترین گزینه معرفی کردند، اگرچه بررسی علمی دقیقی روی سازوکار این فرایند انجام نداده‌اند.

باتوجه‌به مطالعات کم دربارهٔ سازوکار کنترل‌کنندهٔ احیا در فرایند هوگانس، در این تحقیق سینتیک و سازوکار احیای کنسانتره هماتیت – مگنتیت به‌صورت گندلهٔ استوانه-ای توخالی با مخلوط‌کننده گرافیت-کربنات کلسیم بررسی شده است.

## مواد و روش تحقیق

کنسانتره هماتیت- مگنتیت شرکت معدنی و صنعتی گل‌گهر با اندازهٔ ذرات ۷۵درصد وزنی عبوری از الک ۴۵میکرون به‌عنوان منبع اکسید آهن استفاده شد. نتایج آنالیز شیمیایی کنسانتره با استفاده از فلورسانس اشعهٔ ایکس(XRF) و شیمی‌تر در جدول (۱) نشان داده شده است. مخلوطی از گرافیت و کربنات کلسیم به‌عنوان احیاکننده استفاده شد. جدول (۲) آنالیز تقریبی مواد فرار، خاکستر و کربن ثابت گرافیت را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز XRF و الگوی پراش اشعهٔ ایکس(XRD) کربنات کلسیم به‌ترتیب در جدول (۳) و شکل (۱) آمده است.

جدول ۱ آنالیز شیمیایی کنسانتره هماتیت-مگنتیت (نمونهٔ خشک‌شده)

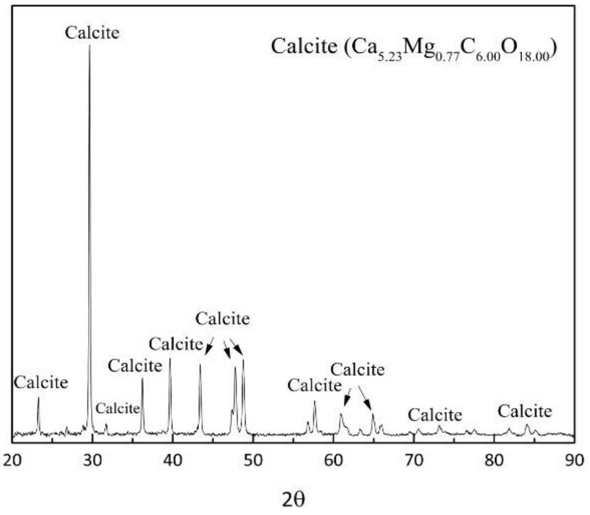
| ترکیب | Fe(total) | FeO | $SiO_2$ | CaO | $SO_3$ | LOI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| درصد وزنی | ۶۵/۷۳ | ۷/۹۵ | ۱/۸۱ | ۱/۰۲ | ۰/۳۳ | ۰/۹۵ |

جدول ۲ آنالیز شیمیایی تقریبی گرافیت

| ترکیب | مواد فرار | خاکستر | کربن ثابت |
|---|---|---|---|
| درصد وزنی | ۷/۶۹ | ۱/۶۹ | ۸۹/۲۸ |

جدول ۳ آنالیز شیمیایی کربنات کلسیم

| ترکیب | CaO | MgO | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | $SO_3$ | LOI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| درصد وزنی | ۴۴/۰۴ | ۷/۴۱ | ۱/۷۹ | ۳/۶۸ | ۰/۶۰ | ۴۰/۸۲ |




شکل ۱ آنالیز XRD کربنات کلسیم

مشابه فرایند کورهٔ تونلی، نمونه‌های کنسانترهٔ هماتیت-مگنتیت به‌صورت استوانهٔ توخالی آماده شدند. به‌منظور رسیدن به استحکام مناسب و جلوگیری از تخریب نمونه حین احیا، ۱۸۰ گرم کنسانتره با ۲۷ میلی‌لیتر آب و ۲/۷گرم بنتونیت سدیم مخلوط شد. مخلوط حاصل در قالب سنبه-ماتریس به صورت دستی پرس و در دو مرحله خشک شد: ۷۵ دقیقه در دمای ۱۱۰°C و سپس ۹۰ دقیقه در دمای ۱۶۰°C. نمونهٔ ساخته‌شدهٔ کنسانتره دارای ابعاد تقریبی ۶۰میلی‌متر ارتفاع، ۱۴میلی‌متر قطر داخلی و ۳۸ میلی‌متر قطر خارجی بود.

مخلوط احیاکننده بر اساس نسبت مناسب به‌دست‌آمده در پایان‌نامه مختاری [۱۴] با مخلوط‌کردن گرافیت و کربنات کلسیم به نسبت ۵ به ۱ آماده شد. وزن گرافیت استفاده‌شده ۳۰ درصد بیش از میزان استکیومتری مورد نیاز برای احیای کامل اکسید آهن و معادل ۳۰ درصد وزن نمونهٔ کنسانتره بود تا از اکسیداسیون مجدد نمونه در مراحل پایانی احیا جلوگیری شود. محفظه از جنس فولاد مقاوم به حرارت (A310) با ارتفاع ۱۰۰میلی‌متر و قطر داخلی ۴۸ میلی‌متر استفاده شد. دو سوراخ با قطر ۲ میلی‌متر روی در محفظه برای قرارگیری ترموکوپل‌ها داخل مخلوط احیاکننده طراحی شد (شکل۲). نمونهٔ کنسانتره در محفظه قرار گرفت و مطابق شکل (۲) با مخلوط احیاکننده احاطه شد. در یک دسته از آزمون‌ها، پودر هماتیت با خلوص بیش از ۹۸درصد با اندازهٔ ذرات کمتر از ۴۵ میکرون ساخت شرکت LOBA Chemie به داخل مخلوط احیاکننده اضافه شد تا تأثیر افزایش در نرخ واکنش گازی‌شدن کربن بر نرخ احیا بررسی شود. مقدار استفاده‌شده بر اساس نتایج پژوهش شکیبا و همکاران [۱۵] تعیین شد. برخی مطالعات [16,17] نشان می‌دهد آهن فلزی ایجادشده ناشی از احیای هماتیت دارای تأثیر کاتالیستی بر واکنش گازی‌شدن کربن است. به‌منظور بررسی تأثیر قسمت درونی نمونهٔ استوانه‌ای در فرایند احیا، دو دسته آزمون یکی با قراردادن پودر خنثی آلومینا در مرکز نمونه و دیگری با نمونهٔ استوانه‌ی توپر انجام شد.

دمای داخل محفظه در دو نقطه با ترموکوپل‌های دارای پوشش و زمین نشده نوع K با قطر ۱ میلی‌متر که تا نیمه ارتفاع وارد محفظه شده‌اند (شکل۲) اندازه‌گیری شد. دمای ثبت‌شده توسط ترموکوپل قرار گرفته در قسمت درونی نمونه (i) و ترموکوپل قرارگرفته در قسمت بیرونی نمونه (o) به‌ترتیب $T_i$ و $T_o$ نام‌گذاری شدند (شکل۲). دیتالاگر ADVANTECH مدل USB-4718 به‌منظور جمع‌آوری داده‌های دما استفاده شد.

به‌منظور انجام آزمون‌های احیا، محفظه در دمای اتاق وارد کوره شد و کوره با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min تا دمای ۱۰۰۰°C حرارت داده شد. به‌منظور بررسی میزان پیشرفت احیا، آزمون‌های احیا در زمان‌های مختلف انجام شد. در تمام آزمون‌ها، پس از رسیدن به زمان مدنظر، محفظه بلافاصله از کوره خارج و در آب سرد شد. طراحی آزمایش‌ها بر اساس دمای $T_o$ یا $T_i$ و مدت ماندگاری محفظه در کوره پس از رسیدن دمای قسمت درونی($T_i$) به ۹۵۰°C (بیش از دمای واکنش گازی‌شدن کربن) انجام شد. علائم مربوط به آزمون‌ها در جدول (۴) فهرست شده است.

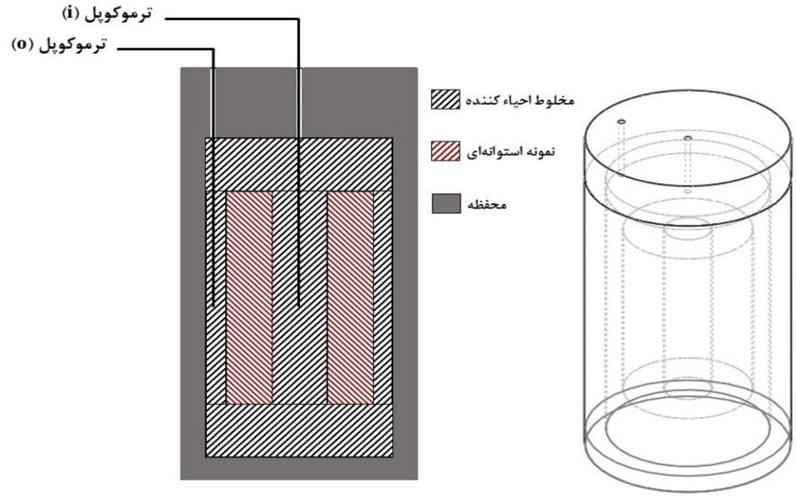
درصــد احیا (F) در هر مرحله با اســتفاده از رابطهٔ (۱) محاسبه شد:

$$F = \frac{W_i - W_f}{RO} \times 100 \quad (۱)$$

که $W_i$ و $W_f$ به‌ترتیب وزن اولیه و نهایی نمونه هستند که با ترازوی الکتریکی با دقت ۰/۰۱ گرم اندازه‌گیری شدند. RO وزن تئوری اکسیژن قابل حذف در نمونهٔ کنسانتره است.

به‌منظور بررسی محدودهٔ دمایی آزادشدن مواد فرار گرافیت، آنالیز توزین حرارتی (TG-DTA) با دستگاه BAHR STA 503 در نرخ گرمایش ۱۰ °C/min در اتمسفر آرگون انجام شد. آنالیزهای(XRD) با دستگاه GNR با اشعهٔ تک‌فام $Cu\text{-}K_\alpha$ در محدودهٔ 2θ=20-90° به‌منظور مشخصه‌یابی نمونه‌های احیاشده با نمونه‌گیری از قسمت مرکزی هر نمونه انجام شد. برای نمونه‌های $T_o$-600 و $T_o$-900 که استحکام کافی نداشتند، نمونه‌گیری پس از پودرکردن کل نمونه انجام شد.

نمونه‌های احیاشده در جهت‌های عرضی و طولی برش خوردند تا سطح مقطع آن‌ها مقایسه شود. میکروسکوپ SEM مدل LEO 1450 VP به‌منظور مطالعهٔ مورفولوژی آهن فلزی استفاده شد.




شکل ۲ نمای سه بعدی و مقطع ارتفاعی نحوهٔ چیدمان مواد و قرارگیری ترموکوپل‌ها داخل محفظه

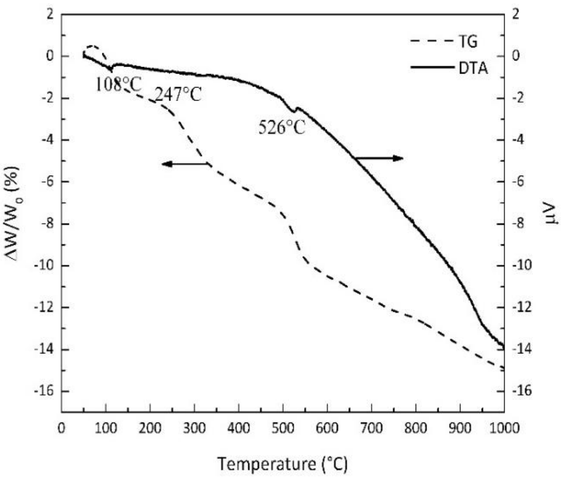
جدول ٤ نام‌گذاری آزمون‌های احیا

| نام‌گذاری آزمون احیا | مدت زمان احیا | آزمون‌های مقایسه‌ای انجام‌شده | |
|---|---|---|---|
| | | تأثیر افزودن هماتیت | تأثیر قسمت درونی |
| $T_o$-600 | احیا تا رسیدن دمای $T_o$ به ٦٠٠°C | × | × |
| $T_o$-900 | احیا تا رسیدن دمای $T_o$ به ٩٠٠°C | ✓ | × |
| $T_o$-1000 | احیا تا رسیدن دمای $T_o$ به دمای ١٠٠٠°C | ✓ | × |
| $T_i$-950 | احیا تا رسیدن دمای $T_i$ به دمای ٩٥٠°C (گازی‌شدن کربن) | ✓ | × |
| $T_i$-950-20 | احیا تا ٢٠ دقیقه بعد از وقوع واکنش گازی‌شدن کربن در کل محفظه | ✓ | ✓ |
| $T_i$-950-40 | احیا تا ٤٠ دقیقه بعد از وقوع واکنش گازی‌شدن کربن در کل محفظه | ✓ | ✓ |
| $T_i$-950-60 | احیا تا ٦٠ دقیقه بعد از وقوع واکنش گازی‌شدن کربن در کل محفظه | ✓ | ✓ |

## نتایج و بحث

### آنالیز حرارتی گرافیت

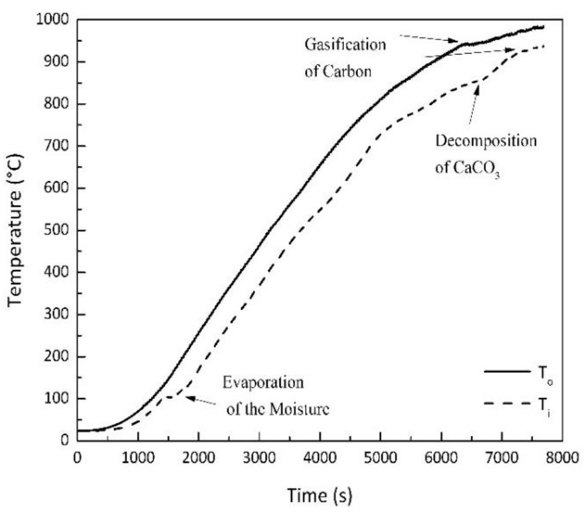
نتایج آنالیز توزین حرارتی نمونهٔ گرافیت در شکل (۳) نشان داده شده است. پیک گرماگیر در دمای ۱۰۸°C مربوط به تبخیر رطوبت است. در ۲۴۷°C، کاهش وزن نمونه مشاهده می‌شود که بر اساس پژوهش گوش [1]، کاهش وزن در این محدوده دمایی ناشی از حذف آب ترکیبی است. پیک گرماگیر مربوط به آزادشدن مواد فرار در دمای ۵۲۶°C مشاهده می‌شود. بر اساس یافته‌های کسل و همکاران [18]، مواد فرار سبک همچون $H_2$، CO، $CO_2$ و $H_2O$ در دماهای کمتر از ۶۰۰°C آزاد می‌شوند.




شکل ۳ آنالیز توزین حرارتی گرافیت انجام‌شده در نرخ گرمایش ۱۰ °C/min در اتمسفر آرگون

### منحنی‌های دما-زمان

منحنی‌های دما-زمان برای $T_o$ و $T_i$ در شکل (٤) نشان داده شده است. کاهش در شیب و درنهایت افقی‌شدن منحنی $T_i$ در حدود ۱۰۰°C ناشی از تبخیر رطوبت است. کاهش شیب در حدود ۸۵۰°C مربوط به واکنش تجزیهٔ کربنات کلسیم نیز در منحنی $T_i$ مشاهده می‌شود. دو تحول تبخیر و تجزیه در منحنی $T_o$ مشهود نیست که علت آن نزدیک‌بودن ترموکوپل بیرونی به سطح بیرونی و منبع حرارتی و جبران سریع‌تر گرمای مورد نیاز این دو تحول نسبت به قسمت درونی است. افت شیب مربوط به واکنش گرماگیر گازی‌شدن کربن در محدودهٔ ۹۳۵-۹٤٥°C دربارهٔ هر دو منحنی قابل مشاهده است. این افت شیب نشان‌دهندهٔ این است که وقوع واکنش گازی‌شدن کربن با انتقال حرارت و رسیدن دما به حداقل مورد نیاز محدود شده است که نشان‌دهنده اهمیت نرخ انتقال حرارت در این سیستم است. در پژوهش Liu و همکاران [19] وقوع واکنش گازی‌شدن کربن دربارهٔ زغال و کک نیز در دماهای بیش از ۹۲۰°C مشاهده شد.

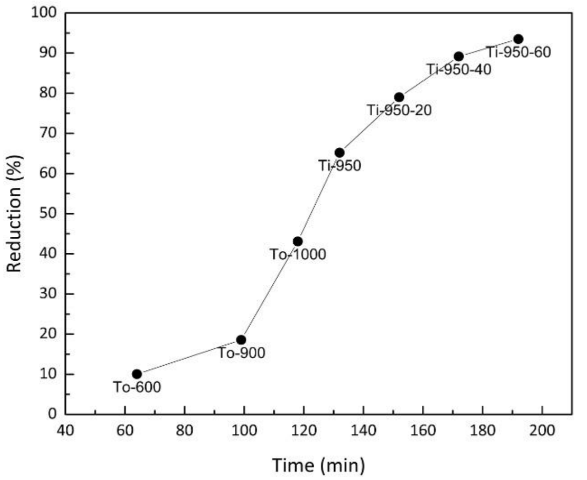



شکل ٤ منحنی‌های دما-زمان به‌دست‌آمده با ترموکوپل‌های درونی($T_i$) و بیرونی($T_o$)

### آزمون‌های احیا

نتایج آزمون احیا دربارهٔ مخلوط احیاکننده گرافیت-کربنات کلسیم در شکل (۵) نشان داده شده است. در $T_o$-600، گازهای CO و $H_2$ حاصل از آزادشدن مواد فرار گرافیت می‌توانند در احیا شرکت کنند. سوهن و فروهان [20] بیان کرده‌اند که در محدوده دمایی ٤۰۰-۱۰۰۰°C، $H_2$ جزو اصلی مواد فرار در احیای اکسید آهن است. براساس محاسبات ترمودینامیکی [21]، در هر دمایی بیش از دمای محیط و در حضور $H_2$ و/یا CO، هماتیت می‌تواند به مگنتیت احیا شود. در دمای آزادشدن مواد فرار در این پژوهش (۵۲٦°C)، احیای مگنتیت به آهن فلزی نیز هنگامی که نسبت‌های $H_2/H_2O$ یا $CO/CO_2$ به‌ترتیب برابر ٤ و ۱ باشند، امکان‌پذیر است [21]. بر اساس یافته‌های گالاگهر و جانسون [22]، تجزیه کربنات کلسیم ممکن است در دمای کمتر از ٦۰۰°C آغاز شود که

وقوع این واکنش فشار جزئی $CO_2$ را در محفظه افزایش می‌دهد. بنابراین بعید به‌نظر می‌رسد در این شرایط فشار جزئی CO و $H_2$ به مقدار مورد نیاز برای احیای مگنتیت به آهن فلزی برسد. بر اساس نتایج آزمون‌های احیا (شکل ۵)، میزان احیای نمونهٔ $T_o$-600 حدود ۱۰ درصد است که می‌توان آن را به احیای بخشی از هماتیت به مگنتیت با کمک مواد فرار نسبت داد.

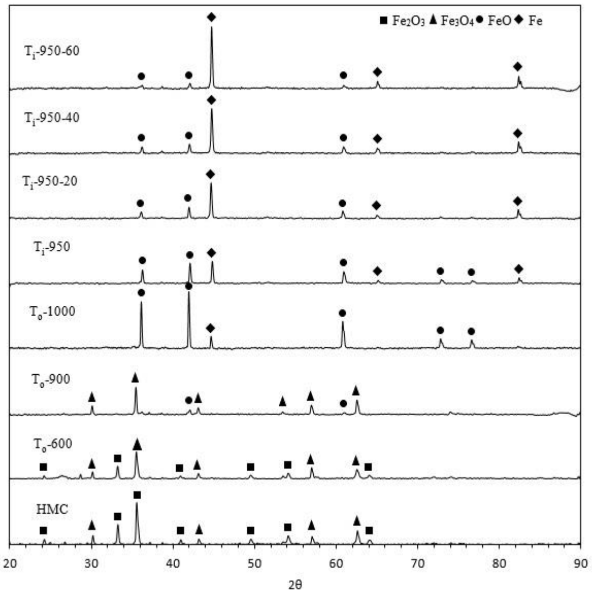



شکل ۵ نمودار میزان پیشروی احیا با گذشت زمان دربارهٔ مخلوط احیاکنندهٔ گرافیت-کربنات کلسیم

بر اساس شکل (۵)، قبل از اینکه $T_o$ به دمای واکنش گازی‌شدن کربن برسد، نرخ احیا نسبتا کم است ($T_o$-900). در شرایطی که $T_o$ به بیش از دمای واکنش گازی‌شدن کربن می‌رسد، نرخ احیا افزایش قابل توجهی می‌یابد (بعد از $T_o$-900). پس از نمونهٔ $T_i$-950، نرخ احیا تا حدودی افت می‌کند، زیرا بخش اعظم احیا (حدود ۶۳ درصد) قبل از آن اتفاق افتاده و احیای بیشتر مستلزم نفوذ گازی به مرکز نمونه است.

## بررسی تغییرات فازی

آنالیز XRD نمونه‌های $T_o$-600 تا $T_i$-950-60 و نمونهٔ کنسانتره اولیه در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کنسانتره شامل فازهای هماتیت و مگنتیت است. در نمونهٔ $T_o$-600، هماتیت به مقدار زیادی با مگنتیت احیا شده است. با وجود این در این نمونه، تشکیل آهن فلزی مشاهده نمی‌شود. علت این موضوع فشار جزئی ناکافی $H_2$ و CO حاصل از مواد فرار است. در نمونهٔ $T_o$-900، دیگر اثری از هماتیت وجود نداشته و بخشی از مگنتیت نیز به وستیت احیا شده است. عدم حضور آهن فلزی در این نمونه احتمالا ناشی از فشار جزئی پایین CO قبل از وقوع واکنش گازی‌شدن کربن است [19]. در شرایط آزمون نمونهٔ $T_o$-1000، دما در مخلوط احیاکننده بیرونی از دمای واکنش گازی‌شدن کربن بیشتر شده و منجر به تکمیل واکنش احیای مگنتیت به وستیت و تشکیل آهن فلزی در این نمونه شده است. با پیشروی احیا از نمونهٔ $T_i$-950 تا $T_i$-950-60 ، وزن آهن فلزی افزایش و وزن وستیت کاهش می‌یابد.



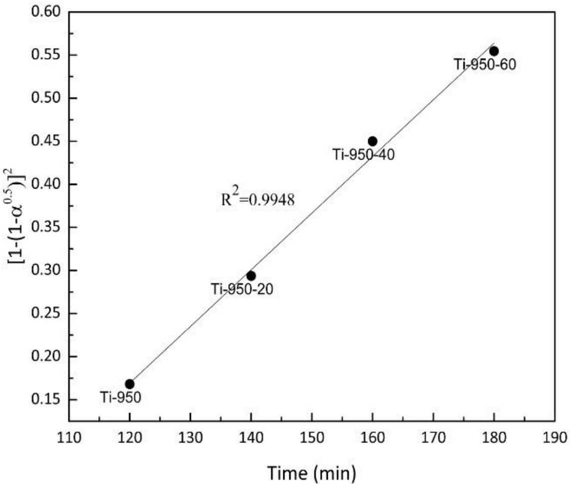

شکل ۶ آنالیز XRD نمونه‌های $T_o$-600 تا $T_i$-950-60 و نمونهٔ کنسانتره

## تأثیر انتقال جرم

به‌منظور بررسی تأثیر کنترل‌کننده انتقال جرم نفوذی، خاوام و فلاناگان [23] رابطهٔ (۲) را برای هندسهٔ استوانه‌ای پیشنهاد کرده‌اند:

$$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}})^2=kt \qquad (۲)$$

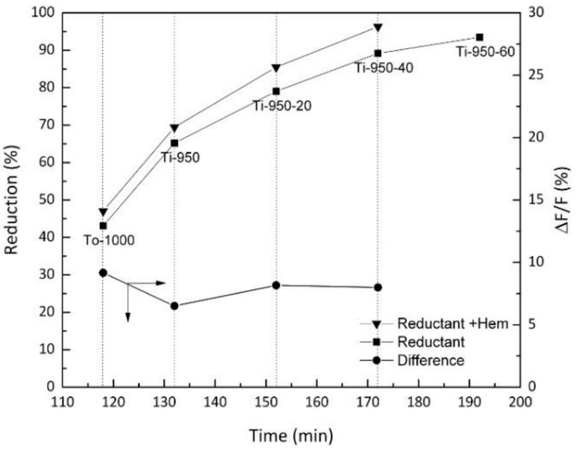
در این رابطه، $\alpha$ و k به‌ترتیب کسر احیاشده و ثابت سرعت است. در این مدل فرض می‌شود احیا در فصل مشترک لایهٔ محصول و هستهٔ واکنش‌نداده رخ می‌دهد و نرخ واکنش در فصل مشترک به مقدار قابل ملاحظه‌ای بالاتر از نرخ نفوذ است. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، این مدل انطباق خوبی با داده‌های تجربی پژوهش حاضر دارد. می‌توان نتیجه گرفت که در مراحل میانی تا پایانی احیا که تقریبا شرایط دمایی یکسانی در نمونه نیز حاکم است، انتقال جرم اجزای گازی با سازوکار نفوذ مولکولی به فصل مشترک FeO-Fe به‌عنوان مرحلهٔ کنترل‌کننده فرایند عمل می‌کند. احمد و همکاران [24] و چادوری و همکاران [11] نیز به نقش کنترل‌کنندهٔ انتقال جرم نفوذی در مراحل پایانی احیای کربوترمی در سیستم مخلوط و کامپوزیتی اکسید آهن/ زغال اشاره کرده‌اند.




شکل ۷ نمودار $(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}})^2$ بر حسب زمان در مراحل میانی تا پایانی فرایند احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت

## تأثیر افزودن هماتیت به مخلوط احیاکننده

برخی بررسی‌ها نشان داده است که حضور مقادیر جزئی آهن فلزی می‌تواند سبب افزایش نرخ گازی‌شدن گرافیت تا ۳۰۰ برابر شود [25]. واکر و همکاران [26] گزارش کرده‌اند که آهن فلزی فقط در حضور مقادیر اندک از FeO می‌تواند به‌عنوان کاتالیزور واکنش گازی‌شدن کربن عمل کند. اکسیداسیون آهن فلزی به مگنتیت و/یا هماتیت خاصیت کاتالیزوری را از بین می‌برد. با وجود این، احیای مجدد هماتیت و مگنتیت در اتمسفر احیاکننده تأثیر کاتالیزوری را دوباره ایجاد می‌کند. تأثیر افزودن هماتیت به مخلوط احیاکننده بر پیشروی احیا در شکل (۸) نشان داده شده است. براساس این شکل در حضور هماتیت، پیشروی احیا تا حدود ۹ درصد افزایش یافته است. این نکته نیز باید ذکر شود که هماتیت افزوده‌شده به مخلوط احیاکننده در مراحل میانی به آهن فلزی احیا و به‌عنوان کاتالیزور واکنش گازی‌شدن کربن نقش ایفا خواهد کرد. افزایش نرخ واکنش گازی‌شدن کربن منجر به افزایش فشار جزئی CO و در نتیجه افزایش نرخ احیا خواهد شد. افزایش نرخ احیا ناشی از افزایش نرخ گازی‌شدن کربن نشان‌دهنده تأثیر واکنش گازی‌شدن کربن به‌عنوان یکی از مراحل کنترل‌کنندهٔ فرایند احیا در کنار انتقال جرم است.

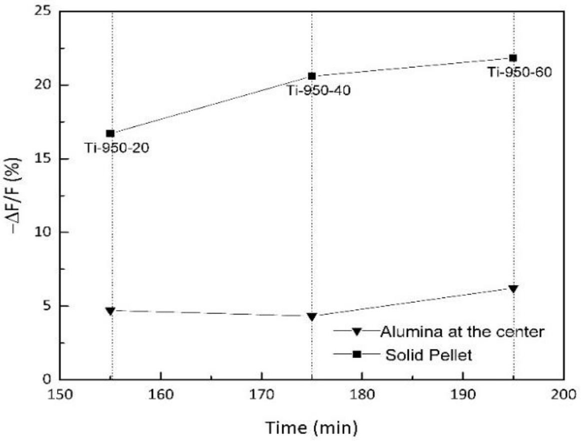



شکل ۸ تأثیر افزودن هماتیت به مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم بر نرخ احیا با گذشت زمان

## نقش قسمت درونی در فرایند احیا

اختلاف میزان پیشروی احیا در حالتی که به‌جای مخلوط درونی نمونهٔ استوانه‌ای، پودر آلومینا قرارداده شده و در حالتی که نمونه به‌صورت توپر ساخته شده با حالت عادی در شکل (۹) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در حالتی که قسمت درونی نمونه، پودر آلومینا قرار دارد، میزان پیشروی احیا تا میزان ٦درصد کمتر از حالت عادی است. به‌نظر می‌رسد این اختلاف عمدتا ناشی از حذف میزان احیای ناشی از مخلوط درونی است، هرچند مقدار آن در مقابل مخلوط احیاکننده بیرونی اندک است. پس از پایان آزمون‌هایی که از پودر آلومینا در قسمت درونی استفاده شده بود، مشاهده

شد بخش قابل توجهی از این پودر به‌علت جریان گازی از روزنه محفظه به بیرون ریخته شده است. این پدیده نشان‌دهنده تأثیر جریان گازی در سازوکار انتقال جرم و گرما در این سیستم است. باتوجه به شکل (۹)، در حالتی که نمونه توپر است، میزان پیشروی احیا تا نزدیک ۲۲ درصد نسبت به حالت عادی کاهش یافته است. به‌نظر می‌رسد علت این موضوع کاهش میزان تخلخل قسمت درونی (جایگزین‌شدن یک بستر پودری روان با نمونهٔ فشردهٔ دارای بایندر) و در نتیجه دشوارشدن نفوذ گازهای حاصل از احیا به‌سمت خروجی محفظه است. این نتایج نشان می‌دهد قسمت درونی نمونهٔ استوانه‌ای در این فرایند اهمیت بسزایی به‌عنوان محل خروجی گازهای حاصل از احیا دارد که لازمه پیشرفت واکنش‌های احیاست و نقش مخلوط احیاکننده موجود در آن در این شرایط نسبتا اندک است.




شکل ۹ اختلاف میزان پیشروی احیا در حالتی که به‌جای مخلوط احیاکنندهٔ درونی پودر آلومینا قرار داده شده (▼) و حالتی که نمونه به‌صورت توپر ساخته شده است (■) نسبت به حالت عادی

## بررسی سطح مقطع نمونه‌ها

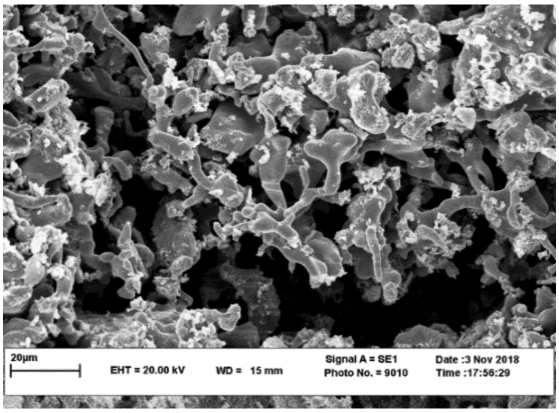
مقطع عرضی نمونه‌های $T_o$-1000 تا $T_i$-950-60 در شکل (۱۰) نشان داده شده است. در نمونهٔ $T_o$-900 به‌علت پایین‌تربودن دما نسبت به دمای واکنش گازی‌شدن کربن، آهن فلزی تشکیل نشده است. در نتیجه استحکام این نمونه برای برش‌دادن و آماده‌سازی مقطع کافی نبود. پیشروی احیا به‌صورت توالی شیمیایی در شکل (۱۰) مشهود است که علت آن نرخ پایین‌تر انتقال جرم نسبت به نرخ واکنش‌های احیاست [27]. همان‌طور که قبلا نیز اشاره شد، انتقال جرم گاز احیاکننده (CO) به فصل مشترک FeO-Fe، کنترل‌کننده این فرایند در مراحل میانی تا پایانی است. در همهٔ نمونه‌ها ($T_o$-1000 تا $T_i$-950-60)، لایهٔ آهن فلزی در منطقه بیرونی نمونه مشهود است. ضخامت لایهٔ آهن فلزی از نمونهٔ $T_o$-1000 تا نمونهٔ $T_i$-950-60 رو به افزایش است. در شرایطی که دمای مخلوط احیاکننده درونی به بیش از دمای واکنش گازی‌شدن کربن افزایش یافته باشد، لایهٔ آهن فلزی در منطقهٔ داخلی نمونه نیز تشکیل شده است ($T_i$-950 تا $T_i$-950-60). با وجود این ضخامت این لایه بسیار کم است. رشد لایهٔ آهن فلزی از سطح داخلی گندله استوانه‌ای بسیار کمتر از رشد آن از سطح بیرونی است. دمای کمتر مخلوط احیاکننده درونی سبب محدودشدن پیشروی احیا از سطح داخلی می‌شود. از طرف دیگر وجود جریان گازی به‌سمت مرکز محفظه (در جهت شیب دمایی) با جریان گازی از قسمت داخلی به‌سمت نمونه ممانعت خواهد کرد. این عوامل سبب پیشروی بسیار کند احیا از سطح داخلی نمونه می‌شود.

$T_o$-1000 $T_i$-950 $T_i$-950-20 $T_i$-950-40 $T_i$-950-60

شکل ۱۰ مقطع عرضی نمونه‌های $T_o$-1000 تا $T_i$-950-60 احیاشده با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم

## بررسی مورفولوژی آهن فلزی

تصاویر میکروسکوپ SEM از لایۀ آهن فلزی بیرونی نمونۀ $T_i$-950-60 در شکل (۱۱) نشان داده شده است. این شکل نشان‌دهنده تشکیل ساختار رشته‌های زینتر شدۀ آهن فلزی در لایۀ بیرونی است. سیتن و همکاران [28] بیان کرده‌اند که تغییر پتانسیل احیایی مخلوط گازی و حضور CaO سبب تشکیل آهن فلزی به‌صورت رشته‌ای می‌شود.




شکل ۱۱ تصویر الکترون ثانویه از لایۀ آهن فلزی بیرونی نشان‌دهندۀ رشته‌های زینترشدۀ آهن فلزی

## نتیجه‌گیری

در این تحقیق، سازوکار احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم بررسی شده و نتایج زیر به‌دست آمده است:

۱. مراحل اولیه تا میانی فرایند احیا (تا ۶۳درصد) عمدتا تحت‌تأثیر انتقال حرارت داخل محفظه است.
۲. بر اساس نتایج آنالیز XRD، احیای وستیت به آهن فلزی تا قبل از شروع واکنش گازی‌شدن کربن در مخلوط احیاکننده انجام نمی‌شود.
۳. بر اساس نتایج آزمون‌های احیا و بررسی مدل سینتیکی، انتقال جرم گاز احیاکننده به فصل مشترک FeO-Fe به‌همراه واکنش گازی‌شدن کربن کنترل‌کننده فرایند احیا در مراحل میانی تا پایانی (۶۳درصد تا ۹۳درصد) است.
٤. بر اساس نتایج آزمون‌های احیا، مخلوط قرارگرفته در قسمت داخلی نمونه استوانه‌ای در این فرایند تأثیر کمی در پیشروی احیا داشته است (حداکثر ٦درصد) و نقش اصلی قسمت درونی، تسهیل کردن خروج گازهای حاصل از احیاست.
۵. مشاهدات آزمایشگاهی نشان‌دهنده رشد فصل مشترک FeO-Fe به‌صورت توالی شیمیایی بوده که دلیل دیگری بر نقش کنترل‌کننده انتقال جرم در این سیستم است.

## مراجع


1. Ghosh, A., "Kinetics of reduction of iron oxide in mixtures of oxide and carbon: a critical appraisal", *Transactions of the Indian Institute of Metals,* Vol. 66, pp. 71-77, (2013).
2. Sah, R. and Dutta, S. K., "Kinetic studies of iron ore–coal composite pellet reduction by TG–DTA," *Transactions of the Indian Institute of Metals,* Vol. 64, NO. 6, pp. 583-591, (2011).
3. Khattoi, S. C. and Roy, G. G., "Reduction efficiency of iron ore–coal composite pellets in tunnel kiln for sponge iron production," *Transactions of the Indian Institute of Metals,* Vol. 68, NO. 5, pp. 683-692, (2015).
4. Havemann, H. A., "Direct Iron Ore Reduction for Asia," pp. 260-272, (1959).
5. Eriksson, K. and Larsson, M., "Energy survey of the sponge iron process," Department of Chemical Engineering, Lund Institute of Technology, Lund, Sweden, (2005).
6. Dutta, S. K., "Kinetics and Mechanism of Iron Ore-Coal Composite Pellets Reduction," *Transactions of the Indian Institute of Metals,*Vol. 58, NO. 5, pp. 801-808, (2005).

7. Mishra, S. and Roy, G.G., "Effect of amount of carbon on the reduction efficiency of iron ore-coal composite pellets in multi-layer bed rotary hearth furnace (RHF)," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 47B, pp. 2347-2356, (2016).
8. Sun, K. and Lu, W.-K., "Mathematical modeling of the kinetics of carbothermic reduction of iron oxides in ore-coal composite pellets," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 40B, pp. 91-103, (2009).
9. Fortini, O.M., and Fruehan, R.J., "Rate of reduction of ore-carbon composites:part II. modeling of reduction in extended composites," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 36B, pp. 709-717, (2005).
10. Sun, S. and Lu, W.-K., "A theoritical investigation of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in an ore/coal composite," *ISIJ International,* Vol. 39, NO. 2, pp. 123-129, (1999).
11. Chowdhury, G.M., Murmu, C.S., Roy, S.K. and Roy, G.G., "Some studies to establish the reaction mechanism for the reduction of iron ore-graphite composite pellets in a packed bed reactor," *Steel Research International,* Vol. 81, NO. 11, pp. 925-931, (2011).
12. Mookherjee, S., Ray, H.S. and Mukherjee, A., "Thermogravimetric studies on the reduction of hematite ore fines by a surrounding layer of coal or char fines. part 1. isothermal kinetic studies," *Thermochimica Acta,* Vol. 95, pp. 235-246, (1985).
13. Mookherjee, S., Ray, H.S. and Mukherjee, A., "Thermogravimetric studies on the reduction of hematite ore fines by a surrounding layer of coal or char fines. part 2. non-isothermal kinetic studies," *Thermochimica Acta,* Vol. 95, pp. 247-256, (1985).

۱٤. مختاری، م.،"مطالعه متغیرهای موثر بر فرایند Hoganas در تولید آهن اسفنجی به روش احیا مستقیم توسط زغال"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۹۲).

۱۵. شکیبا، ع.، زارع، م.، همتی، م .ح.، وحدتی خاکی، ج .و ضابط، ا "بررسی تأثیر افزودن کاتالیست های فلزی بر روند احیای اکسیدآهن هماتیتی توسط زغال سنگ کک نشو به روش لایه ای"، ششمین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران، (۱۳۹۱).

16. Fruehan, R.J., "The rate of reduction of iron oxides by carbon," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 8, NO. 1, pp. 279-286, (1977).
17. Rao, Y., "The kinetics of reduction of hematite by carbon," *Metallurgical Transactions,* Vol. 2, NO. 5, p. 1439–1447, (1971).
18. Casal, M., Díez, M., Alvarez, R. and Barriocanal, C., "Primary tar of different coking coal ranks," *International Journal of Coal Geology,* Vol. 76, NO. 3, pp. 237-242, (2008).
19. Liu, G.S., Strezov, V., Lucas, J.A. and Wibberley, L.J., "Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal," *Thermochimica Acta,* Vol. 410, pp. 133-140, (2004).
20. Sohn, I. and Fruehan, R.J., "The reduction of iron oxides by volatiles in a rotary hearth furnace process: part I. the role and kinetics of volatile reduction," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 36B, pp. 605-612, (2005).
21. Plaul, F.J., Böhm, C. and Schenk, J.L., "Fluidized-bed technology for the production of iron products for steelmaking," *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 108, pp. 121-128,

(2009).

22. Rao, T., "Kinetics of Calcium Carbonate Decomposition," *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 19, pp. 373-377, (1996).
23. Khawam, A. and Flanagan, D.R., "Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals," The *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, NO. 35, p. 17315–17328, (2006).
24. hmed, H.M., Viswanathan, N.N. and Björkman B., "Isothermal reduction kinetics of self-reducing mixtures," *Ironmak. Steelmak*, pp. 1-10, (2016).
25. Lewis, J., Thermal Gas Reactions of Graphite, Ch. 4, Modern Aspects of Graphite Technology, Academic Press, London, (1970).
26. Walker, P.L., Shelef, Jr.M. and Anderson, R.A., "Catalysis of Carbon Gasification" Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker Inc., New York, (1968).
27. Ghosh, A. and Ghosh, S., A Textbook of Metallurgical Kinetics, PHI Learning, 2014.
28. Seaton, C.E., James, S., Foster and Velasco, J., "Structural changes occurring during reduction of hematite and magnetite pellets containing coal char," *Transaction of the Iron and Steel Institue of Japan*, Vol. 23, pp. 497-503, (1983).

# سنتز و تعیین مشخصهٔ نانوذرات مغناطیسی مس فریت و کاربرد آن‌ها برای حذف رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از محیط آبی*

**مقاله پژوهشی**

وحید مجاور[۱]   علی احمدپور[۲]   طاهره روحانی بسطامی[۳]   وحید محمودی[۴]

## چکیده

*در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی مس فریت ($CuFe_2O_4$) با ساختار کریستالی اسپینل فریت (Spinel ferrite) به‌روش حلال گرمایی در محیط اتیلن گلیکول تهیه و برای حذف رنگ قرمز واکنشی (RR141) از محیط آبی به کمک فرایند جذب سطحی به کارگرفته شدند. مطالعه رفتار جذب سطحی RR141 در شرایط مختلف و با تغییر پارامترهای عملیاتی مانند pH محلول، مقدار نانوجاذب، زمان جذب، دمای محلول و غلظت اولیه آلاینده آلی انجام شد. ایزوترم‌های جذب سطحی در محدودهٔ ppm ۱۰–۵۰ به‌دست آمدند و نتایج نشان دادند داده‌ها با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارند. مطالعهٔ سینتیک جذب نشان داد که سینتیک جذب RR141 روی سطح نانوذرات مس فریت از مدل هو تبعیت می‌کند.*

**واژه‌های کلیدی** نانوذرات مس فریت، خواص مغناطیسی، رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱، فرایند حلال گرمایی، ایزوترم لانگمویر.

## Synthesis and Characterization of $CuFe_2O_4$ Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Reactive Red 141 from Aqueous Solution

V. Mojaver   A. Ahmadpour   T. Rohani Bastami   V. Mahmoodi

**Abstract**
*In this research, spinel ferrite (CuFe2O4) magnetic nanoparticles were synthesized by the solvothermal approach in the polyol media and used for the adsorptive removal of Reactive Red 141 (RR 141) as a model of organic dye. Batch adsorption studies were carried out for various pH values, nanoadsorbent loadings, contact times, temperatures, and initial concentrations of the organic pollutant. The adsorption isotherms were in the range of 10–50 ppm and the results fitted well with Langmuir isotherm. The sorption kinetic studies well-defined to Ho's pseudo-second order model. This research suggests an effective low cost CuFe2O4 nanoadsorbent with a reasonably high efficiency for the removal of RR141 compound, which allows convenient recovery from aqueous media using a weak external magnetic field.*

**Key Words** $CuFe_2O_4$ nanoparticles, Magnetic properties, Reactive Red 141 dye, Solvothermal process, Langmuir isotherm.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۹/۷ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۱۱/۱۳ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی،، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد ، ایران.

(۲) استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

(۳) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

**Email**: t.rohani@qiet.ac.ir

(٤) استادیار، مجتمع عالی گناباد.

**DOI**: 10.22067/jmme.2021.58831.0

## مقدمه

یکی از نگرانی‌های اصلی زیست‌محیطی، آلودگی منابع آبی ناشی از نفوذ مواد سمی به آب‌های سطحی و زیرزمینی است که منجر به کاهش کیفیت آب آشامیدنی می‌شود [1]. فعالیت واحدهای صنایع نساجی حجم زیادی از پساب شامل آلودگی‌های متنوع مانند رنگ‌ها، مواد فعال سطحی و... را وارد محیط زیست می‌کند [1]. استفادهٔ گسترده از رنگ‌های آلی منجر به ایجاد آلودگی عمده در آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است. رنگ‌های واکنشی ترکیبات سمی هستند که باعث بروز بسیاری از مشکلات مانند حساسیت، سوزش، آماس پوست، جهش ژنتیکی و حتی سرطان در انسان می‌شوند [2-4]. بنابراین تصفیه آلودگی‌های رنگی در پساب قبل از تخلیهٔ آن به محیط زیست از اهمیت زیادی برخوردار است. به‌طورکلی، رنگ‌های واکنشی شامل عامل‌های رنگی آزو (−N=N−) یا فتالوسیانین (شامل مس، نیکل و دیگر فلزات) و حلقه‌های آروماتیک هستند که برای موجودات زنده سمی و جهش‌زا هستند. در بین رنگ‌های آزو، گزارش‌های کمی از حذف رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از محیط‌های آبی وجود دارد [5-7]. هرچند ممکن است رنگ‌های واکنشی آزو در شرایط بی‌هوازی تجزیه شوند و محصولات سرطان‌زایی مانند آمین‌های چندحلقه‌ای ایجاد کنند. به این دلیل، برای حذف ترکیبات رنگی روش‌های متفاوتی شامل روش‌های فیزیکی [8]، شیمیایی [9]، بیولوژیکی [10-12] و فوتوکاتالیزوری [13, 14] توسعه یافته‌اند. در بین روش‌های تصفیه پساب، جذب سطحی به‌عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها در حذف ترکیبات رنگی مطرح شده است. در سال‌های اخیر، استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمتی مانند خاکستر [18]، زباله‌های صنعتی [19]، زغال سنگ [20]، خاک اره [21]، پوست درخت اوکالیپتوس [22]، تفاله نیشکر [23]، کیتوسان [24] و هیدروتالسیت [25] در حذف ترکیبات رنگی گسترش یافته است. امروزه نانوساختارهای فریت به‌دلیل دارابودن خاصیت سوپر پارامغناطیس، نسبت سطح به حجم بالا و اندازهٔ نانو برای اهداف متفاوتی مانند تصفیه آب استفاده شده‌اند. هرچند به‌دلیل اندازهٔ بسیار کوچک و قابلیت پراکندگی زیاد در محیط آبی، پس از فرایند جذب سطحی، جداکردن نانوذرات استفاده‌شده از فاز محلول به کمک روش‌های معمول مانند سانتریفیوژ و فیلتراسیون مشکل است. جداسازی مغناطیسی یکی از فناوری‌های تصفیه پساب است که می‌تواند منجر به جداسازی جاذب از محیط آبی با استفاده از یک جداکننده مغناطیسی شود [26-29]. مس فریت با فرمول شیمیایی CuFe2O4 دارای یک ساختار کریستالی اسپینل فریت است که در آن، محل‌های هشت‌وجهی با یون‌های +Cu2 اشغال‌شده و یون‌های +Fe3 بین محل‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی به‌طور یکسان توزیع شده‌اند [30-31].

در این پژوهش، نانوساختار مس فریت با استفاده از روش حلال گرمایی در محیط اتیلن گلیکول سنتز شده است. سپس از این نانوساختار برای حذف مولکول رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از محیط آبی استفاده شده است. به‌علاوه، اثر پارامترهای عملیاتی متفاوتی مانند pH محلول، دمای محلول، میزان جاذب، زمان فرایند و غلظت اولیهٔ رنگ در محلول روی فرایند جذب سطحی بررسی شده است. درنهایت، نتایج این تحقیق نشان داد که نانوذرات $CuFe_2O_4$ تهیه‌شده به‌روش سادهٔ حلال گرمایی در محیط اتیلن گلیکول جاذب‌های مؤثری برای حذف ترکیب RR141 از محیط آبی است و به کمک اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی (استفاده از آهن‌ربا) امکان بازیابی و استفاده مجدد از آن‌ها وجود دارد.

## مواد و روش‌ها

همهٔ مواد شیمیایی دارای خلوص آزمایشگاهی‌اند و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. کلرید آهن (III) آبدار $FeCl_3.6H_2O$، استات سدیم $CH_3COONa$، اتیلن گلیکول و کلرید مس آبدار $CuCl_2.2H_2O$ از مرک تهیه و برای سنتز نانوذرات به‌کار گرفته شدند. رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از Hina Shan Hay تهیه و به‌عنوان آلاینده آلی استفاده شد. اطلاعات مربوط به مولکول رنگ RR141 در جدول (۱) آورده شده‌اند.

در تمام مراحل پژوهش، از آب دیونیزه با مقاومت ویژۀ ۱۸/۲ $m\Omega.cm^{-1}$ استفاده شد.

جدول ۱ خصوصیات شیمیایی رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱

| نام | $\lambda_{max}$ | $pK_a$ | فرمول شیمیایی |
|---|---|---|---|
| RR141 | ۵٤۰nm | <۱/۰* | $C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$ |

* pKa گروه های سدیم سولفونات مولکول های رنگ خیلی پایین است (کمتر از ۱). در نتیجه، انتظار می رود RR141 در pH بالاتر از ۱ به فرم آنیونی باشد (با گروه های $-SO_3^-$) [32].

نانوکریستال‌های مس فریت ($CuFe_2O_4$) به‌روش فرایند حلال گرمایی در محیط اتیلن گلیکول به‌دست آمدند. به‌طور خلاصه، ۵ میلی‌مول از کلرید آهن آبدار و ۲/۵میلی‌مول از کلرید مس آبدار در ٤۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول حل شدند. سپس تحت هم‌زدن شدید، ۳/٦ گرم استات سدیم به محلول قبلی اضافه شد و هم‌زدن به‌مدت ۳۰دقیقه ادامه یافت. دوغاب حاصل در یک اتوکلاو تفلون ریخته شد و به‌مدت ۱۲ساعت در دمای ۱۸۰ $^oC$ نگاه داشته شد. پس از خنک‌شدن در دمای اتاق، رسوب سیاه‌رنگ حاصل (نانوذرات مس فریت) به‌صورت مغناطیسی جمع‌آوری و چندین‌بار با آب دیونیزه شست‌وشو داده شد. رسوب به‌دست‌آمده به‌مدت ۱۲ساعت در دمای ٦۰ $^oC$ خشک شد.

برای ارزیابی ساختار کریستالی نانوذرات مس فریت، آنالیز پراش اشعۀ ایکس (XRD) به کمک یک پراش‌سنج اشعۀ ایکس (XRD, D8-Advanced bruker) در دمای اتاق با استفاده از تابش Cu Kα ($\lambda$=۰/۱۵٤۰٦ nm) انجام شد. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با استفاده از یک طیف‌سنج FTIR مدل Thermo Nicolet در محدودۀ $cm^{-1}$ ٤۰۰-۳۹۰۰ به‌دست آمد. مورفولوژی و ساختار نانوذرات مس فریت به کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, LEO 912 AB) آنالیز شدند. خصوصیات مغناطیسی (منحنی M-H) نانوذرات مس فریت به کمک یک مغناطیس‌سنج نمونۀ مرتعش (VSM, PPMS-9T) در دمای ۳۰۰ K تعیین شدند. طیف مرئی/فرابنفش (UV/Vis) نمونه‌ها و غلظت مولکول رنگ قرمز واکنشی ۱٤۱ به کمک یک طیف نورسنج UV/Vis (Analytic Jena, SPEKOL 1300) به‌دست آمدند و غلظت RR141 در نمونه‌ها به کمک قانون بیر-لامبرت و منحنی کالیبراسیون در $\lambda$=۵٤۰ nm تعیین شد.

## جذب سطحی در فاز مایع

مطالعۀ سنتیکی جذب سطحی رنگ قرمز واکنشی ۱٤۱ در یک سیستم ناپیوسته در دمای ۳۰ $^oC$ و pH اولیۀ ۵ انجام شد. در این آزمایش‌ها، مقدار مشخصی از جاذب (مس فریت) درون یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول آبی RR141 در غلظت‌های متفاوت و مشخص ریخته شد. ایزوترم‌های جذب سطحی برای ۰/۰۲۵ گرم از مس فریت در غلظت‌های اولیۀ متفاوت از رنگ به‌دست آمدند (۱۰-۵۰ ppm). جذب آلاینده بر واحد گرم جاذب ($q_e$) به کمک معادلۀ زیر به‌دست آمد [33]:

$$q_e = \frac{V\left(C_0 - C_e\right)}{M} \qquad (۱)$$

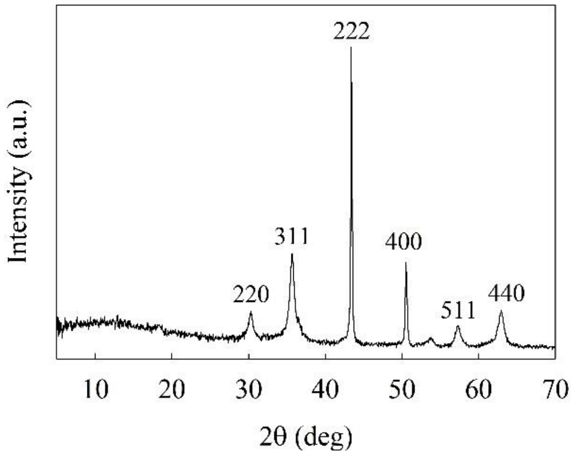
که در آن، V حجم محلول، $C_0$ غلظت اولیه جذب‌شونده در محلول، $C_e$ غلظت جذب‌شونده در فاز حالت تعادل و M جرم جاذب است.

## نتایج و بحث

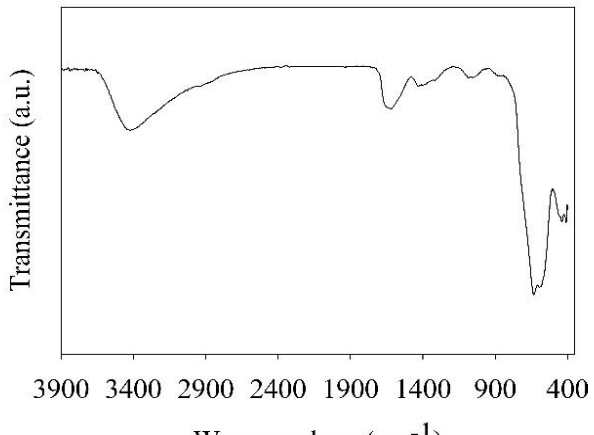
### تعیین مشخصۀ نانوذرات مس فریت

الگوی پراش اشعۀ ایکس نانوذرات $CuFe_2O_4$ در شکل (۱) نشان داده شده است. پیک‌های XRD نشان‌دهنده فاز مکعبی مس فریت ( ICDD-01-077-0010, space group Fd-3m, a=b=c=8.37 Å) هستند. پیک‌های پراش مربوط به مس فریت در مقادیر 2θ برابر با ۱۸/۳٤٤°، ۳۰/۱۷٦°، ۳۵/۵٤°، ٤۳/۲۰°، ۵۳/۵۹°، ۵۷/۱۳°، ٦۲/۷٤°، ۷٤/۲٤° و ۷۹/۲۲° به‌ترتیب متناظر با صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (٤۰۰)، (٤۲۲)، (۵۱۱)، (٤٤۰)، (۵۳۳) و (٤٤٤) بودند [34]. شکل (۲) طیف FTIR نانوذرات مس فریت را نشان

می‌دهد. باندهای جذب در طول موج در حدود $400\ cm^{-1}$ را می‌توان به ارتعاشات کششی کمپلکس‌های هشت‌وجهی $(Fe^{3+}–O^{2-})$ نسبت داد [35]. باندهای دیگر با شدت بالا که در ٦٣٢ و $857\ cm^{-1}$ مشاهده شدند، مربوط به حرکت کششی کمپلکس‌های چهاروجهی $(Cu^{2+}–O^{2-})$ هستند [34-35].



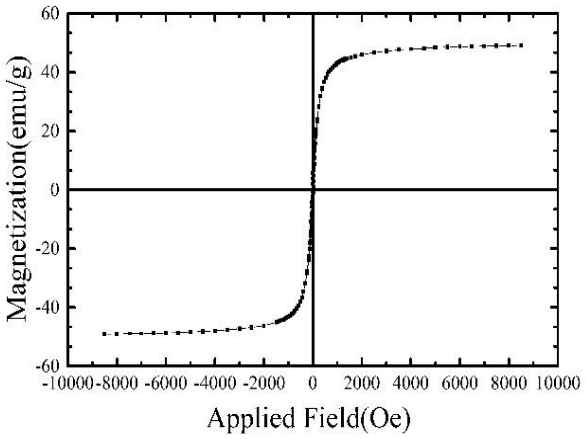

شکل ١ الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوذرات $CuFe_2O_4$




شکل ٢ طیف FTIR نانوذرات مس فریت

پیک‌های مشاهده‌شده متناظر با باندهای واقع در ٦٠٠ و $400\ cm^{-1}$ با الگوی FTIR مس فریت تطابق دارند. به‌علاوه، پیک‌های مشاهده‌شده در حدود ١٦١٨ و $3418\ cm^{-1}$ ناشی از حالت‌های کششی وخمشی مولکول‌های آب جذب‌شده روی سطح مس فریت هستند [36].

خصوصیات مغناطیسی نانوذرات مس فریت به کمک اندازه‌گیری حلقهٔ پسماند مغناطیسی آنالیز شدند. مقادیر میدان واگردانی $(H_C)$، مغناطیس اشباع $(M_S)$ و مغناطیس باقی‌مانده $(M_r)$ به‌ترتیب برابر با ١٨ $O_e$، ٤٩/١٦ و ٣/٥emu/g تعیین شدند.

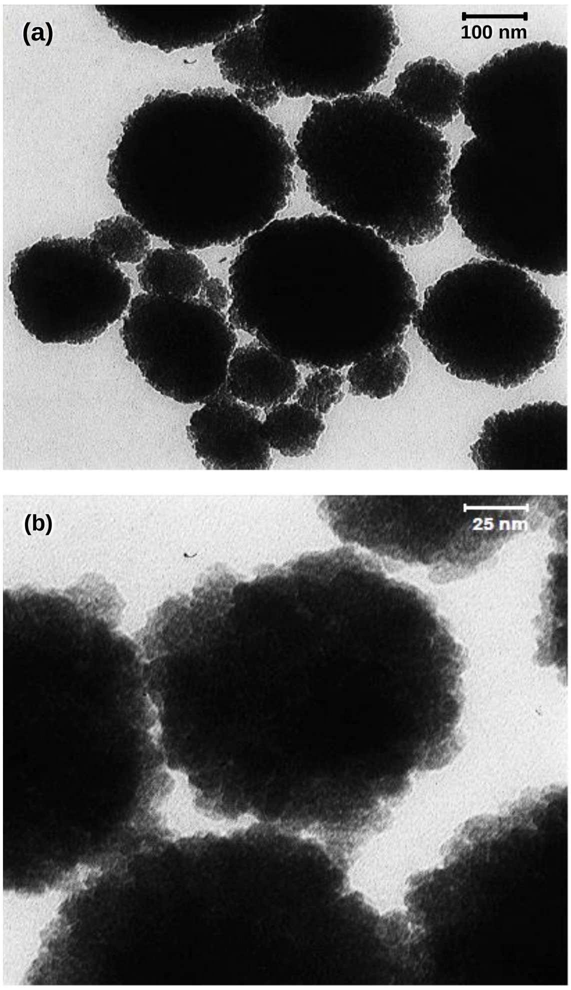



شکل ٣ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات مس فریتپ

در شکل (٣) واضح است که نانوذرات مس فریت رفتار سوپرپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهند که این امر دلیلی بر امکان جداسازی آسان آن‌ها از محیط فرایند به کمک اعمال میدان مغناطیسی خارجی است.

همان‌طور که در شکل (٤) نشان داده شده است، مورفولوژی و ساختار نانوذرات مس فریت به کمک آنالیز TEM ارزیابی شدند.

نشان داده شد که اندازه نانوذرات مس فریت در محیط واکنش از ٥٠ تا ٢٠٠ نانومتر متغیر است. همچنین تصاویر TEM با بزرگ‌نمایی زیاد نشان‌دهنده مورفولوژی کروی نانوذرات مس فریت بودند.

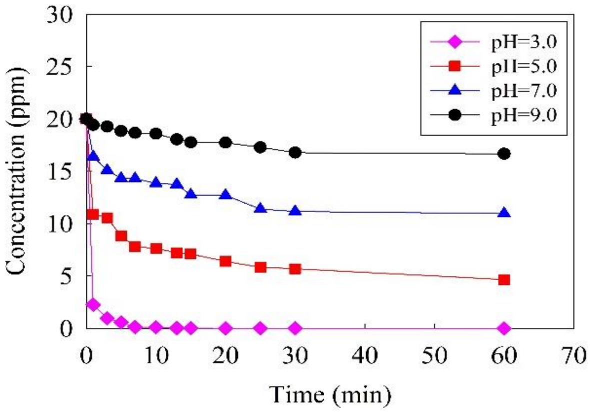



شکل ٤ تصاویر TEM نانوذرات $CuFe_2O_4$ (a) بزرگ نمایی پایین و (b) بزرگ نمایی بالا

## مطالعات جذب سطحی

### اثر pH اولیه

اثر مقدار pH اولیهٔ محلول رنگ روی رفتار جذب سطحی RR141 با نانوذرات مس فریت بررسی شد. تحقیقات نشان داده است که pH محلول یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار روی ظرفیت جذب رنگ‌های آلی است [37]. برای اندازه‌گیری اثر pH روی جذب RR141 در مدت ٦٠ دقیقه، چندین آزمایش در دمای ۳۰°C در محدوده pH ۳ تا ۹ با استفاده از g ۰/۰۵ مس فریت با ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول جذب‌شونده (غلظت ۲۰ppm) انجام شد. همان‌طور که قبلا اشاره شد، انتظار می‌رود در مقادیر pH بالاتر از ۱/۰، RR141 به فرم آنیونی باشد. از این رو، در مقادیر pH در محدودهٔ ۳ تا ۹، مولکول‌های RR141 به آنیون‌های RR141 یونیزه تبدیل می‌شوند. هنگامی که pH محلول پایین‌تر از pH نقطهٔ بار صفر($pH_{pzc}$) مس فریت باشد، سطح ذره دارای بار مثبت بوده و هنگامی که pH بالاتر از $pH_{pzc}$ مس فریت باشد، سطح ذره در محلول بار منفی خواهد داشت [37]. در تحقیقات قبلی نشان داده شده است که مقدار $pH_{pzc}$ برای نانوذره مس فریت برابر با ٥/٤ است [37]. همان‌طور که در شکل (٥) نشان داده شده است، حذف کامل RR141 از محیط اسیدی (pH=۳) فقط پس از ۱۰ دقیقه مشاهده شد. در این شرایط سطح مس فریت دارای بار مثبت است و مولکول RR141 به فرم آنیونی خود خواهد بود. بنابراین، نیروی جاذبهٔ الکترواستاتیکی بین RR141 و سطح مس فریت به افزایش بازده جذب سطحی و حذف کامل در شرایط اسیدی منجر می‌شود. اما در شرایط قلیایی ($pH>pH_{pzc}$)، نیروی دافعه میان گروه‌های سولفونیک RR141 و سطح مس فریت با بار منفی به دافعهٔ الکترواستاتیک و کاهش بازده جذب سطحی منجر می‌شود.

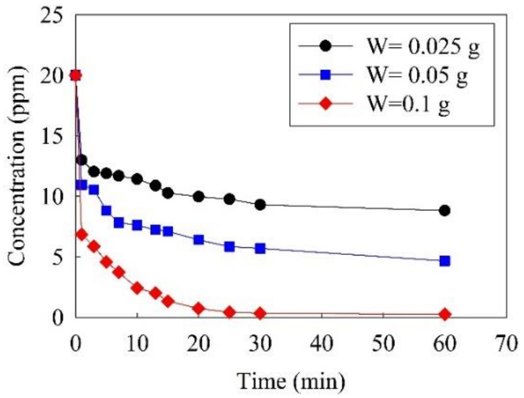



شکل ٥ اثر pH اولیه محلول برروی جذب سطحی RR141 توسط سطح نانوذرات مس فریت

### اثر زمان تماس و مقدار جاذب

شکل (٦) نشان‌دهنده اثر زمان فرایند روی بازده حذف RR141 برای سه مقدار جاذب مس فریت (۰/۰۲٥، ۰/۰٥ و g ۱/۰) در بازهٔ زمانی ۱ تا ٦۰ دقیقه با استفاده از ۲۰۰میلی‌لیتر محلول رنگ (۲۰ ppm) در pH طبیعی محلول رنگ (pH محلول رنگ بدون اضافه‌کردن اسید یا باز، pH=٥/۰) و دمای

اتاق ($T=۳۰\ ^oC$) است. همان‌طور که در شکل (٦) نشان داده شده است، پس از ۲۰ دقیقه، مقادیر بازده حذف رنگ برابر با ۵۰/۱۹، ٦۸ و ۹٦/۳۵ درصد به‌ترتیب برای مقادیر ۰/۰۲۵، ۰/۰۵ و ۰/۱ g از نانوذرات مس فریت به‌دست آمد.



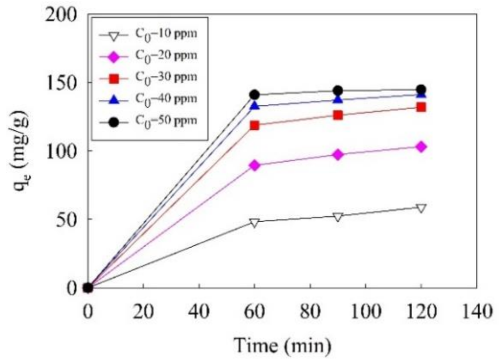

شکل ٦ اثر زمان تماس و مقدار جاذب برروی حذف مولکول RR141 با استفاده از نانوجاذب مس فریت

نتایج نشان دادند که سرعت جذب سطحی RR141 روی مس فریت در لحظات اولیهٔ فرایند جذب بسیار سریع است. رشد سریع بازده حذف در مراحل اولیهٔ جذب نشان می‌دهد که تعداد زیادی از محل‌های جذب سطحی روی سطح جاذب وجود دارند که با گذشت زمان به‌سرعت با مولکول‌های RR141 اشغال می‌شوند.

## اثر غلظت اولیهٔ محلول رنگ

شکل (۷) نشان‌دهنده ظرفیت جذب تعادلی RR141 در غلظت‌های اولیهٔ متفاوت محلول رنگ (۱۰–۵۰ ppm) در زمان ۱۲۰ دقیقه با استفاده از ۰/۰۲۵ g از جاذب در pH خنثی محلول رنگ و دمای اتاق است.

نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت اولیهٔ محلول رنگ، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. بیشترین ظرفیت جذب سطحی مشاهده‌شده در حدود mg RR141/g $CuFe_2O_4$ ۱٤٤/۸ بود. این امر می‌تواند ناشی از وجود تعداد زیاد نقاط فعال سطحی روی سطح جاذب مس فریت و افزایش تعداد مولکول‌های رنگ با افزایش غلظت باشد. به‌عبارت دیگر، با افزایش غلظت محلول رنگ تا ۵۰ ppm، به‌دلیل افزایش تعداد مولکول‌های رنگ در محلول، احتمال اشغال نقاط فعال سطحی با مولکول‌های رنگ بالاتر رفته و بازده جذب سطحی افزایش می‌یابد.




شکل ۷ اثر غلظت اولیه محلول رنگ برروی ظرفیت جذب تعادلی RR141 برروی سطح نانوذرات $CuFe_2O_4$

## مدل ایزوترم جذب سطحی

ایزوترم جذب سطحی مطالعهٔ غلظت بین مقادیر مولکول جذب‌شده روی سطح جاذب و دماست. در این مطالعه، مدل‌های شناخته‌شده ایزوترم جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی جذب سطحی RR141 روی نانوجاذب مس فریت استفاده شدند. شکل خطی ایزوترم لانگمویر از معادلهٔ زیر به‌دست آمد [33]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{۱}{q_m K_L} + \left(\frac{۱}{q_m} C_e\right) \qquad (۲)$$

که در آن، $C_e$ (mg/L) غلظت تعادلی جذب‌شونده، $q_e$ (mg/g) مقدار جذب به‌ازای واحد جرم جاذب و $q_m$ (mg/g) و KL (L/mg) ثابت‌های لانگمویر هستند. فرم خطی ایزوترم فروندلیچ به‌شکل زیر است [33]:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (۳)$$

جدول ۲ پارامترهای ایزوترم مدل لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی RR141 برروی نانوذرات $CuFe_2O_4$

| لانگمویر | | | فروندلیچ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $q_m$(mg/g) | $K_L$(L/mg) | $R^2$ | $K_F$(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$ | n | $R^2$ |
| ۱۶۶/۶۶۷ | ۰/۲۲۳ | ۰/۹۹۸ | ٤٥/٥٥١ | ۲/۷۳۵ | ۰/۹۲۲ |

که در آن، $K_f$ یک شـــاخص ظرفیت جذب بوده و $\frac{۱}{n}$ شـــدت جذب ســـطحی اســـت. مقادیر n>۱/۰ نشـــان‌دهنده شرایط مطلوب جذب سطحی هستند [33]. داده‌های مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در جدول (۲) آورده شده‌اند.

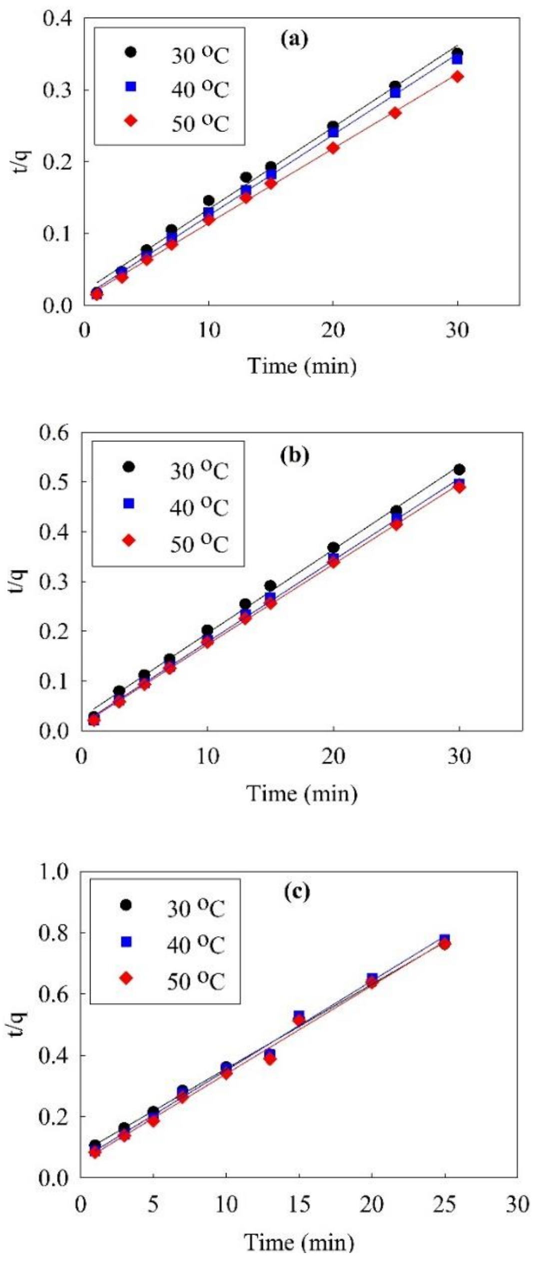
## مدل سینتیکی جذب سطحی

آزمایش‌های مطالعهٔ سینتیکی با ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ با غلظت ۲۰ ppm در pH خنثای محلول (pH=۵) برای سه مقدار متفاوت از جاذب (۰/۰۲۵، ۰/۰۵ و ۰/۱ g) در سه دمای ۳۰، ٤۰ و ٥۰ °C انجام شدند. برای آنالیز سینتیک جذب، داده‌های تجربی با مدل شبه درجهٔ اول لاگرگرن و مدل شبه درجهٔ دوم هو [33] مقایسه شدند. نتایج نشان دادند که سینتیک جذب سطحی RR141 روی نانوذرات مس فریت از سینتیک شبه درجهٔ دوم هو که تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی از خود نشان داد، تبعیت می‌کند. این نشان می‌دهد که نرخ جذب سطحی تحت‌تأثیر دو عامل غلظت رنگ و محل‌های جذب سطحی روی نانوذرات است [39]. معادلهٔ مربوط به مدل هو به‌شکل زیر بیان می‌شود [33]:

$$\frac{t}{q_t}=\frac{۱}{k_۲ q_e^۲}+\frac{t}{q_e} \quad (۵)$$

که در آن، $k_2$ ثابت سرعت جذب است. شیب و عرض از مبدأ نمودار $\frac{t}{q_t}$ برحسب t (شکل ۸) برای تعیین ثابت درجهٔ دوم سرعت جذب سطحی به کار گرفته شد.

مقادیر $k_2$ ، ضرایب همبستگی ($R^2$) و داده‌های تجربی و پیش‌بینی‌شده $q_e$ در جدول (۳) آورده شده‌اند.




شکل ۸: نمودارهای بررسی سینتیک جذب سطحی در سه دمای ۳۰، ٤۰ و ٥۰ °C برای سه مقدار متفاوت از جاذب: (a) ۰/۰۲۵، (b) ۰/۰۵ و (c) ۰/۱ گرم

جدول ۳ پارامترهای سینتیکی مدل شبه درجه دوم هو برای جذب سطحی مولکول RR141 برروی نانوذرات $CuFe_2O_4$

| $k_2$ (g/(mg.min)) | $R^2$ | $q_e$ (mg/g) | | مقدار جاذب (g) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | تجربی | پیش بینی شده | | |
| ۰/۰۰٦ | ۰/۹۹۷ | ۸۹/٤٤ | ۸۷/۷۲ | ۰/۰۲۵ | T=۳۰ °C |
| ۰/۰۰۷ | ۰/۹۹۸ | ٦۱/۳٦ | ٦۲/۸۹۳ | ۰/۰۵ | |
| ۰/۰۲ | ۰/۹۹۹ | ۳۹/۵ | ٤۰/٤۸٦ | ۰/۱ | |
| ۰/۰۱ | ۰/۹۹۸ | ۹۵/۹۲ | ۸۹/۲۸٦ | ۰/۰۲۵ | T=٤۰ °C |
| ۰/۰۲ | ۰/۹۹۹ | ٦۵/٤۸ | ٦۰/۹۷٦ | ۰/۰۵ | |
| ۰/۰٤۳ | ۰/۹۹۹ | ۳۹/۵ | ۳۹/۰٦۳ | ۰/۱ | |
| ۰/۰۱ | ۰/۹۹۹ | ۱۱۳/٤٤ | ۹٦/۱۵٤ | ۰/۰۲۵ | T=۵۰ °C |
| ۰/۰۲۲ | ۰/۹۹۹ | ٦۷/۲۸ | ٦۲/۱۱۲ | ۰/۰۵ | |
| ۰/۰٦۹ | ۰/۹۹۹ | ۳۹/۷۸ | ۳۹/٦۸۳ | ۰/۱ | |

## مکانسیم جذب سطحی

جذب سطحی یک فرایند چندمرحله‌ای است که شامل انتقال جذب‌شونده روی سطح خارجی جاذب (نفوذ فیلمی) و درون حفرات جاذب می‌شود و هم‌زمان جذب سطحی جذب‌شونده روی سطوح داخلی جاذب اتفاق می‌افتد [39]. ممکن است فرایندهای جذب سطحی با یکی یا تمام این مراحل کنترل شود. معادلهٔ نرخ نفوذ درون‌ذره‌ای به‌شکل زیر خواهد بود [39]:

$$q_t = k_i t^{0.5} + c \quad (٦)$$

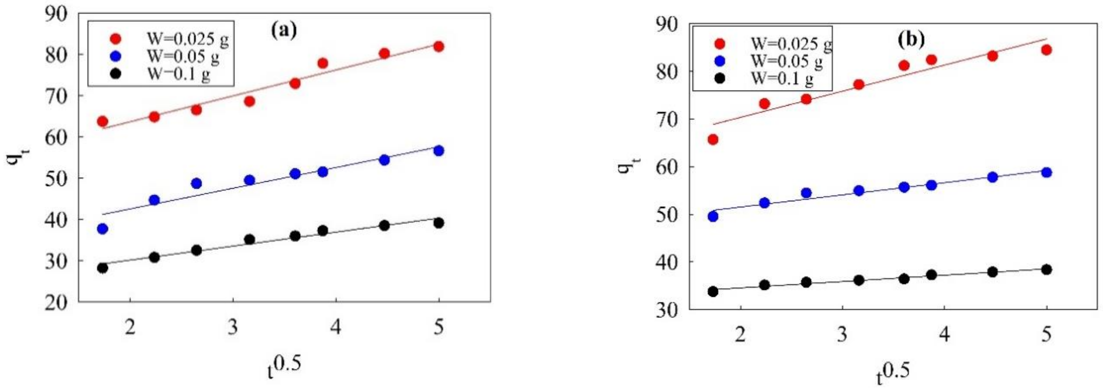
که در آن، $k_i$ ثابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای و c عرض از مبدأ است. مقدار $k_i$ را می‌توان از رسم نمودار خطی $q_t$ برحسب $t^{0.5}$ محاسبه کرد. مقدار c اطلاعاتی را درخصوص ضخامت لایهٔ مرزی می‌دهد، به‌گونه‌ای که مقدار عرض از مبدأ بالاتر نشان‌دهنده لایهٔ مرزی با ضخامت بیشتر است [39]. چندخطی‌بودن (Multilinearity) نمودار نشان می‌دهد که فرایند جذب سطحی تحت‌تأثیر حداقل دو مرحله است. تصور می‌شود که در ادامه یک انتقال جرم خارجی، یک مرحله جذب سطحی آرام با نفوذ درون‌ذره‌ای اتفاق می‌افتد. بر اساس شیب و عرض از مبدأ نمودارهایی که مقدار RR141 جذب‌شده در زمان t ($q_t$) را برحسب ریشهٔ دوم زمان نشان می‌دهند (شکل ۹)، مشخص شد که یک نفوذ سریع مرحله اول در فرایند جذب سطحی RR141 روی نانوذرات مس فریت است. این پدیده می‌تواند ناشی از نفوذ RR141 روی سطح خارجی جاذب باشد. در ادامه، نفوذ درون‌ذره‌ای مولکول‌های RR141 در جاذب اتفاق خواهد افتاد.

ثوابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای به‌دست‌آمده از محاسبهٔ شیب بخش دوم نمودار $q_t$ برحسب $t^{0.5}$ در جدول (٤) نشان داده شده است. باتوجه‌به اینکه بخش دوم منحنی از مبدأ عبور نمی‌کند، می‌توان فرض کرد که نفوذ درون‌ذره‌ای تنها مرحلهٔ کنترل‌کننده سرعت نبوده و نفوذ در لایهٔ مرزی هم می‌تواند فرایند جذب سطحی را کنترل کند [39]. همان‌طور که در شکل (٤) نشان داده شده است، برای نفوذ RR141 روی سطح مس فریت، نرخ نفوذ درون‌ذره‌ای بالاتر است.

برای مشخص‌شدن حالت نفوذ، مقدار عدد انتقال از طریق معادلهٔ زیر محاسبه شد [39]:

$$\log\frac{q_t}{q_e} = \log k_m + n \log t \quad (۷)$$

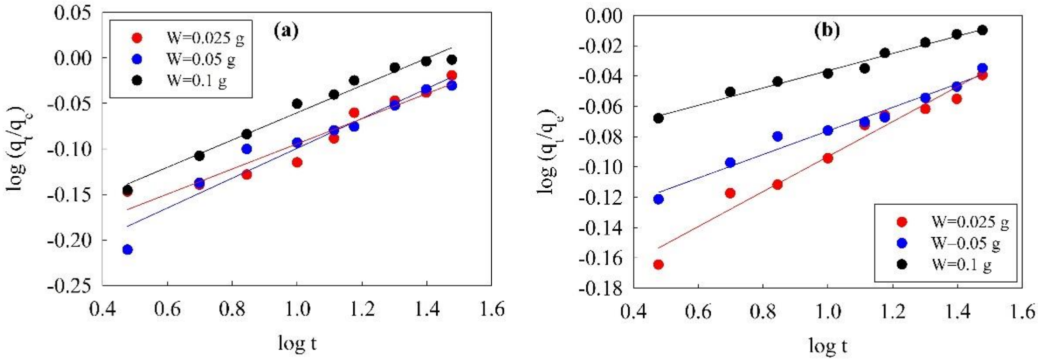
که در آن، $k_m$ ضریب برهم کنش جاذب–جذب‌شونده و n عدد انتقال است. برای محاسبه n و $k_m$، نمودار $\log\frac{q_t}{q_e}$ برحسب $\log t$ رسم شد (شکل ۱۰).




شکل ۹ نمودارهای مقدار RR141 جذب شده در زمان $t$ $(q_t)$ را برحسب ریشه دوم زمان در دماهای متفاوت (a) ۳۰ °C و (b) ٤۰ °C

جدول ٤ مقادیر ثوابت سرعت درون ذره ای ($k_i$ و c) و پارامترهای حالت نفوذ در دماها (۳۰ و ٤۰ °C) و مقادیر متفاوت از جاذب (۰/۰۲۵، ۰/۰۵ و ۰/۱ g)

| | مقدار جاذب (g) | ki (mg/(g.min$^{0.5}$)) | c | $R^2$ | $k_m$ | n |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T=۳۰ °C | ۰/۰۲۵ | ٦/٤٥ | ٥۰/٤ | ۰/۹۸ | ۰/٥۹ | ۰/١٤ |
| | ۰/۰٥ | ٤/۸۳ | ۳۲/۷٤ | ۰/۹۳ | ۰/٥٥ | ۰/١٦ |
| | ۰/١ | ۳/١٤ | ۲۳/۹۲ | ۰/۹٥ | ۰/٦۲ | ۰/١٥ |
| T=٤۰ °C | ۰/۰۲٥ | ٥/٤۹ | ٥۸/۹۹ | ۰/۹٥ | ۰/٦۲ | ۰/١۲ |
| | ۰/۰٥ | ۲/۷۲ | ٤٥/۷۳ | ۰/۹۷ | ۰/۷ | ۰/۰۸ |
| | ۰/١ | ١/٥۳ | ۳۰/۹۹ | ۰/۹۲ | ۰/۸١ | ۰/۰٦ |




شکل ١۰ نمودارهای $\log \frac{q_t}{q_e}$ برحسب $\log t$ در دماهای متفاوت (a) ۳۰ °C و (b) ٤۰ °C

مقادیر به‌دست‌آمده برای n و $k_m$ در جدول (٤) آورده شده‌اند. مقدار n نوع مکانیسم انتقال را تعیین می‌کند. مقدار n=۰/٥ نشان‌دهنده مکانیسم فیکین (Fickian) بوده و n=١ مشخص‌کننده مکانیسم غیرفیکین است. ثابت km مربوط به ویژگی‌های جاذب و برهم‌کنش آن با مولکول‌های RR141 است. مقدار n کمتر از ۰/٥ (جدول ٤) نشان‌دهنده نفوذ فیکین RR141 همراه با برهم‌کنش سطحی مولکول‌های RR141 روی سطح جاذب است.

## نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نانوذرات مس فریت به‌روش حلال گرمایی در دمای $^{o}C$ ۱۸۰ در محیط اتیلن گلیکول سنتز شده و به کمک روش‌هایی مانند XRD، FTIR، TEM و VSM ارزیابی و تعیین مشخصه شدند. جذب سطحی مولکول RR141 روی سطح مس فریت با تغییر pH اولیه محلول تغییر کرد و بازده حذف در محیط اسیدی (pH=۳) پس از ۱۰ دقیقه تا ۱۰۰ درصد بهبود یافت. دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای نتایج تجربی بررسی شدند. نرخ جذب سطحی RR141 با مدل سینتیکی درجهٔ دوم مطابقت داشت که در آن، مرحلهٔ محدودکننده جذب شیمیایی بین جاذب و جذب‌شونده در نظر گرفته شد. نانوذرات مس فریت را می‌توان به‌سادگی و به کمک اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول بازیابی کرد. درنهایت، این مقاله یک جاذب مؤثر با هزینه کم معرفی می‌کند که بازده بالایی برای حذف RR141 از محیط آبی نشان می‌دهد. نانوجاذب‌های مس فریت به کمک یک آهنربای مغناطیسی با قدرت کم تحت‌تأثیر قرار می‌گیرند که امکان بازیابی نانوذرات را از محیط آبی فراهم می‌کند.

## مراجع


1. Rajkumar, D., and Kim, J. G., "Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment", *Journal of hazardous materials,* Vol. 136, pp. 203-212, (2006).
2. Yahagi, T., Degawa, M., Seino, Y., Matsushima, T., Nagao, M., Sugimura, T., and Hashimoto, Y., "Mutagenicity of carcinogenic azo dyes and their derivatives", *Cancer Letters,* Vol. 1, pp. 91-96, (1975).
3. Capalash, N., and Sharma, P., "Biodegradation of textile azo-dyes byPhanerochaete chrysosporium", *World journal of microbiology and biotechnology,* Vol. 8, pp. 309-312, (1992).
4. Kara, S., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M. and Dizge, N., "Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash", *Desalination,* Vol. 212, pp. 282-293, (2007).
5. Foletto, E. L., Simões, J. M., Mazutti, M. A., Jahn, S. L., Muller, E. I., Pereira, L. S. F., and de Moraes Flores, E. M., "Application of $Zn_2SnO_4$ photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight", *Ceramics International,* Vol. 39, pp.4569-4574, (2013).
6. Kakarndee, S., and Nanan, S., "SDS capped and PVA capped ZnO nanostructures with high photocatalytic performance toward photodegradation of reactive red (RR141) azo dye", *Journal of environmental chemical engineering,* Vol. 6, pp. 74-94, (2018).
7. Juabrum, S., Chankhanittha, T., and Nanan, S, "Hydrothermally grown SDS-capped ZnO photocatalyst for degradation of RR141 azo dye", *Materials Letters,* Vol. 245, pp. 1-5, (2019).
8. Almeida, E., and Corso, C., "Decolorization and removal of toxicity of textile azo dyes using fungal biomass pelletized", *International Journal of Environmental Science and Technology,* Vol. 16, pp. 1319-1328, (2019).
9. Xu, X. R., and Li, X. Z., "Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion", *Separation and purification technology,* Vol. 72, pp. 105-111, (2010).
10. Mendes, C., Dilarri, G., Bidoia, E., Montagnolli, R., and Corso, C., "Biodegradation study of azo dye Direct

Orange 39 by Saccharomyces cerevisiae in a vertical bioreactor", *Exploring Microorganisms: Recent Advances in Applied Microbiology,* Brown alker press, Vol. 1, pp. 45-49, (2018).

11. Jin, X., Li, S., Long, N., and Zhang, R., "Improved biodegradation of synthetic Azo dye by anionic cross-linking of chloroperoxidase on $ZnO/SiO_2$ nanocomposite support", *Applied biochemistry and biotechnology,* Vol. 184, pp. 1009-1023, (2018).
12. Ajaz, M., Elahi, A., and Rehman, A. "Degradation of azo dye by bacterium, Alishewanella sp. CBL-2 isolated from industrial effluent and its potential use in decontamination of wastewater", *Journal of Water Reuse and Desalination,* Vol. 8, pp. 507-515, (2018).
13. Bouras, H. D., Isik, Z., Arikan, E. B., Bouras, N., Chergui, A., Yatmaz, H. C., and Dizge, N., "Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on fungi", *Biochemical Engineering Journal,* Vol. 146, pp. 150-159, (2019).
14. Najafian, H., Manteghi, F., Beshkar, F., and Salavati-Niasari, M., "Enhanced photocatalytic activity of a novel $NiO/Bi_2O_3/Bi_3ClO_4$ nanocomposite for the degradation of azo dye pollutants under visible light irradiation", *Separation and Purification Technology,* Vol. 209, pp. 6-17, (2019).
15. Kafil, M., Nasab, S. B., Moazed, H., Jokiniemi, J., Lahde, A., and Bhatnagar, A., "Efficient removal of azo dyes from water with chitosan/carbon nanoflower as a novel nanocomposite synthesized by pyrolysis technique", *Desalination and Water Treatment,* Vol. 142, pp. 308-320, (2019).
16. Ahmad, A., and Hameed, B., "Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste", *Journal of hazardous materials,* Vol. 175, pp. 298-303, (2010).
17. Netpradit, S., Thiravetyan, P., and Towprayoon, S., "Application of ‘waste’metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes", *Water Research,* Vol. 37, pp. 763-772, (2003).
18. Gupta, V., Mittal, A., Gajbe, V., and Mittal, J., "Removal and recovery of the hazardous azo dye acid orange 7 through adsorption over waste materials: bottom ash and de-oiled soya", *Industrial & engineering chemistry research,* Vol. 45, pp. 1446-1453, (2006).
19. Gupta, V., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., and Nayak, A., "A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113", *Journal of Hazardous Materials,* Vol. 186, pp. 891-901, (2011).
20. Zehra, T., Priyantha, N., Lim, L. B., and Iqbal, E., "Sorption characteristics of peat of Brunei Darussalam V: removal of Congo red dye from aqueous solution by peat", *Desalination and Water Treatment,* Vol. 54, pp. 2592-2600, (2015).
21. Shokoohi, R., Vatanpoor, V., Zarrabi, M., and Vatani, A., "Adsorption of Acid Red 18 (AR18) by activated carbon from poplar wood-A kinetic and equilibrium study", *Journal of Chemistry,* Vol. 7, pp. 65-72, (2010).
22. Dave, P. N., Kaur, S., and Khosla, E. "Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology", *Indian Journal of Chemical Technology,* Vol. 18, pp. 53-60, (2011).

23. Abdullah, A. L., Salleh, M. M., Mazlina, M. S., Noor, M., Osman, M., Wagiran, R., and Sobri, S., "Azo dye removal by adsorption using waste biomass: sugarcane bagasse", *International Journal of engineering and technology,* Vol. 2, pp. 8-13, (2005).
24. Cheung, W., Szeto, Y., and McKay, G., "Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan", *Bioresource technology,* Vol. 98, pp. 2897-2904, (2007).
25. Nong, L., Xiao, C., and Jiang, W., "Azo dye removal from aqueous solution by organic-inorganic hybrid dodecanoic acid modified layered Mg-Al hydrotalcite", *Korean Journal of Chemical Engineering,* Vol. 28, pp. 933-938, (2011).
26. Cao, C., Xiao, L., Chen, C., Shi, X., Cao, Q., and Gao, L., "In situ preparation of magnetic $Fe_3O_4$/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye", *Powder technology,* Vol. 260, pp. 90-97, (2014).
27. Zhu, H.Y., Jiang, R., Xiao, L., and Li, W., "A novel magnetically separable $\gamma$-$Fe_2O_3$/crosslinked chitosan adsorbent: preparation, characterization and adsorption application for removal of hazardous azo dye", *Journal of Hazardous Materials,* Vol. 179, pp. 251-257, (2010).
28. Zhang, Z., and Kong, J., "Novel magnetic $Fe_3O_4$@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution", *Journal of hazardous materials,* Vol. 193, pp. 325-329, (2011).
29. Yu, F., Chen, J., Chen, L., Huai, J., Gong, W., Yuan, Z., Ma, J., "Magnetic carbon nanotubes synthesis by Fenton's reagent method and their potential application for removal of azo dye from aqueous solution", *Journal of colloid and interface science,* Vol. 378, pp. 175-183, (2012).
30. Agouriane, E., Rabi, B., Essoumhi, A., Razouk, A., Sahlaoui, M., Costa, B., and Sajieddine, M., "Structural and magnetic properties of $CuFe_2O_4$ ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation", *Journal of Materials and Environmental Science,* Vol. 7, pp. 4116-4120, (2016).
31. Jiang, J., Goya, G., and Rechenberg, H. R., "Magnetic properties of nanostructured $CuFe_2O_4$", *Journal of Physics: Condensed Matter,* Vol. 11, pp. 4063, (1999).
32. Yaman, C., and Gündüz, G., "A parametric study on the decolorization and mineralization of CI Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite", *Journal of Environmental Health Science & Engineering,* Vol. 13, pp. 1-12, (2015).
33. Abolhasani, S., Ahmadpour, A., Bastami, T. R., and Yaqubzadeh, A., "Facile synthesis of mesoporous carbon aerogel for the removal of ibuprofen from aqueous solution by central composite experimental design (CCD)", *Journal of Molecular Liquids,* Vol. 281, pp. 261-268, (2019).
34. Zhu, Z., Li, X., Zhao, Q., Li, Y., Sun, C., and Cao, Y., "Photocatalytic performances and activities of Ag-doped $CuFe_2O_4$ nanoparticles", *Materials Research Bulletin,* Vol. 48, pp. 2927-2932, (2013).
35. Selvan, R. K., Augustin, C., Berchmans, L. J., and Saraswathi, R., "Combustion synthesis of $CuFe_2O_4$", *Materials Research Bulletin,* Vol. 38, pp. 41-54, (2003).

36. Zhao, J., Cheng, Y., Yan, X., Sun, D., Zhu, F., and Xue, Q., "Magnetic and electrochemical properties of $CuFe_2O_4$ hollow fibers fabricated by simple electrospinning and direct annealing", *CrystEngComm*, Vol. 14, pp. 5879-5885, (2012).

37. Vergis, B. R., Krishna, R. H., Kottam, N., Nagabhushana, B., Sharath, R., and Darukaprasad, B., "Removal of malachite green from aqueous solution by magnetic $CuFe_2O_4$ nano-adsorbent synthesized by one pot solution combustion method", *Journal of Nanostructure in Chemistry,* Vol. 8, pp. 1-12, (2018).

38. Krishna, R. H., and Swamy, A., "Physico-Chemical Key Parameters, Langmuir and Freundlich isotherm and Lagergren Rate Constant Studies on the removal of divalent nickel from the aqueous solutions onto powder of calcined brick", *International Journal of Engineering Research and Development*, Vol. 4, pp. 29-38, (2012).

39. Bastami, T. R., and Entezari, M. H., "Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution", *Chemical engineering journal,* Vol. 210, pp. 510-519, (2012).

# اثر مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد روی ریزساختار و خواص جوش زیرپودری چدن نشکن*

مقاله پژوهشی

بهرام غضنفریان[۱]		کامران داداش‌نیا[۲]		سید ابراهیم وحدت[۳]

## چکیده

*استفاده از پودرهای محافظ در جوشکاری زیرپودری یکی از روش‌های محافظت از حوضچهٔ جوش است، در این پژوهش، تلاش بر آن است تا از سربارهٔ کورهٔ پاتیلی فولاد به‌عنوان جایگزینی برای پودر محافظ جوشکاری چدن نشکن استفاده شود. به همین منظور، سختی و حداکثر استحکام کششی چدن نشکن قبل و بعد از جوشکاری زیرپودری با پودرهای محافظ حاوی صفر تا ۲۵ درصد وزنی گرافیت و ۱۰۰ تا ۷۵ درصد وزنی پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد مقایسه شده است. نتایج حاکی از این است که با افزایش مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد، کیفیت جوش بهتر می‌شود، زیرا حداکثر استحکام کششی فلز جوشکاری زیرپودری شده به حداکثر استحکام کششی چدن نشکن شاهد نزدیک‌تر می‌شود. به‌علاوه، با افزایش مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد، سختی فلز جوشکاری زیرپودری شده رابطهٔ مستقیم با مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی دارد.*

**واژه‌های کلیدی** سختی، حداکثر استحکام کششی، اتصال‌دهی، توسعهٔ پایدار.

# Effect of the Content of Graphite in the Slag Powder of the Steel LRF on the Microstructure and Properties of SAW of Ductile Iron

B. Ghazanfarian		K. Dadashnia		S. E. Vahdat

## Abstract

*The use of protective powders in submerged arc welding (SAW) is one of the methods for protecting the Welding pool. In this research, it has been attempted to use ladle refining furnaces (LRF) slag as an alternative to a ductile cast iron shielding powder. For this purpose, the hardness and maximum tensile strength of the ductile iron before and after the SAW with protective powders including from 0 to 25 wt% of graphite and 100 to 75 wt% of the LRF slag powder have been compared. The results show that the welding quality is improved by increasing the amount of graphite powder in the powder of the LRF, because the maximum tensile strength of the welded metal is nearly the maximum tensile strength of the non-welded cast iron (control specimen). Also, the amount of graphite powder in the slag powder of the LRF has the straight relation with the hardness of the welding metal.*

**Key Words** Hardness, UTS, Joining, Sustainable Development.

* تاریخ دریافت مقاله۹۸/۹/۱۲ تاریخ پذیرش آن ۹۹/۱/۱۶ می‌باشد.

(۱) کارشناس‌ارشد جوشکاری، دانشکده مهندسی، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس.

(۲) کارشناس ذوب فلزات، دانشکده مهندسی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل.

(۳) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل.

**Email:** e.vahdat@iauamol.ac.ir

**DOI**: 10.22067/jmme.2021.40015

**مقدمه**

به‌طورکلی چدن‌ها قابلیت جوش‌پذیری ندارند. یعنی هنگام یا بعد از جوشـــکاری، فلز جوش یا کنار آن، ترک برمی‌دارد و موجب انهدام قطعه می‌شـــود. دلیل این مســئله به وجود گرافیت‌ها با گوشـــه تیز (گرافیت‌های ورقه‌ای) نســبت داده شـــده اســت. زیرا گرافیت‌ها فاز نرم هســتند، بنابراین مانند ترک رفتـار می‌کننـد و هنگـام اعمـال تنش (حرارتی یـا مکانیکی)، تمرکز تنش حاصـــل از مکان‌های تیز گرافیت، موجب شکست زودرس قطعه می شود [1]. حتی چدن‌های حاوی گرافیت فاقد لبهٔ تیز، مانند گرافیت کروی (در چدن داکتیل) و گرافیت برفی شکل یا گرافیت تمپرشده (در چدن چکشخوار) از این امر مستثنا نیستند زیرا بعد از جوشکاری، شـــکل گرافیت کروی و گرافیت برفی‌شـــکل به گرافیت ورقه‌ای تغییر می یابد، بنابراین در محل جوش یا کنار آن، تمرکز تنش خواهیم داشت. به همین دلیل در جوشکاری‌های ذوبی، تمهیدات مختلفی برای جوشـــکاری چدن نشـــکن و چکشخوار در نظر گرفته می‌شود که پیش‌گرم‌کردن و استفاده از مفتول مخصـــوص (حاوی عناصـــر کروی‌کننده گرافیت و گوگردزدا) از این جمله هستند تا نهایتا، شکل گرافیت قبل و بعد از جوشـــکاری در فلز جوش و در کنار جوش و در فلز پایه یکسان باشد [2].

به‌علاوه، صـــنعت فولاد یک صـــنعت راهبردی برای هر کشوری محسوب می شود و از اهمیت خاصی برخوردار اســت. با وجود این در کنار تولید این محصـــول ارزشـــمند، محصـــولات فرعی و جانبی هم تولید می‌شـــود که درنهایت به‌صورت ضایعات، دفع و انباشت می‌شود. یکی از ضایعات اصلی این محصول، سربارهٔ فولاد است [۳]. به‌ازای هر تن فولاد تولیدشـــده، ۲ کیلوگرم ســـربارهٔ کورهٔ تصـــفیهٔ پاتیلی (Ladle Refining Furnaces = LRF or LF) بـه‌عـنـوان ضایعات به‌دست می‌آید که با قیمت کیلویی ۲٤ تومان برای ساخت انواع عایق‌های پشم سرباره و استفاده در مخلوط آســـفالت به‌کار می‌رود. از طرف دیگر، این ماده می‌تواند جایگزین مناســبی برای پودر محافظ در روش جوشـــکاری زیرپودری با قیمت هر کیلو ۸۲ تومان باشد. بنابراین، استفاده از ضایعات در صنایع راهبردی که وابسته به منابع خارجی هســـتند، گام مهمی در خودکفایی و توســعهٔ پایدار کشـــور محسوب می‌شود[٤].

بازیافت ســـربارهٔ حاصـــل از جوشـــکاری زیرپودری به‌عنوان فلاکس و تأثیر آن روی ترکیب شیمیایی، شکل دانه و ریزســـاختار فلز جوش نشـــان داد که پایداری قوس و توانایی جداشـــدن ســـرباره از روی ســـطح جوش قابل قبول بوده است. بنابراین، در جوشکاری زیرپودری استفاده مجدد از سرباره روی شکل دانه و ریز ساختار فلز جوش تغییرات قابل توجهی ایجاد نکرده اســـت. به‌طوری که پس از خردکردن، می‌توان ســـرباره را به‌عنوان فلاکس اســـتفاده کرد[٥]. مطالعه روی مخلوط ســـربارهٔ حاصـــل از جوش زیرپودری با فلاکس جوشکاری نو روی ترکیب شیمیایی و ســـختی ســـطحی و ریزســـاختار فلز جوش نشـــان داد که با خردکردن سربارهٔ حاصل از جوش زیرپودری و مخلوط‌کردن آن با فلاکس جدید می‌توان مجددا از آن برای جوشـــکاری زیرپودری استفاده کرد. بنابراین، در روش زیرپودری، کیفیت جوشکاری، حساسیت زیادی نسبت به بازیافت پودر محافظ ندارد.

مرندی و همکاران [6] نشان دادند که استفاده از مواد ضایعاتی مانند سربارهٔ کوره ذوب آهن و مواد پلیمری موجب افزایش مقاومت کششی و فشاری آسفالت می‌شود. مطالعه روی کابرد سربارهٔ فولاد کورهٔ قوس الکتریک در روسازی راه نشان داد که مخلوط‌کردن آسفالت با سربارهٔ فولاد، استقامت آسفالت را زیاد می‌کند و باعث می‌شود که لایهٔ رویهٔ آسفالت در برابر لغزش مقاوم شود. همچنین، سربارهٔ فولاد حرارت را به‌خوبی در خود نگه می‌دارد و تراکم‌پذیری مناسبی به آسفالت می‌دهد[۷]. مطالعه روی کاربرد سربارهٔ فولاد در مخلوط‌های آسفالت با استخوان‌بندی سنگ‌دانه‌ای نشان داد که مخلوط آسفالت حاوی سربارهٔ فولاد نسبت به مخلوط حاوی مصالح سیلیس، مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهد و از آن می‌توان در مکان‌های با رطوبت زیاد استفاده کرد [۸]. به‌علاوه، استفاده از مواد ضایعاتی مانند سربارهٔ کورهٔ ذوب آهن و مواد پلیمری موجب افزایش مقاومت کششی و فشاری

آسفالت می‌شود [۹]. گسترش روزافزون پروژه‌های عمرانی و محدودبودن معادن سنگی، چالشی مهم برای دستیابی به توسعهٔ پایدار است. استفاده از سربارهٔ کارخانهٔ فولاد مبارکهٔ اصفهان به‌عنوان جایگزین سنگ‌دانه‌های درشت بتن برای ساخت مخلوط‌های بتن پرمقاومت یک راهکار اساسی است. مطالعه دربارهٔ اصلاح قیر و آسفالت با هدف بهبود مشخصات و عملکرد آن‌ها با استفاده از افزودنی‌های مختلف نشان داد که ترکیب دو مادهٔ بازیافتی پودر لاستیک و پودر سربارهٔ کورهٔ آهن با مقادیر مختلف برای اصلاح قیر و آسفالت، اثر منفی روی خواص آسفالت ندارد، درحالی‌که استفاده مجدد از خرده لاستیک و سربارهٔ کورهٔ آهن سبب جمع‌آوری آن‌ها از طبیعت می‌شود و بنابراین فواید زیست‌محیطی بسیاری به‌دنبال دارد [۱۰].

در این پژوهش از روش جوشـــکاری زیرپودری که اتوماتیک بوده و بنابراین از ســـرعت تولید بالا و یکنواختی کیفیت فلز جوش برخوردار ا ست، ا ستفاده می شود. به این ترتیب، مقادیر مختلف پودر گرافیت به پودر حاصـــل از سربارهٔ تصفیهٔ فولاد اضافه‌شده تا پس از آزمون‌های مکانیکی و مطالعهٔ ریز ساختار م شخص شود که برای حفظ خواص محصول پس از جوشکاری زیرپودری چدن نشکن، حداقل پودر گرافیت مورد نیاز برای اختلاط با پودر سربارهٔ ت صفیهٔ فولاد چه مقدار است.

## مواد و روش تحقیق

سربارهٔ فولادسازی ترکیبی غیرفلزی است که دارای سیلیکات‌های کلسیم، اکسیدان‌های آهن، آلومینیم، منگنز، کلسیم و منیزیم است که با افزودن مواد سرباره‌ساز و مواد احیاکننده، درون پاتیل تولید می‌شود. برای تصفیهٔ مذاب فولاد (گوگردزدایی)، سرباره باید از بازیسته مناسب (بین ۲ تا ٤) برخوردار باشد و به‌علاوه، سرباره باید احیایی باشد یعنی FeO+MnO<1%، بنابراین خطر اکسیداسیون حوضچهٔ مذاب در اثر ترکیب با سرباره وجود ندارد و نیازی به صرف هزینه برای احیاکردن سرباره نیست [۱۱]. بنابراین، مطابق جدول (۱)، آنالیز شیمیایی فلاکس مدنظر در پژوهش حاضر (آلومینات روتیلی آگلومره) در روش جوشکاری زیرپودری با آنالیز شیمیایی سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی نزدیک بوده و در صورت استفاده از سربارهٔ مذکور قاعدتا می‌بایست آنالیز حوضچهٔ جوش و کیفیت جوش و اتصال ایجادشده در حد پذیرش باشد.

در این پژوهش، پودر گرافیت و پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد از شرکت فولاد هرمزگان با مشخصات مندرج در جدول (۱) تهیه شد. چدن نشکن با ترکیب شیمیایی و مشخصات مندرج در جدول (۲) به‌روش ریخته‌گری در وای بلوک (شکل ۱) در شرکت فولادین ذوب آمل ساخته شد و سپس با استفاده از دستگاه وایرکات سی‌ان‌سی در شرکت یکتاصنعت، نمونه‌های آزمون کشش مطابق شکل (۲)، آماده شد. برای مشخص‌شدن نوع گرافیت و تعیین ندول گرافیت، ریزساختار چدن ریخته‌گری‌شده (خام) در شکل (۳) به نمایش گذاشته شده است.

جوشکاری زیرپودری با دستگاه جوشکاری زیرپودری گام الکتریک مدل G2310 با شدت جریان ٤۵۰ آمپر و سرعت ۵٦۰ میلی‌متر بر دقیقه در فاصلهٔ ۵ میلی‌متری از مفتول جوشکاری به قطر ۳ میلی‌متر با ترکیب شیمیایی مطابق جدول (۳) انجام شد. قبل و بعد از جوشکاری در دمای بین ۲۲ تا ۲۵ درجهٔ سانتی‌گراد و در رطوبت نسبی بین ۳۵ تا ٤۰ درصد، استحکام کششی اندازه‌گیری شد. با کمک دستگاه سختی‌سنج ویکرز با نیروی فروروندهٔ هرم الماسه برابر با ۰/۳ و ۱ کیلوگرم (حداکثر قطر فرورونده ۰/۱ میلی‌متر بود) مطابق با استاندارد ASTM E384-17[۱۲]، آزمون سختی از سه ناحیهٔ جوش سه مرتبه انجام شد. ریزساختار سه ناحیه با کمک میکروسکپ الکترونی روبشی میدان نشری ( Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)) TESCAN MIRA3 مطالعه شد. برای اطمینان از صحت نتایج، تمام آزمون‌ها در آزمایشگاه‌های همکار اداره استاندارد ایران انجام شد. مراحل انجام پژوهش در شکل (٤) آورده شده است.

جدول ۱ مقایسهٔ ترکیب، اندازهٔ ذرات و بازیسیتهٔ پودر جوشکاری و پودر سرباره کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد

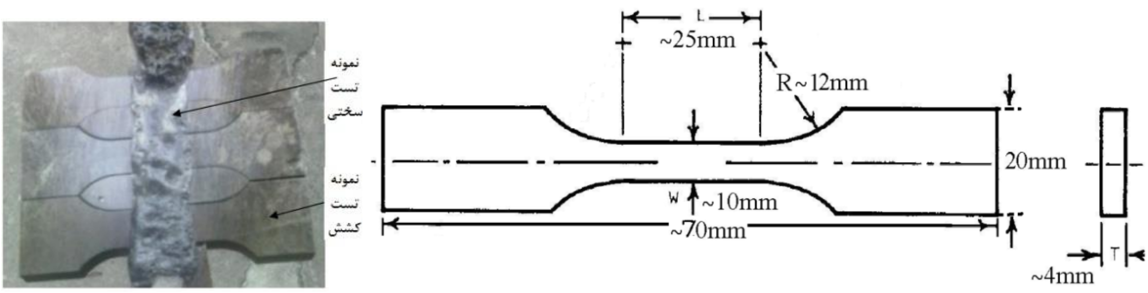
| پودر | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| پودر جوشکاری | نام ترکیب | CaF2 | | Al2O3 +MnO | CaO +MgO | SiO2 +TiO2 | بازیسیته* | اندازهٔ ذرات | چگالی g/cm3 |
| | محدودهٔ مقدار | ۵تا۳۰٪ | | ۲۰تا۵۵٪ | ۳۰تا۵۵٪ | ۱۰تا۲۵٪ | ۰/۵تا۳ | ۰/۲تا۱/٦ میلی‌متر | ۱/۱تا۱/٦ |
| پودر سرباره تصفیهٔ فولاد | نام ترکیب | سایر | FeO +P2O5 | Al2O3 +MnO | CaO +MgO | SiO2 +TiO2 | بازیسیته* | اندازهٔ ذرات | چگالی g/cm3 |
| | مقدار در پژوهش حاضر | ۳/۵٪ | ۰/۷۵٪ | ۳۳/٦ | ۵۰/٦٪ | ۱۱/۵٪ | ≈۱/۲ | ۱ تا ۳ میلی‌متر | ≈۱/٤ |
| پودر گرافیت | نام ترکیب | سایر | کربن | | | | --- | اندازه ذرات | چگالی g/cm3 |
| | مقدار در پژوهش حاضر | بقیه | ۹۹/۹٪ | | | | --- | ۱ تا ۳ میلی‌متر | ۲/۱ |

*ضریب قلیائیت (بازیسیته) بونیژوسکی

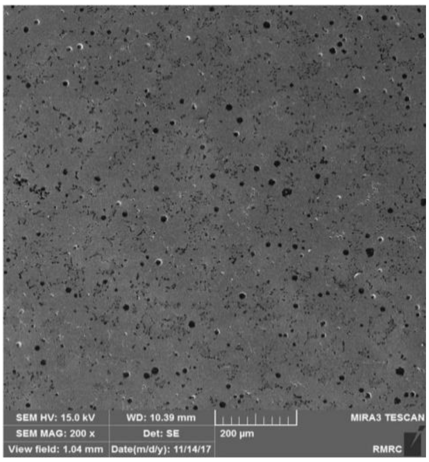
شکل ۱ پنج نمونه وای بلوک حاصل از ریخته‌گری چدن نشکن. از هر وای بلوک ۳نمونه کشش جدا می‌شود.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی و تعداد ندول گرافیت چدن نشکن مورد استفاده در پژوهش

| ندول کانت گرافیت | ترکیب شیمیایی | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | آهن | کربن | منگنز | سیلیسیم | گوگرد | فسفر | آلومینیم | تیتانیم | مس | مولیبدن | کروم |
| ≈۱٦۰ در هر میلی‌متر مربع | بقیه | ۳/۷٪ | ۰/٦٪ | ۲/۵٪ | ۰/۰۲٪ | ۰/۰۵٪ | ۰/۰۳٪ | ۰/۰۱٪ | ۰/۰۲٪ | ۰/۳٪ | ۰/۲٪ |




شکل ۲ ابعاد و شکل نمونه آزمون کشش جداشده از وای بلوک جوشکاری زیرپودری‌شده




شکل ۳ ریزساختار چدن نشکن قبل از جوشکاری (خام)

جدول ۳ ترکیب شیمیایی مفتول جوشکاری زیرپودری در پژوهش حاضر (DIN EN S2CrMo1 (AMA 5022

| آهن | کربن | مولیبدن | منگنز | سیلیسیم | کروم |
|---|---|---|---|---|---|
| بقیه | ۰/۰۵تا۰/۱۰٪ | ۰/۵٪ | ۱/٤تا۱/۸٪ | ۰/۵تا۰/۸٪ | ۱٪ |

شکل ٤ مراحل انجام پژوهش

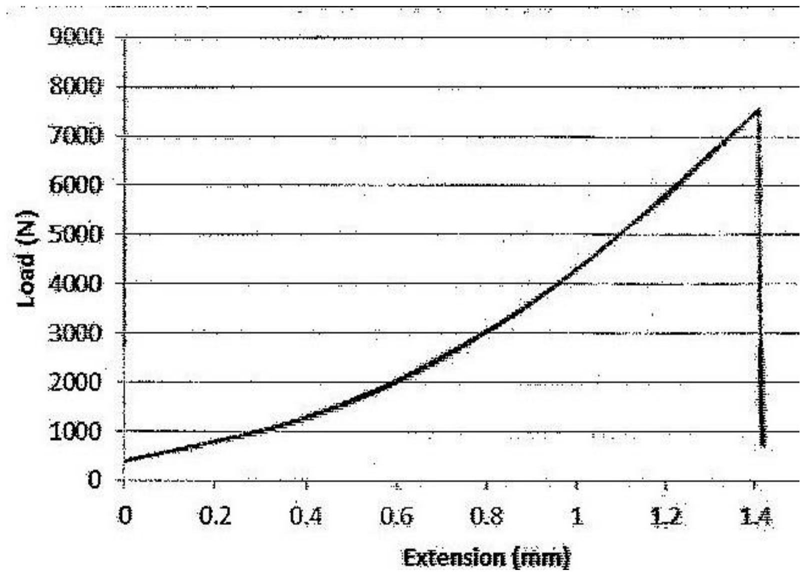
## نتایج و بحث

میانگین نتایج سختی ویکرز در سه منطقهٔ متأثر از جوش، محل اتصال و فلز جوش و همچنین میانگین حداکثر استحکام کششی در جدول (٤) آورده شده است. هر دسته نمونه شامل ۳ عدد نمونه بوده است، منتهی آزمون کشش بعضی از نمونه‌ها در محدودهٔ قابل قبول نبوده است. به همین دلیل آورده نشده است. منحنی نیرو–ازدیاد طول تمام نمونه‌های شاهد، جوشکاری‌شده با پودر محافظ فاقد پودر گرافیت، جوشکاری‌شده با پودر محافظ حاوی ۱۰ درصد وزنی پودر گرافیت و جوشکاری‌شده با پودر محافظ حاوی ۲۵ درصد وزنی پودر گرافیت، به‌ترتیب در شکل‌های (۵) تا (۸) نمایش داده شده است. به‌علاوه، تصویر ریزساختار چدن نشکن قبل از جوشکاری در شکل ۹الف و مقایسهٔ تصاویر ریزساختار در سه منطقه شامل منطقهٔ متأثر از جوش، محل اتصال و فلز جوش برای نمونه‌های جوشکاری زیرپودری‌شده با پودر حاوی صفر، ۱۰ و ۲۵ درصد وزنی به‌ترتیب در شکل‌های (۹- ب تا ت) به نمایش گذاشته شده است. همچنین طیف تفکیک انرژی فازها (EDS) در ریزساختار فلز جوش نمونه‌های جوشکاری زیرپودری‌شده با پودر حاوی صفر، ۱۰ و ۲۵ درصد وزنی به‌ترتیب در شکل‌های (۱۰) تا (۱۲) به نمایش گذاشته شده است.

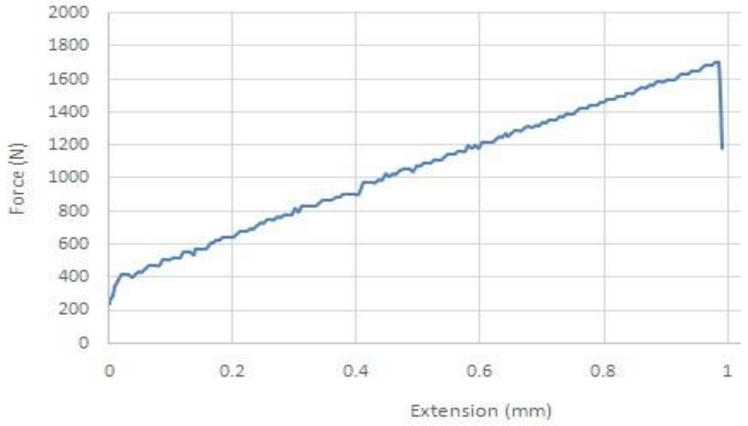
جدول ٤ میانگین نتایج سختی و استحکام کششی

| ردیف | نام نمونه | میانگین سختی (ویکرز) | | | حداکثراستحکام کششی(مگاپاسکال) | | توضیحات |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | منطقهٔ متأثر از جوش | اتصال | فلزجوش | نمونه‌ها* | میانگین | |
| ۱ | شاهد (بدون جوش) | ۱٦۰ | | | ۷۸و۹۲ | ۸۵ | شکست در محدودهٔ قابل قبول |
| ۲ | پودر فاقد گرافیت | ۲٦۵ | ۲۱۲ | ۲۱۸ | ۲۰و۹٦ | ۵۸ | شکست در کنارهٔ جوش |
| ۳ | پودر با ۱۰ ٪گرافیت | ۳۷۵ | ۵۱۵ | ۵٤۵ | ۷٤و۹۱و۳۰ | ٦۵ | |
| ٤ | پودر با ۲۵ ٪ گرافیت | ٤۷۱ | ۷۱۵ | ۸٤۸ | ۷۹ | ۷۹ | |

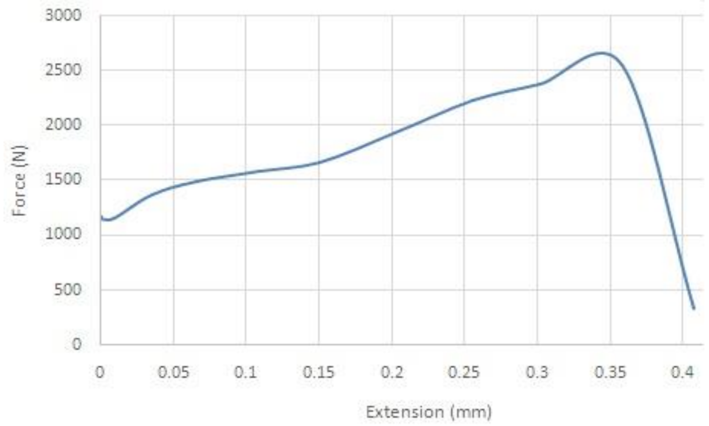
*هر دسته نمونه شامل ۳ عدد نمونه بوده، منتهی آزمون کشش بعضی از نمونه‌ها در محدودهٔ قابل قبول نبوده و به همین دلیل آورده نشده است



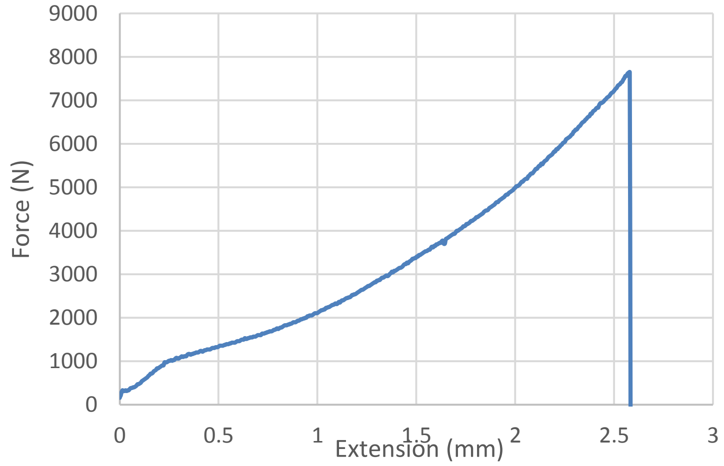

شکل ۵ نمودار نیرو–ازدیاد طول نمونهٔ شاهد




شکل ٦ نمودار نیرو-ازدیاد طول نمونهٔ جوشکاری‌شده با پودر فاقد گرافیت

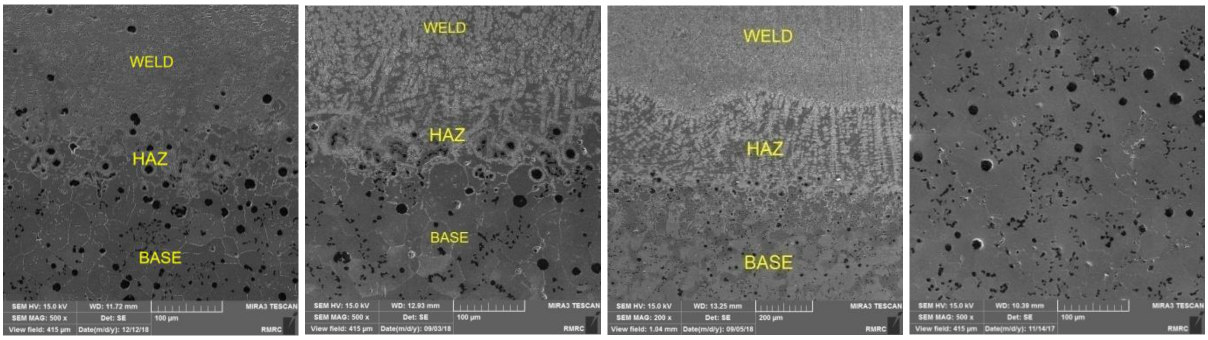



شکل ۷ نمودار نیرو-ازدیاد طول نمونهٔ جوشکاری‌شده با پودر حاوی ۱۰درصد وزنی گرافیت




شکل ۸ نمودار نیرو-ازدیاد طول نمونهٔ جوشکاری‌شده با پودر حاوی ۲۵درصد وزنی گرافیت

در ریزساختار نمونه‌ای که با پودر حاوی ۲۵ درصد گرافیت، جوشکاری زیرپودری شده است، گرافیت آزاد مشاهده شده است. در ریزساختار نمونهٔ شاهد (نمونه‌ای که جوشکاری زیرپودری نشده است، یعنی شکل (۵) نیز گرافیت آزاد وجود دارد. به همین دلیل، تشابه رفتار آزمون کشش در شکل‌های (۵) و (۸) مشاهده می‌شود.




الف–شاهد (بدون جوشکاری) ب–جوشکاری با پودر فاقد گرافیت پ–جوشکاری‌باپودربا۱۰% گرافیت ت–جوشکاری‌باپودربا۲۵% گرافیت

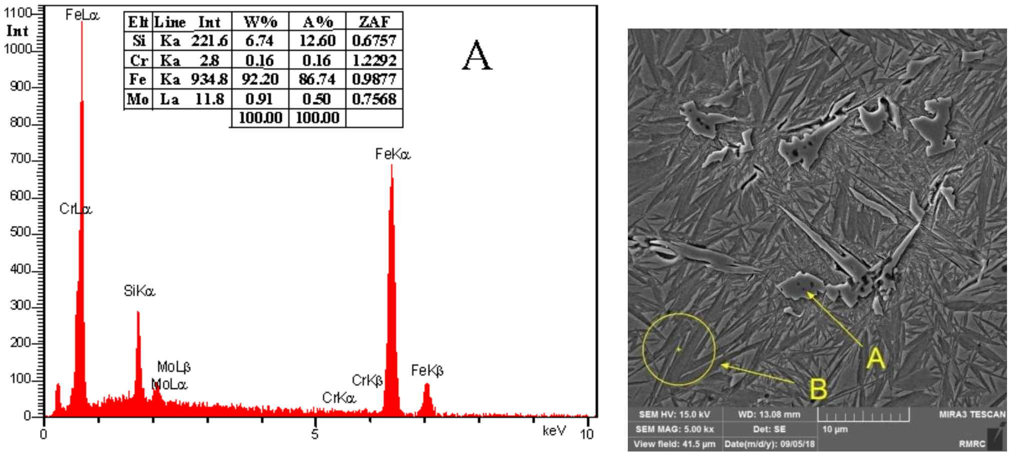
شکل ۹ تصویر ریزساختار تمام نمونه‌ها در سه ناحیه

در شکل (۹–الف) و (۹– ت) ساختار دندریتی در HAZ مشاهده نمی‌شود، درحالی‌که در شکل (۹– ب) و (۹– پ) ساختار دندریتی در HAZ مشاهده می‌شود. دلیل این مسئله را می‌توان به این نسبت داد که ترکیب شیمیایی مذاب جوش در نمونه‌ای که با پودر حاوی ۲۵ درصد گرافیت (شکل ۹ت)، جوشکاری زیرپودری شده است، به ترکیب یوتکتیک چدن (یعنی حدود ۴/۳ درصد وزنی کربن) نزدیک شده است. به‌علاوه، ترکیب شیمیایی مذاب جوش در نمونهٔ شاهد (شکل ۹– الف) یعنی نمونه‌ای که جوشکاری زیرپودری نشده است) نیز ۳/۷ درصد وزنی کربن است. اما در سایر نمونه‌ها (شکل‌های ۹– ب و ۹–پ)، مقدار کربن در مذاب جوش خیلی کمتر از ترکیب یوتکتیک چدن است زیرا مطابق جدول (۳)، مقدار کربن در مفتول جوشکاری خیلی کم (حداکثر ۰/۱ درصد وزنی) است. به همین دلیل ساختار دندریتی در HAZ مشاهده می‌شود.

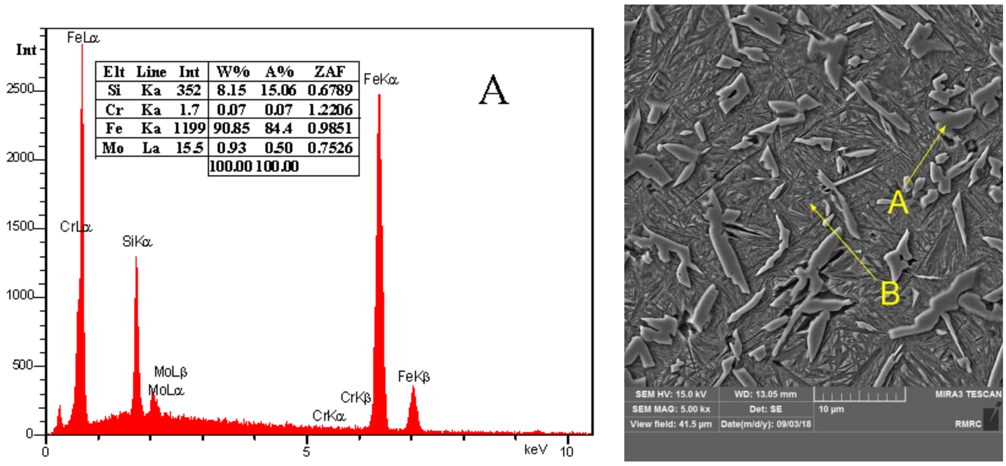
باتوجه‌به سختی بسیار زیاد در نواحی فلز جوش و محل اتصال (جدول ٤) و مطابق شکل‌های (۱۰) تا (۱۲)، طیف تفکیک انرژی فازهای غنی از سیلیسیم، کربن و آهن نمایانگر وجود فازهای بسیار سخت مانند کاربید و مارتنزیت در ریزساختار است. باتوجه‌به مقدار سیلیسیم و آهن در فاز، کاربیدها عمدتا کاربیدهای سیلیسیم و آهن بوده‌اند و گاهی کاربید کرم یا مولیبدن تشکیل شده است. زیرا مقدار کرم یا مولیبدن در مفتول جوشکاری (جدول ۲) به‌ترتیب ۱ و ۰/۵ درصد وزنی بوده است.

مطابق جدول (٤) یا شکل (۱۳)، مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ تصفیهٔ فولاد از صفر به ۲۵ درصد وزنی، سختی قطعهٔ جوشکاری زیرپودری‌شده در منطقهٔ متأثر از جوش، محل اتصال و فلز جوش به‌ترتیب از ۲۶۵ به ۴۷۱ ویکرز، ۲۱۲ به ۷۱۵ ویکرز و ۲۱۸ به ۸٤۸ ویکرز افزایش می‌یابد. زیرا سختی متناسب با مقدار فازهای سخت مانند کاربید و مارتنزیت است. همچنین، با افزایش مقدار پودر گرافیت شرایط برای تشکیل کاربید و مارتنزیت فزونی یافته است (زیرا کربن به‌راحتی در دسترس است)، بنابراین به‌وضوح، مقدار آن‌ها در شکل (۹– الف تا ت) به‌ترتیب افزایش یافته است.

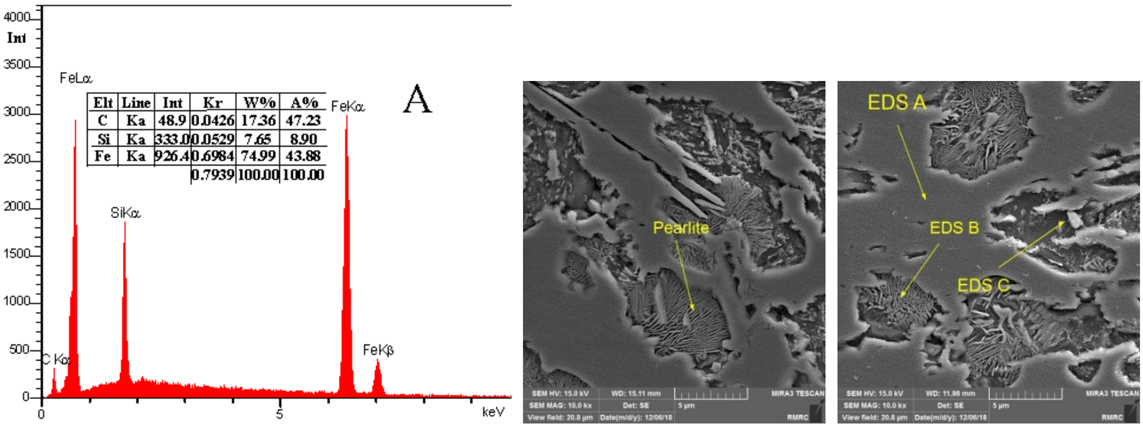
باتوجه‌به ترکیب شیمیایی چدن نشکن (جدول ۲) و ترکیب شیمیایی مفتول جوشکاری (در جدول ۳ که حاوی ۱ درصد وزنی کرم و ۰/۵ درصد وزنی مولیبدن است) و ریزساختار فلز شاهد (شکل ٥– الف)، زمینه فلز شاهد فاقد کاربید یا مارتنزیت است، بنابراین سختی آن (۱٦۰ ویکرز) نسبت به سختی فلز جوش و محل اتصال نمونه‌های جوشکاری زیرپودری‌شده (با سختی بین ۲۱۲ تا ۸٤۸ ویکرز) بسیار کمتر است. به‌علاوه، بر اثر جوشکاری زیرپودری و خنک‌کاری سریع، در ریزساختار فلز منطقهٔ متأثر از جوش، مارتنزیت تشکیل می‌شود که نسبت به فلز پایه (۱٦۰ ویکرز) موجب افزایش سختی (با سختی بین ۲٦٥ تا ٤٧۱ ویکرز) شده است.



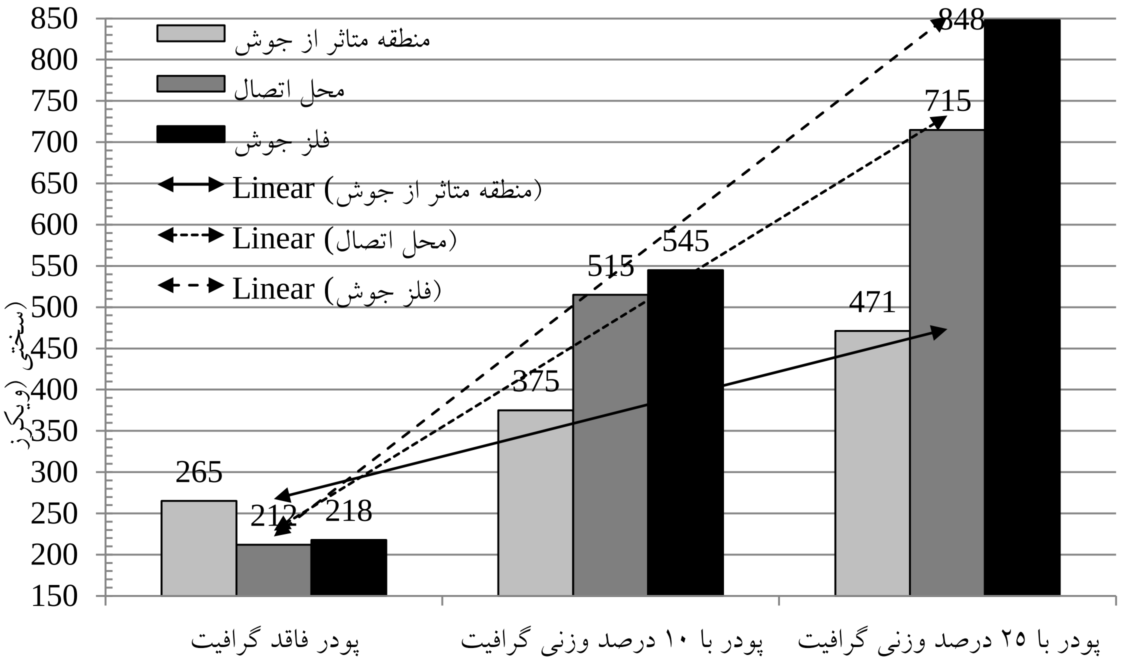

شکل ۱۰ طیف تفکیک انرژی فازهای غنی از سیلیسیم، کربن و آهن در فلز جوش نمونهٔ جوشکاری زیرپودری‌شده با پودر فاقد گرافیت




شکل ۱۱ طیف تفکیک انرژی فازهای غنی از سیلیسیم، کربن و آهن در فلز جوش نمونهٔ جوشکاری زیرپودری‌شده با پودر حاوی ۱۰ درصد وزنی گرافیت




شکل ۱۲ طیف تفکیک انرژی فازهای غنی از سیلیسیم، کربن و آهن در فلز جوش نمونهٔ جوشکاری زیرپودری‌شده با پودر حاوی ۲۵ درصد وزنی گرافیت

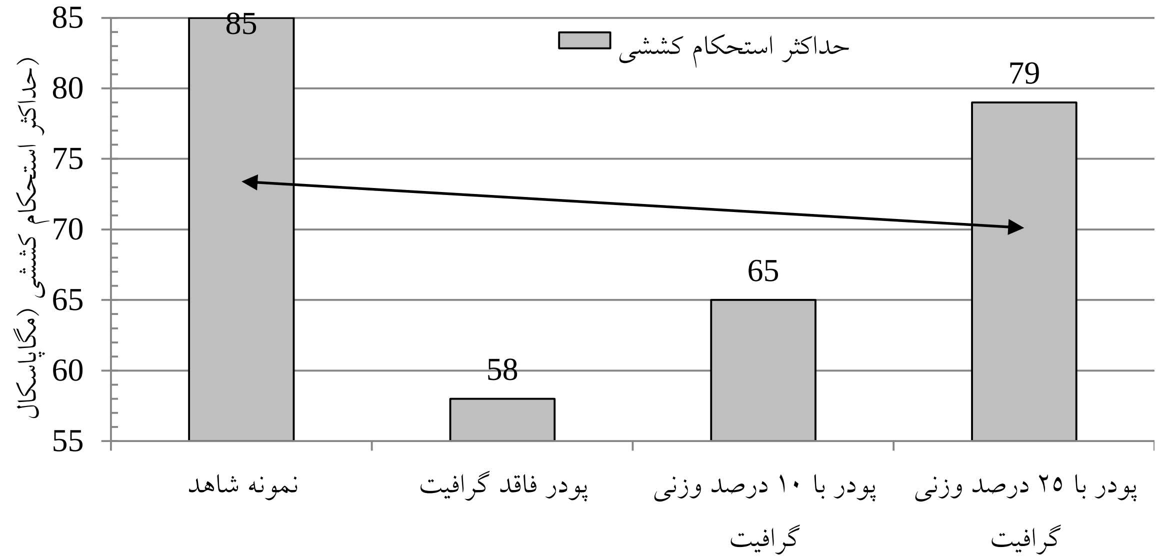



شکل ۱۳ ارتباط بین مقدار پودر گرافیت موجود در پودر سربارهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد و سختی سه منطقهٔ فلز جوشکاری زیرپودری‌شده

مکانیزم‌های احتمالی عبارت‌اند از: در اثر حرارت ناشی از قوس الکتریکی، ممکن است بخشی از سطح گرافیت ذوب شود (زیرا گرافیت نقطهٔ ذوب بالا برابر با ۳۴۰۰ درجه سانتی‌گراد دارد) و در فلز جوش حل می‌شود و به‌این‌ترتیب، غلظت کربن در فلز جوش مذاب زیاد شده و شرایط برای تشکیل گرافیت آزاد، تسهیل شده است و به‌علاوه، با افزایش مقدار کربن، تشکیل فازهای سخت لدبوریت و مارتنزیت محتمل‌تر است. همچنین، ممکن است بر اثر تنش ناشی از قوس الکتریکی، گرافیت به‌صورت تکه‌های بسیار کوچک وارد فلز ذوب و به‌این‌ترتیب، گرافیت آزاد در فلز جوش مشاهده شود.

هنگام انجام جوشکاری زیرپودری مشاهده شد که با افزایش مقدار پودر گرافیت از صفر تا ۲۵ درصد وزنی، کیفیت جوش بهتر شده است. زیرا از جدول (٤) یا شکل (١٤) مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ تصفیهٔ فولاد از صفر به ۱۰ درصد وزنی، حداکثر استحکام کششی قطعه جوشکاری‌شده به‌روش جوشکاری زیرپودری از ۵۸ به ٦۵ مگاپاسکال افزایش می‌یابد اما هنوز کمتر از حداکثر استحکام کششی چدن نشکن به‌عنوان فلز پایه (۸۵ مگاپاسکال) است.

به‌علاوه، مطابق شکل (۵)، با افزایش مقدار پودر گرافیت از صفر تا ۲۵ درصد وزنی، ریزساختار منطقه تحت‌تأثیر جوش و حتی فلز جوش به ریزساختار چدن نشکن تمایل پیدا کرده است. به‌طوری‌که در شکل (۹-الف)، در چدن نشکن جوشکاری‌نشده (فلز خام یا فلز شاهد) در تمام ریزساختار گرافیت کروی مشاهده می‌شود. درحالی‌که، در نمونهٔ جوشکاری زیرپودری‌شده فاقد پودر گرافیت (شکل ۹ب) گرافیت‌های کروی فقط در فلز پایه (چدن نشکن) قابل مشاهده هستند. اما در نمونهٔ جوشکاری زیرپودری‌شده حاوی ۱۰ درصد وزنی پودر گرافیت (شکل ۹-پ) گرافیت‌های کروی تا حدی در محل اتصال قابل مشاهده هستند. همچنین، در نمونهٔ جوشکاری زیرپودری‌شده حاوی ۲۵ درصد وزنی پودر گرافیت (شکل ۹-ت) به‌وضوح گرافیت‌های کروی علاوه بر محل اتصال، حتی در فلز جوش هم قابل مشاهده هستند. به این ترتیب، افزایش حداکثر استحکام کششی نمونه‌های جوشکاری زیرپودری‌شده با افزایش مقدار پودر گرافیت را می‌توان به تطابق ریزساختار فلز جوش و ریزساختار منطقه اتصال با ریزساختار فلز پایه نسبت داد.




شکل ۱٤ ارتباط بین مقدار پودر گرافیت موجود در پودر سربارهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد و حداکثر استحکام کششی فلز جوشکاری زیرپودری‌شده با نمونهٔ شاهد

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد به‌عنوان جایگزین پودر محافظ در جوشکاری زیرپودری چدن نشکن مطالعه شده است. به همین منظور، سختی و حداکثر استحکام کششی چدن نشکن قبل و بعد از جوشکاری زیرپودری با پودرهای محافظ حاوی صفر تا ۲۵ درصد وزنی گرافیت و ۱۰۰ تا ۷۵ درصد وزنی پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد مقایسه شده است. نتایج حاکی از این است که:

۱. با افزایش مقدار پودر گرافیت (از ۰ تا ۲۵ درصد وزنی) در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد، کیفیت جوش بهتر شده زیرا حداکثر استحکام کششی فلز جوشکاری زیرپودری‌شده (به‌ترتیب از ۵۸ تا ۷۹ مگاپاسکال) به حداکثر استحکام کششی چدن نشکن شاهد (۸۵ مگاپاسکال) نزدیک‌تر می‌شود.

۲. با افزایش مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی فولاد، مقدار فازهای سخت غنی از کربن، سیلیسیم و آهن، افزایش یافته است. به همین دلیل، سختی فلز جوشکاری زیرپودری‌شده رابطهٔ مستقیم با مقدار پودر گرافیت در پودر سربارهٔ کورهٔ تصفیهٔ پاتیلی داشته است.

۳. در چدن نشکن مورد پژوهش، فاز تقویت‌کننده حاوی ذرات گرافیت نرم، خواصی مشابه مادهٔ مرکب ایجاد کرده است. زیرا اگرچه در این پژوهش، حداقل سختی فلز جوشکاری زیرپودری‌شده از ۲۱۲ ویکرز به ٤۷۱ ویکرز و به تناظر، حداکثر استحکام کششی از ۵۸ مگاپاسکال به ۷۹ مگاپاسکال افزایش یافته است، یعنی سختی با استحکام رابطه مستقیم داشته است، **اما** نمونهٔ شاهد (جوشکاری زیرپودری‌نشده) سختی کمتر (۱٦۰ ویکرز) و استحکام بیشتر (۸۵ مگاپاسکال) نسبت به نمونه‌های جوشکاری زیرپودری‌شده دارد.

## مراجع

1. ASM Handbook, "Welding, Brazing, and Soldering", *ASM International*, Ohio, USA, Vol. 6, pp. 20-26, (1993).
2. Mirhedayatian, S. M., Vahdat, S. E., Jelodar, M. J., Saen, R. F., "Welding process selection for repairing nodular cast iron engine block by integrated fuzzy data envelopment analysis and TOPSIS approaches",

Materials & Design, Vol. 43, pp. 272-282, (2013).

۳. وحدت، س.، توحیدی، ن.، "الگویِ پایشِ آلایندههایِ صنایعِ پیرو متالورژی در مناطقِ مختلف"، مهندسی متالورژی ۱۷(۵۵)، ۲۸–۳۷، (۱۳۹۳).

٤. وحدت، س. ا.، توحیدی، ن.، "توسعهٔ پایدار تولید آهن و فولاد در ایران از جنبهٔ زیست‌محیطی با استفاده از منطق شلال"، محیط شناسی، ۳۵(۵۰)، ۱۱۱–۱۲۲، (۱۳۸۸).

۵. ارزانی، ک.، حقیقی، ا.ح.، میرزاحسینی، س.ع.، "بررسی بازیافت دانه‌های تغییر شکل یافته (ضایعاتی) حاصله از مصرف پودر جو شکاری زیر پودری"، فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست، سال دهم (۳) ، ۷۱–۸٤، (۱۳۸۷).

6. Marandi, S. M., Ghasemi, M., Shahiri, J., "Effects of Partial Substitution of Styrene-butadiene-styrene with Granulated Blast-furnace Slag on the Strength Properties of Porous Asphalt", International Journal of Engineering, Vol. 30 (1), pp. 40-47, (2017).

۷. احمدی، ا.، فخری، م.، عاملی، ع.، آدر سی، م.، "بررسی آزمایشگاهی عملکرد بلندمدت مخلوط‌های آسفالتی گرم حاوی سربارهٔ فولاد و تراشه آسفالتی"، پژوهشنامه حمل و نقل، سال چهاردهم (۳)، ۲۳–۳۸، (۱۳۹٦).

۸. حدادی، ا .ر.، ایزدی، ا.، دیواندری، ح.، "ارزیابی تاثیر افزودنی ریزدانه‌های سربارهٔ فولاد و سنگ کوهی به‌عنوان جایگزین فیلر در مخلوط آسفالتی متخلخل"، فصلنامه جاده، ۹٦، ۱–۱٤، (۱۳۹۷).

۹. مسعودی، س.، ابطحی، م.، خوراسگانی، ا .گ.، "بررسی عملکرد بلندمدت مخلوط‌های آسفالتی گرم حاوی سربارهٔ فولاد کوره قوس الکتریکی"، مجله مهندسی زیر ساخت‌های حمل و نقل، سال دوم (٤)، ۲۳–٤۲، (۱۳۹۵).

۱۰. ایزدی، ج.، فراهانی، م.، زاده، ح .ی.، "خواص و مشخصات سربارهٔ فولاد کوره قوس الکتریک با ذوب آهن اسفنجی"، مجله مهندسی متالورژی، ۲ (۳)، ۱–۳، (۱۳۷۷).

۱۱. عزیزی، پ.، ادریس، ح.، "سرباره پاتیل در فرآیند فولادسازی ثانویه"، فصلنامه پیام فولاد، ٦۵، ۱۳–۲۳، (۱۳۹۵).

12. ASTM, E384, "Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials", ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 1-40, (2017).

# بررسی رفتار حرارتی و مقاومت به خوردگی آلیاژ آمورف توده‌ای پایه تیتانیم با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ *

**مقاله پژوهشی**

زهرا جمیلی شیروان [۱]		غلامرضا حیدری [۲]


## چکیده

*پس از تولید آلیاژ آمورف توده‌ای با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$، ساختار، رفتار حرارتی و رفتار خوردگی آن در دو محلول مختلف، با استفاده از پراش پرتو X میکرو سختی سنج ویکرز، گرما سنج روبشی تفاضلی و پتانسیواستات مطالعه شد. آلیاژ فوق با پنج مرحله بلورینگی، رفتار حرارتی پیچیده‌ای نشان داد. محصول هر مرحله بلورینگی و سختی نمونه، پس از گرمایش پیوسته تا دمای پایان بلورینگی مشخص شد. این آلیاژ با دانسیتهٔ جریان خوردگی معادل ۰/۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع در محلول NaCl با غلظت ۳/۵ درصد گزینهٔ مناسبی برای کاربردهای مهندسی و پزشکی است. با گرمایش آلیاژ در محدودهٔ مذاب تحت تبرید، تغییرات نرخ خوردگی ناچیز بود و پس از آن با وقوع بلورینگی، کاهش در مقاومت به خوردگی مشاهده شد.*


**واژه‌های کلیدی** آلیاژ آمورف توده‌ای پایه تیتانیم، رفتار حرارتی، بلورینگی، رفتار خوردگی.

# Investigation of Thermal and Corrosion Behavior of a Ti-Based Bulk Metallic Glass with Composition of $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$

Z. Jamili Shirvan		Gh. Heidari


**Abstract**

*Structure, thermal and corrosion behavior of $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ bulk metallic glass in two different solutions were studied using X-ray diffraction pattern, Vickers micro hardness test, Differential Scaning Calorimetry and tafel polarization methods. The amorphous samples were heated up to the final temperature of crystallization. It was revealed that the studied alloy has complex crystallization behavior including 5 steps of crystallization. Crystallized phases of each crystallization step and its hardness were identified. The studied alloy with corrosion current density of 0.4 μA/cm$^2$ in 3.5wt % NaCl solution is a suitable candidate for engineering and biomedical applications. Heating the samples in super cooled region showed insignificant changes in corrosion rate. An obvious decrease in corrosion resistance was observed in samples heated in crystallization region.*


**Key Words** Ti-based bulk metallic glass, Thermal behavior, Crystallization, Corrosion behavior.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۱۲/۲۹ تاریخ پذیرش آن ۹۹/۱۰/۲۹ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، استادیار دانشکده مواد و شیمی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران.

**Email:** Jamili@esfarayen.ac.ir

(۲) استادیار دانشکده مواد و شیمی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران.

**DOI:** 10.22067/jmme.2021.58869.0

## مقدمه

آلیاژهای آمورف توده‌ای (BMGs) یا شیشه‌های فلزی پایه تیتانیم به‌دلیل کاربرد در تجهیزات مهندسی، صنعت هوافضا و صنعت پزشکی مورد توجه ویژه محققان هستند [1]. این دسته از مواد BMG از خواصی نظیر استحکام ویژهٔ بالا، دانسیتهٔ پایین، مدول الاستیک پایین و مقاومت به خوردگی عالی برخوردارند و در مقایسه با آلیاژهای پایه زیرکونیوم به‌عنوان آلیاژهایی پرکاربرد، از قیمت پایین و منابع معدنی فراوان برخوردارند [2]. یکی از ویژگی‌های آلیاژهای BMG پایه تیتانیم که کاربرد مهندسی آن‌ها را محدود کرده است، محدودیت در اندازهٔ قابل تولید این مواد و به‌عبارتی قابلیت شیشه‌ای‌شدن (Glass Forming Abbility (GFA)) پایین این دسته است [3,4] که مطالعات گسترده‌ای را در دو حوزه آلیاژسازی [9-5] و اتصال‌دهی این مواد [13-10] طی چند سال اخیر به‌دنبال داشته است. Ke Fu Yao و همکارانش مطالعات زیادی در حوزهٔ تولید آلیاژهای آمورف توده‌ای پایه تیتانیم دارند و موفق به تولید آلیاژهایی با قطر تا ۵۰ میلی‌متر و با محدودهٔ مذاب تحت تبرید وسیع شده‌اند [9-5]. که از آن جمله می‌توان به آلیاژ با ترکیب $(Ti41Zr25Be28Fe6)_{93}Cu7$ اشاره کرد که با قطر قابل تولید بیش از ۲۰ میلی‌متر و محدودهٔ تحت تبرید ۸۱ کلوین [5] جزو آلیاژهای مطرح برای کاربردهای مهندسی نظیر تولید انواع میکروچرخ‌دنده‌ها و احتمالا کاربردهای پزشکی است.

آلیاژهای آمورف توده‌ای شبه پایدار هستند و تمایل به تحول به‌حالت بلورین در طول حرارت‌دهی پیوسته دارند [14]، بنابراین تعیین پایداری حرارتی آن ها از دید گاه تکنولوژیکی و علمی ضروری است.

به‌منظور وسعت‌بخشیدن به کاربردهای صنعتی آلیاژهای آمورف توده‌ای، بررسی رفتار خوردگی آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

از آنجایی که فلزات شیشه‌ای (آمورف) دارای انرژی زیادی هستند، زیرا در نرخ‌هایی بسیار سریع‌تر نسبت به نرخ‌های انجماد تعادلی منجمد می‌شوند، انتظار می‌رود که نرخ‌های خوردگی بالاتری را نشان دهند. اما مقاومت به خوردگی عالی آلیاژهای شیشه‌ای در مقایسه با آلیاژهای بلورین با ترکیب مشابه به فاکتورهای زیر نسبت داده می‌شود [15]:

۱. از آنجایی که نوارهای آلیاژهای شیشه‌ای با روش‌های انجماد سریع (RSP) تولید می‌شوند، زمان کافی برای نفوذ اتمی در ضمن انجماد به‌طور محسوس وجود ندارد و جدایش اتمی اتفاق نمی‌افتد. در نتیجه آلیاژ آمورف منجمدشده، ترکیب شیمیایی همگنی را نشان می‌دهد.
۲. فاز شیشه‌ای فاقد هر نوع عیب بلورین نظیر مرزهای دانه، نابجایی‌ها و رسوبات فاز ثانویه است که این عیوب می‌توانند به‌عنوان سلول‌های گالوانیک برای شروع خوردگی موضعی عمل کنند.
۳. از آنجایی که لایه‌های محافظ (Passive films)، به‌صورت یکنواخت روی سطوح آلیاژ شیشه‌ای تشکیل می‌شوند، مقدار اندکی از عناصر آلیاژی پسیوکننده نسبت به یک آلیاژ بلورین نیاز است تا به یک پایداری مشابه از فیلم پسیو دست یافت [17-15].

در نتیجه وقوع بلورینگی در بیشتر آلیاژهای آمورف به‌دلیل تخریب همگنی ریزساختار و ترکیب شیمیایی، مقاومت به خوردگی آلیاژ کاهش پیدا می‌کند [18]. به‌عبارتی با وقوع بلورینگی در آلیاژ آمورف، پتانسیل خوردگی آلیاژ در محیط خورنده کاهش یافته و دانسیتهٔ شدت جریان خوردگی آن افزایش می‌یابد. این افت مقاومت به خوردگی با وقوع بلورینگی در آلیاژ آمورف، بیانگر این موضوع است که لایهٔ پسیو تشکیل‌شده روی سطح آلیاژ آمورف در محیط خورنده در حالت آندی، از تراکم و قابلیت حفاظت بهتری نسبت به حالت بلورین آن برخوردار است [19,20].

در مواردی نظیر آلیاژهای $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{38}Pd_{12}$ [21] و $Ti_{42}Zr_{40}Si_{15}Ta_3$ [22] نیز به‌دلیل تشکیل فازهای نانوبلور نظیر $\alpha-Ti$ یا کاهش حجم آزاد، کاهش پتانسیل خوردگی و کاهش شدت جریان خوردگی در آلیاژ بلورین در مقایسه با آلیاژ آمورف مشاهده شده است.

دربارهٔ آلیاژهای شیشه‌ای پایه منیزیم گزارش شده است که هنگامی که یک فاز ثانویه در شیشهٔ فلزی ایجاد شود،

زمانی که خوردگی توسعه پیدا می‌کند، توزیع پیوستهٔ زمینهٔ شیشه‌ای قادر خواهد بود از خوردگی جلوگیری کند و به‌عبارتی از پخش‌شدن از یک دانه به دانه بعدی به‌طور مستقیم از طریق زمینهٔ شیشه‌ای ممانعت می‌کند. بنابراین خوردگی متوقف می‌شود و بعد از اینکه فازهای بلورین حل شدند، یک زمینهٔ شیشه‌ای پیوسته در معرض انحلال قرار می‌گیرد [23,24]. اگر فاز بلورین به‌صورت نانوذره باشد و پتانسیل شیمیایی زیادی ارائه کند، مقاومت به خوردگی آلیاژ آمورف محتوای فاز نانوبلور کاهش پیدا نمی‌کند و حتی افزایش می‌یابد [25,26].

اگرچه ریز ساختار و ترکیب شیمیایی آلیاژ فاکتورهای تعیین‌کننده در مقاومت به خوردگی آلیاژ آمورف به حساب می‌آیند، محیط عمل نیز فاکتور مهمی در ارزیابی خواص خوردگی مطرح می‌شود. مشخص شده است که شدت جریان خوردگی در محلول $HCl > HNO_3 > NaCl > H_2SO_4$ برای یک آلیاژ پایه زیرکونیوم است [27-32].

در این پژوهش به بررسی رفتار حرارتی آلیاژ آمورف توده‌ای $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ و رفتار خوردگی آن در دو محلول مختلف، در حالت ریخته‌گری‌شده و در طول مراحل تبلور پرداخته می‌شود.

## مواد و روش تحقیق

شمش اولیه آلیاژ با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ به‌روش قوس الکتریک از عناصر Cu, Fe, Be, Zr, Ti خالص (با خلوص بالای ۹۹,۹ درصد) تحت اتمسفر گاز آرگون با خلوص بالا (بیش از ۹۹/۹۹ درصد) و در مجاورت تیتانیم مذاب به‌عنوان جاذب اکسیژن احتمالی موجود در محفظه کوره تولید شد. بلوکهٔ BMG در ابعاد mm ۷۰×۱٤×۸ به‌روش ریخته‌گری چرخشی (Tilt pour casting) در قالب مسی تحت خلائی زیر $۲×۱۰^{-۳}$ Pa با ذوب هم‌زمان دو شمش تولید شد. پس از بررسی ساختار به‌کمک XRD و اطمینان از آمورف‌بودن ساختار، برش‌هایی برای آزمون‌های مختلف تهیه شد.

جهت مطالعه رفتار بلورینگی غیرهم‌دمای آلیاژ تولیدشده، نمونه‌هایی به وزن حدود mgr ۲ برش و تحت حرارت‌دهی پیوسته در نرخ $k.min^{-1}$ ۱۰ از دمای محیط تا دمای C ۸۰۰ (بالاتر از دمای ذوب آلیاژ) تحت اتمسفر گاز آرگون خالص به‌کمک دستگاه DSC مدل Netzsch STA 449 F3 قرار گرفتند.

به‌منظور مطالعهٔ فازهای بلورین تشکیل‌شده در مراحل مختلف بلورینگی آلیاژ به‌طور غیرهم‌دما، دمای پایان پیک‌های بلورینگی در نرخ گرم‌کردن $k.min^{-1}$ ۱۰ شناسایی شدند. برای جلوگیری از اکسیداسیون احتمالی نمونه‌ها در کوره، پیش از قرارگیری داخل کوره در لولهٔ کوارتزی با خلائی معادل ۰,۰۱ بار محبوس شدند. سپس، نمونه‌های مدنظر تا دماهای مشخص‌شده در کورهٔ تیوبی با سرعت $k.min^{-1}$ ۱۰ تحت گرمایش پیوسته قرار گرفتند و بعد در آب کوئنچ شدند. تغییرات دمایی در محل قرارگرفتن نمونه در کوره $\pm$ ۱ ° C بود. پس از عملیات گرمایش پیوسته، ساختار نمونه‌ها به‌روش XRD به‌کمک دستگاه مدل Rigaku D/Max-RB با امواج Cu-Kα با نرخ اسکن deg./min. ٦ و با گام ۰,۰۲ درجه بررسی شد.

میکروسختی نمونه‌ها به‌روش ویکرز به‌کمک دستگاه با مدل MH – 5L با نیروی gf ۲۰۰ و زمان ماندگاری فرورونده پس از بارگذاری، به‌مدت ۵ ثانیه، و در ۵ نقطهٔ روی هر نمونه انجام شد.

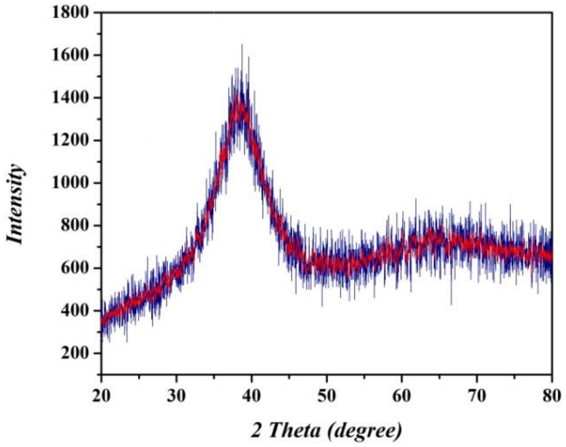
رفتار خوردگی آلیاژ آمورف اولیه و نمونه‌های تحت آنیل غیرهم‌دما تا دماهای مختلف، با استفاده از دستگاه پتانشیو استات/ گالوانواستات Autolab ( PGSTAT 302 N, Metrohm, Netherlands) مطالعه شد. برای این منظور نمونه‌های مدنظر در دو محلول مختلف NaCl با غلظت ۳/۵ درصد وزنی و سرم آزمایشگاهی (با PH نزدیک به بدن انسان) آزمایش شدند. از الکترود Ag/AgCl و پلاتین به‌ترتیب به‌عنوان الکترود مرجع و الکترود کمکی استفاده شد. برقراری اتصال الکتریکی بین نمونهٔ مورد آزمون و الکترود دستگاه به‌کمک سیم مسی و خمیر نقره صورت پذیرفت. ابعاد مقطع نمونه‌ها قبل از قرارگرفتن در محلول الکترولیت با

کولیس با دقت ۰٫۰۱ mm اندازه‌گیری شد. بعد از ۱۵ دقیقه غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول (به‌منظور ثابت‌شدن پتانسیل مدار باز)، پتانسیل مدار باز نمونه‌ها در طول ۱۲۰ ثانیه اندازه‌گیری شد و سپس آزمون خوردگی روی نمونه‌ها انجام شد. این مراحل برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شد.

## نتایج و بحث

### ساختار و رفتار حرارتی آلیاژ آمورف توده‌ای

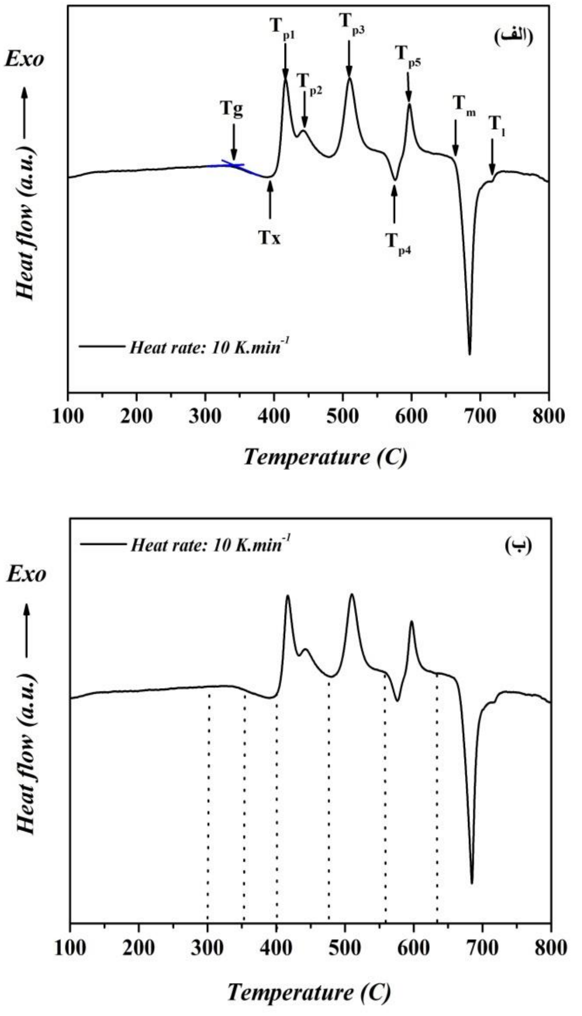
الگوی XRD آلیاژ BMG تولیدشده با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ در شکل (۱) نشان داه شده است. دو پیک پهن –شبیه به تپه– که مشخصهٔ ساختارهای آمورف است [15]، در این الگو مشاهده می‌شود.




شکل ۱ الگوی XRD آلیاژ آمورف توده‌ای با ترکیب -(Ti41Zr25Be28 Fe6) 93Cu7

تپهٔ اول، در محدودهٔ $30° \leq 2\theta \leq 45°$ و تپهٔ دوم در محدودهٔ $55° \leq 2\theta \leq 75°$ قرار دارد. در الگوی XRD به‌دست‌آمده، هیچ پیک مشخصی که نشان‌دهندهٔ حضور فاز بلورین در ساختار باشد، مشاهده نمی‌شود و در نتیجه ساختار آلیاژ تولیدشده آمورف است.

منحنی گرمایش پیوستهٔ آلیاژ پایه با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ در نرخ حرارت‌دهی ۱۰ $K.min^{-1}$ (در محدودهٔ دمایی ۱۰۰ تا ۸۰۰ °C ) در شکل (۲– الف) نشان داده شده است.




شکل ۲ (الف) الگوی DSC آلیاژ با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ با نرخ گرمایش ۱۰ $K.min^{-1}$ که دماهای مشخص‌شده در این شکل نشان داده شده‌اند، (ب) دماهای مربوط به عملیات حرارتی غیرهم‌دما روی نمونه‌های مختلف

موقعیت دماهای مشخصه شامل: دمای انتقال شیشه به مایع تحت تبرید ($T_g$)، دمای شروع فرایند بلورینگی ($T_{x1}$)، دماهای پیک بلورینگی ($T_{p1}$-$T_{p5}$)، دمای ذوب ($T_m$) و دمای پایداری فاز مذاب ($T_l$) در این شکل نشان داده شده است.

باتوجه‌به شکل (۲– الف)، پنج پیک گرمازا و سه پیک گرماگیر مشاهده می‌شود. پیک گرمازای اول (پیک آزادسازی ساختاری) در محدودهٔ دماهای پایین‌تر از $T_g$ قرار دارد. چهار پیک گرمازای بعدی که مربوط به تحولات بلورینگی در آلیاژ مورد بررسی هستند، در محدودهٔ دمایی بالاتر از $T_{x1}$ قرار

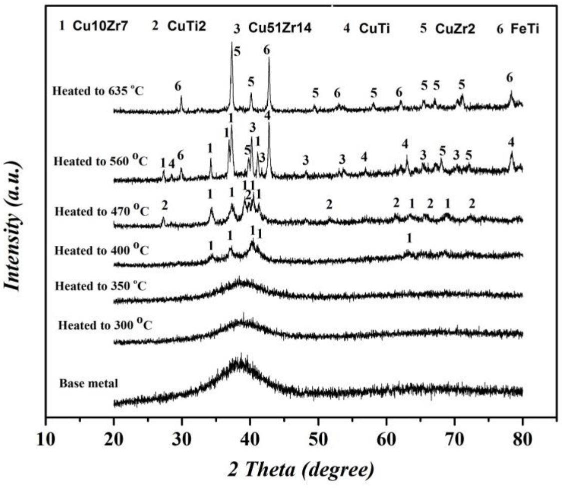
دارند.

پیک‌های گرمازای اول و دوم یا تحولات بلورینگی اول و دوم هم‌پوشانی دارند. دربارهٔ تحولات گرماگیر؛ پیک گرماگیر اول که پیک نسبتا کم‌عمق و عریضی است – حدفاصل $T_g$ و $T_{x1}$– مربوط به تحول انتقال شیشه به مایع تحت تبرید است. پیک گرماگیر دوم مربوط به استحالهٔ فازهای ناپایدار اولیه به فاز پایدار لاوه است [33]. پیک گرماگیر سوم، مربوط به تحول ذوب است و در دماهای بالا –حدفاصل $T_m$ و $T_l$– قرار دارد.

می توان گفت آلیاژ طی چهار تحول گرمازا و یک تحول گرماگیر به‌طور کامل بلورینه می‌شود و رفتار بلورینگی پیچیده‌ای دارد.

برای ارزیابی تغییرات ساختاری در طول گرمایش پیوسته و شناسایی فازهای بلورین پایدار در هر مرحلهٔ بلورینگی، نمونه‌هایی تحت حرارت‌دهی پیوسته با نرخ حرارت‌دهی $10\ k.min^{-1}$ تا دماهایی که در شکل (۲- ب) نشان داده شده است، قرار گرفتند.

نتیجهٔ آنالیز به‌کمک پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های آنیل‌شده در شرایط غیرهم‌دما در شکل (۳) ارائه شده است.




شکل ۳ الگوی XRD نمونه‌های آنیل غیرهم‌دما تا دماهای مختلف برای ارزیابی فازهای بلورین پایدار در هر مرحله از فرایند بلورینگی

الگوی XRD نمونه‌های حرارت‌دیده تا دمای ۳۰۰° C (زیر دمای انتقال شیشه به مایع تحت تبرید) و تا دمای C ۳۵۰° (بالاتر از دمای انتقال شیشه به مایع تحت تبرید) مشابه با آلیاژ اولیه است. حضور پیک پهن در الگوی پراش پرتو X این نمونه‌ها، نشان‌دهندهٔ آمورف‌بودن ساختار است. ترکیب بین فلزی $Cu_{10}Zr_7$ محصول مرحلهٔ اول بلورینگی، در الگوی XRD نمونهٔ تحت گرمایش پیوسته تا دمای ۴۰۰° C مشاهده شد. فازهای $Cu_{10}Zr_7$ و $CuTi_2$ به‌عنوان فازهای پایدار در الگوی پراش پرتو X نمونهٔ آنیل‌شده به‌صورت غیرهم‌دما تا دمای پایانی پیک دوم بلورینگی (دمای ۴۷۰° C) شناسایی شدند. باتوجه‌به هم‌پوشانی پیک‌های اول و دوم بلورینگی می‌توان گفت: در طول رشد فاز $Cu_{10}Zr_7$، فاز $CuTi_2$ جوانه‌زنی می‌کند. ترکیبات $Cu_{10}Zr_7$، CuTi، $Cu_{51}Zr_{14}$ و فاز لاوه با ترکیب $CuZr_2$، ترکیبات مشاهده‌شده در الگوی XRD نمونهٔ حرارت‌دیده تا دمای ۵۶۰° C هستند. باتوجه‌به شکل (۳)، دمای انتخابی ۵۶۰° C؛ دمایی است که تحول سوم بلورینگی خاتمه یافته و تحول گرماگیر میانی آغاز شده است. با در نظر گرفتن دو الگوی XRD اخیر می‌توان گفت: ترکیب بین فلزی $Cu_{51}Zr_{14}$ محصول مرحلهٔ سوم بلورینگی است. ترکیبات FeTi و $CuZr_2$ فازهای پایدار در دمای پایان بلورینگی – ۶۳۵° C – هستند. بنابراین، طی فرایند گرماگیر میانی ترکیبات $Cu_{10}Zr_7$ و $Cu_{51}Zr_{14}$ به فاز پایدار لاوه با ترکیب $CuZr_2$ تبدیل شده‌اند.

میانگین ریزسختی ویکرز نمونهٔ اولیه و نمونه‌های آنیل غیرهم‌دما در دماهای مختلف در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱ میانگین عدد میکروسختی ویکرز نمونه‌های آنیل غیرهم‌دما تا دماهای مختلف و آلیاژ پایه

| دمای (°C) | نمونه اولیه | ۳۰۰ | ۳۵۰ | ۴۰۰ | ۴۷۰ | ۵۶۰ | ۶۳۵ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| سختی(HV) | ۴۷۵ | ۴۸۵ | ۴۶۷ | ۵۳۰ | ۵۷۹ | ۶۰۷ | ۵۵۹ |

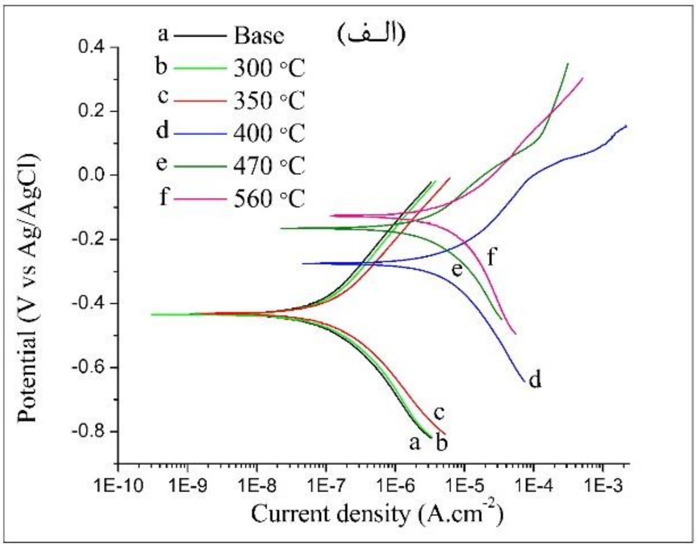
با گرمایش نمونه تا دمایی زیر دمای $T_g$ (دمای ۳۰۰ درجه) به‌دلیل پدیده آزادسازی ساختاری (structural relaxation)، سختی افزایش می‌یابد. حذف حجم آزاد اضافی محبوس‌شده در ضمن انجماد، در طول آزادسازی ساختاری

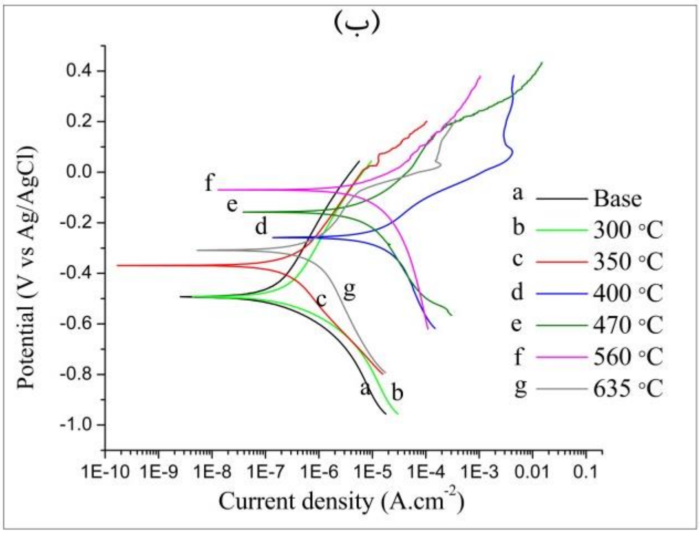
اتفاق می‌افتد [34,35].

نمونهٔ حرارت‌دیده تا دمایی بالاتر از دمای $T_g$ (دمای ۳۵۰ درجه)، افت سختی تا مقداری پایین‌تر از آلیاژ اولیه را نشان می‌دهد. در این شرایط، تغییرات ساختاری در آلیاژ BMG مربوط به ایجاد حجم آزاد تعادلی –باتوجه‌به دما– است [36]. افزایش حجم آزاد منجر به افت سختی می‌شود [37]. بعد از این مرحله، در نتیجهٔ تشکیل فازهای بلورین (ترکیبات بین فلزی) در زمینهٔ آمورف سختی افزایش می‌یابد [34]. در نمونهٔ آنیل‌شده در دمای ۶۳۵ درجه سانتی‌گراد، افت سختی احتمالا در نتیجهٔ درشت‌شدن فازهای بلورین در ساختار کاملا بلورینه است.

## رفتار خوردگی

رفتار خوردگی آلیاژ آمورف اولیه و نمونه‌های آنیل‌شـــده در دماهای مختلف، در دو محلول سرم آزمایشگاهی و محلول NaCl درصد ۳/۵ بررسی شد. شکل (٤– الف و ب) منحنی تافل خوردگی این نمونه‌ها را در دو محلول مختلف نشـــان می‌دهد.




شکل ٤ منحنی تافل نمونهٔ آمورف اولیه و نمونه‌های آنیل‌شده در: (الف) محلول سرم با PH مشابه بدن انسان (ب) محلول NaCl با غلظت ۳٫۵ درصد

جدول ۲ دانسیتهٔ جریان خوردگی و نرخ خوردگی آلیاژ پایه و نمونه‌های آنیل‌شده تا دماهای مختلف حاصل از منحنی تافل در (الف) محلول سرم، (ب) محلول NaCl با غلظت ۳٫۵ درصد

| داده/نمونه | فلز پایه | ۳۰۰ | ۳۵۰ | ۴۰۰ | ۴۷۰ | ۵۶۰ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| دانسیته جریان خوردگی ($nA.cm^{-2}$) | ۱۳۸ | ۱۱۸ | ۱۰۷ | ۶۵۱۲ | ۵۵۴۸ | ۵۸۱۶ |
| نرخ خوردگی (mm/year) | ۰/۰۰۱۳ | ۰/۰۰۱۱ | ۰/۰۰۱۰ | ۰/۰۶۲۲ | ۰/۰۵۲۹ | ۰/۰۵۵۵ |

(ب) محلول NaCl با غلظت ۳٫۵ درصد

| داده/نمونه | فلز پایه | ۳۰۰ | ۳۵۰ | ۴۰۰ | ۴۷۰ | ۵۶۰ | ۶۳۵ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| دانسیته جریان خوردگی ($nA.cm^{-2}$) | ۴۲۸ | ۴۵۰ | ۵۰۰ | ۷۴۳۲ | ۵۱۰۲ | ۵۵۰۶ | ۲۱۵۹ |
| نرخ خوردگی mm/year | $۴\times۱۰^{-۳}$ | $۴٫۳\times۱۰^{-۳}$ | $۴٫۸\times۱۰^{-۳}$ | $۷٫۰۹\times۱۰^{-۲}$ | $۴٫۹۸\times۱۰^{-۲}$ | $۵٫۳۶\times۱۰^{-۲}$ | $۲٫۰۶\times۱۰^{-۲}$ |

باتوجه‌به اینکه محلول نمک ۳/۵ درصد و محلول سرم حاوی یون فعال کلر هستند، می‌توان واکنش‌های زیر را برای خوردگی در این محیط‌ها پیشنهاد کرد (واکنش‌های ۱– ۴).

$$Zr(s) + Cl^{-}(eq) = ZrCl_4(eq) + 4e \quad (۱)$$

$$Ti(s) + Cl^{-}(eq) = TiCl_4(eq) + 4e \quad (۲)$$

$$Cu(s) + Cl^{-}(eq) = CuCl(s) + 4e \quad (۳)$$

$$Fe(s) + Cl^{-}(eq) = FeCl_2(eq) + 2e \quad (۴)$$

می‌توان گفت یون کلر از لایهٔ اکسیدی سطحی نفوذ می‌کند و در فصل مشترک فلز و لایهٔ سطحی با فلز واکنش می‌دهد و منجر به ایجاد کلریدهای فلزی می‌شود. کلریدهای فلزی حجم مولار بیشتری نسبت به اکسیدهای فلزی دارند. بنابراین، به‌دلیل انبساط حجمی و جوانه‌زنی حفره، لایهٔ اکسیدی سطحی تخریب می‌شود [38].

در آلیاژ آمورف توده‌ای مورد بررسی در مقاله حاضر با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ دانسیتهٔ جریان خوردگی در محلول NaCl ۳/۵ درصد به مقدار ۰/۴میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع و نرخ خوردگی ۰/۰۰۴ میلی‌متر در سال است که تقریبا با دانسیتهٔ جریان خوردگی و نرخ خوردگی آلیاژهای $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ [39] و $Ti_{45}Zr_5Cu_{45}Ni_5$ [40] برابر است. دانسیتهٔ جریان خوردگی آلیاژ $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ به مقدار ۰/۶۷ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع گزارش شده است [39] و نرخ خوردگی آلیاژ $Ti_{45}Zr_5Cu_{45}Ni_5$ در گسترهٔ $۱۰^{-۳}$ میلی‌متر در سال گزارش شده است [40]. با وجود عنصر نیکل در ترکیب آلیاژهای فوق، این آلیاژها دارای مقاومت به خوردگی برابر با آلیاژ ساخته‌شده در این تحقیق با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ که در آن عنصر آهن جایگزین عنصر نیکل شده است، هستند که دلیل آن مقادیر تیتانیم یا زیرکونیم کمتر آن‌هاست. لازم به ذکر است، دانسیتهٔ جریان خوردگی در فولاد AISI 316L مورد استفاده وسیع در صنعت پزشکی به مقدار ۱/۳۱۶ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع گزارش شده است [39] که ترکیب تولیدشده در این تحقیق به‌مراتب مقاومت به خوردگی بالاتری دارد.

دانسیتهٔ جریان خوردگی آلیاژ آمورف با ترکیب $Zr_{30.88}Ti_{33.57}Cu_7Ni_{5.39}Be_{23.16}$ [41] در محلول خوردگی NaCl ۳/۵ درصد به‌مقدار $۱/۸\times۱۰^{-۸}$ است که در مقایسه با آلیاژ مورد بررسی، از دانسیتهٔ جریان خوردگی پایین‌تری برخوردار است. آلیاژ $Zr_{30.88}Ti_{33.57}Cu_7Ni_{5.39}Be_{23.16}$ دارای مقادیر عناصر تیتانیم و زیرکونیم تقریبا برابری با آلیاژ $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ در این تحقیق است و عامل مقاومت به خوردگی بیشتر آن وجود عنصر نیکل در ترکیب آن است.

آلیاژ $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ در محلول سرم دانسیتهٔ جریان خوردگی به‌میزان ۰/۱۳۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع

و نرخ خوردگی به‌مقدار ۰/۰۰۱۳میلی‌متر در سال را نشان داد و باتوجه‌به اینکه فاقد عنصر حساسیت‌زای نیکل در بدن انسان است [41]، می‌تواند در کاربردهای پزشکی نظیر ایمپلنت‌های دندانی به خدمت گرفته شود.

با افزایش دمای آنیل تا ۳۵۰ °C دانسیتهٔ جریان خوردگی و نرخ خوردگی تقریبا نسبت به آلیاژ پایه تغییر چندانی نکرده است که بیانگر تغییرنکردن در ساختار نمونه‌هاست.

در واقع دمای ۳۰۰°C، دمایی در محدودهٔ آزادسازی ساختاری است که کاهش حجم آزاد در آلیاژ آمورف اولیه اتفاق می‌افتد [34,35]، اما چون آلیاژ مورد بررسی جزو آلیاژهای نوع مستحکم با فاکتور شکنندگی ۲۵ است [42]، بنابراین تغییر زیادی در مقدار حجم آزاد آلیاژ اولیه در طول گرمایش و در نتیجه در مقاومت به خوردگی آن ایجاد نمی‌شود.

در نمونهٔ آنیل‌شده در دمای ۳۵۰°C که دمایی در محدودهٔ مذاب تحت تبرید است و در این محدوده دمایی باتوجه‌به نتایج سختی‌سنجی افزایش در حجم آزاد مشاهده می‌شود، باتوجه‌به زیادشدن حجم آزاد انتظار افت مقاومت به خوردگی را داریم که تا حدی در محلول NaCl ۳/۵ درصد این نتیجه مشاهده می‌شود. باتوجه‌به مستحکم‌بودن آلیاژ، افزایش در حجم آزاد در این محدوده دمایی نیز ناچیز است. بنابراین، مجددا تغییرات دانسیتهٔ جریان و نرخ خوردگی ناچیز است.

بنابراین، در کاربردهای مهندسی مثل تولید میکروچرخ‌دنده‌ها یا ایمپلنت‌های دندانی که نیازمند گرمایش نمونه تا محدودهٔ مذاب تحت تبرید است، می‌توان گفت دربارهٔ آلیاژ $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ افت مقاومت به خوردگی قابل اغماض است.

در نمونه‌های آنیل‌شده در دمای ۴۰۰°C و بالاتر، کاهش مقاومت به خوردگی در مقایسه با قبل مشاهده می‌شود.

در نمونهٔ آنیل‌شده در دمای ۴۰۰°C، مقدار دانسیتهٔ جریان خوردگی در هر دو محلول افزایش قابل ملاحظه‌ای را در مقایسه با قبل نشان می‌دهد که بیانگر تغییر ساختار آلیاژ در این دماست. به‌عبارتی، با افزایش دمای آنیل تا ۴۰۰ °C پتانسیل خوردگی به‌سمت مقادیر مثبت افزایش یافته است که علت آن ایجاد فاز $Cu_{10}Zr_7$ در زمینه آمورف با پتانسیل مثبت است.

در دمای ۴۷۰ °C در مقایسه با دمای ۴۰۰ °C کاهش شدت جریان خوردگی و نرخ خوردگی مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از تشکیل فاز مقاوم $CuTi_2$ در زمینه باشد [43].

در نمونهٔ ۵۶۰ °C مجددا افزایش دانسیتهٔ جریان خوردگی و نرخ خوردگی مشاهده می‌شود که در نتیجه حضور فازهای مختلف در زمینه و افزایش مرز فازها در این ساختار است که محل‌های پرانرژی و مستعد برای افزایش شدت خوردگی هستند. همچنین ظهور فازهای متنوع با پتانسیل‌های متفاوت از زمینه، منجر به خوردگی گالوانیکی و درنهایت تشدید خوردگی در این دما می‌شود.

نمونهٔ آنیل‌شده در دمای ۶۳۵ °C در محلول NaCl با غلظت ۳,۵ درصد، کاهش عمده‌ای در دانسیتهٔ شدت جریان خوردگی و نرخ خوردگی نشان می‌دهد که در میان نمونه‌های دارای فاز بلورین، کمترین مقدار است. در این دما بلورینگی خاتمه یافته است و باتوجه‌به پهنای پیک‌ها در الگوی XRD، می‌توان گفت ساختار درشت‌دانه شده است که نتایج سختی‌سنجی نیز این مطلب را تأیید می‌کنند. بنابراین، تعداد فازهای محدود و در نتیجه وقوع خوردگی گالوانیکی در مناطق محدود و درشت‌دانگی ساختار و در نتیجه کاهش مناطق پرانرژی مرزدانه‌ای، افزایش مقاومت به خوردگی این نمونه را نتیجه می‌دهد.

## نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر پس از تولید موفق آلیاژ آمورف توده‌ای پایه تیتانیم با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$، رفتار حرارتی آن مطالعه شد. آلیاژ فوق با پنج مرحله تبلور پیش از ذوب، رفتار حرارتی پیچیده‌ای دارد. در ادامه فازهای تشکیل‌شده در هر مرحله از تبلور با گرمایش پیوستهٔ آلیاژ تا پایان مرحلهٔ بلورینگی مدنظر شناسایی شدند. در بررسی سختی نمونه‌های

عملیات حرارتی‌شده در مقایسه با نمونهٔ اولیه، کاهش سختی با آنیل نمونه در دمایی در محدودهٔ مذاب تحت تبرید و افزایش سختی با شروع تشکیل فازهای بلورین مشاهده شد.

در ادامه رفتار خوردگی آلیاژ پایه، پس از گرمایش تا دمایی در مرحله آزادسازی ساختاری، پس از گرمایش تا دمایی در محدودهٔ مذاب تحت تبرید و پس از هر مرحله تبلور مطالعه شد.

آلیاژ $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ با قطر قابل تولید بیش از ۲۰ میلی‌متر و محدودهٔ مذاب تحت تبرید ۸۱کلوین و سرعت خوردگی ۰/۰۰٤ میلی‌متر در سال در محلول NaCl با غلظت ۳,۵درصد و ۰/۰۰۱۳میلی‌متر در سال در محلول سرم پزشکی، گزینهٔ مناسبی برای کاربردهای مهندسی و پزشکی است.

## مراجع


1. Xia, M. X., Ma, C. L., Zheng, H. X., and Li, J. G., "Preparation and Crystallization of $Ti_{53}Cu_{27}Ni_{12}Zr_{3}Al_{7}Si_{3}B_{1}$ Bulk Metallic Glass with Wide Supercooled Liquid Region", *Material Science and Engineering A,* Vol. 390, pp. 372-375, (2005).
2. Gong, P., Yao, K. F., Wang, X., Shao, Y., "Centimeter-Sized Ti-Based Bulk Metallic Glass with High Specific Strength", *Journal of Progress in Natural Science: Materials International,* Vol 22, NO. 5, pp. 401-406, (2012).
3. Pilarczyk, W., "Structure and properties of Zr-based bulk metallic glasses in as-cast state and after laser welding", *Materials,* DOI: https://doi.org/10.3390/ma11071117.
4. Wang, D., Li, N., Liu, L., "Magnetic pulse welding of a Zr-based bulk metallic glass with aluminum plate", *Intermetallics,* Vol. 93, pp.180–185, (2018).
5. Gong, P., Wang, X., Shao, Y., Chen, N., Liu, X., Yao, K.F., "A TiZrBeFeCu bulk metallic glass with superior glass-forming ability and high specific strength", *Intermetallics,* Vol. 43, pp. 177-181, (2013).
6. Gong, P., Yao, K.F., Shao, Y., "Lightweight Ti–Zr–Be–Al bulk metallic glasses with improved glass-forming ability and compressive plasticity", *Journal of non-crystalline solids,* Vol. 358, pp. 620–2625, (2012).
7. Gong, P., Wang, X., Shao, Y. "Ti-Zr-Be-Fe quaternary bulk metallic glasses designed by Fe alloying", *Science China; Physics, Mechanics & Astronomy,* Vol. 56, pp. 2090–2097, (2013).
8. Zhao, S. F., Gong, P. Li, J. F., Chen, N., Yao, K. F., "Quaternary Ti–Zr–Be–Ni bulk metallic glasses with large glass-forming ability", *Materials and Design,* Vol. 85, pp. 564–573, (2015).
9. Gu, J., Yang, X., Zhang, A., Shao, Y., Zhao, S.F, Yao, K. F., "Centimeter-sized Ti-rich bulk metallic glasses with superior specific strength and corrosion resistance", *Journal of non-crystalline solids,* Vol. 512, pp. 206–210, (2019).
10. Wang, G., Huang, Y. J., Makhanlall, D., Shen, J., "Resistance spot welding of Ti40Zr25Ni3Cu12Be20 bulk metallic glass: experiments and finite element modeling", Rare Metals, DOI 10.1007/s12598-014-0354-8, (2014).
11. Tao, P. G., Zhang, W. W., Tu, Q., Yang, Y. Z., "The evolution of microstructures and the properties of bulk

metallic glass with consubstantial composition laser welding", *Metals,* Vol. 6, pp 233-242, (2016).

12. Wang, G., Huang, Y.J., Makhanlall, D., Shen , J., "Friction joining of Ti40Zr25Ni3Cu12Be20 bulk metallic glass", *Journal of Materials Processing and Technology,* Vol. 212, pp. 1850–1855, (2012).
13. Jamili- Shirvan, Z., Haddad- Sabzevar, M., Vahdati- Khaki, J., Chen, N., Shi, Q. Y., Yao, K. F., "Microstructure characterization and mechanical properties of Ti-based bulk metallic glass joints prepared with friction stir spot welding process", *Material Design,* Vol. 100, pp. 120–131, (2016).
14. Wang, W. H., Dong, C., Shek, C., "Bulk Metallic Glasses", *Journal of Material Science and Engineering R: Reports,* Vol. 44, pp. 45-89, (2004).
15. Sorayana, S. Inoue, A., "Bulk metallic glasses", Taylor and Francis group, International Standard book Number-13:978-1-4200-8597-6 (EBook-PDF), (2011).
16. Miller, M., Liaw, P., "Bulk metallic glasses: an overview", *Springer publication,* USA, pp. 10, (2008).
17. Scully, J. R., Gebert, A., Payer, J. H., "Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses", *Journal of Materials research,* Vol. 17, NO. 6, pp. 302-313, (2007).
18. Pang, S. J., Liu, Y., Zhang, T., "New Ti-based Ti–Cu–Zr–Fe–Sn–Si–Ag bulk metallic glass for biomedical applications", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 625, pp. 323-327, (2015).
19. Wang, R. R., Wang, Y. Y., Yang, J., "Influence of heat treatment on the mechanical properties, corrosion behavior, and biocompatibility of Zr56Al16Co28 bulk metallic glass", *Journal of Non- Crystalline Solids,* Vol. 411, pp. 45-52, (2015).
20. Guo, S. F., Liu, Z., Chan, K. C., "A plastic Ni-free Zr-based bulk metallic glass with high specific strength and good corrosion properties in simulated body fluid". *Materrials Letters,* Vol. 84, pp. 81-84, (2012).
21. Fornell, J., Steenberge, N.V., Varea, A., "Enhanced mechanical properties and in vitro corrosion behavior of amorphous and devitrified Ti40Zr10Cu38Pd12metallic glass", *Journal of Mechanical Behavior of Biological Material,* Vol. 4, NO. 4, pp. 1709–1717, (2011).
22. Huang, C. H., Lai, J. J., Wei, T. Y., "Improvement of bio-corrosion resistance for Ti42Zr40Si15Ta3 metallic glasses in simulated body fluid by annealing within supercooled liquid region", *Material Science and Engineering C,* Vol. 52, pp. 144-150, (2015).
23. Wang, J. F., Huang, S., Wei, Y. Y., "Enhanced mechanical properties and corrosion resistance of a Mg–Zn–Ca bulk metallic glass composite by Fe particle addition", *Materials Letters,* Vol. 91, pp. 311–314, (2013).
24. Zhang, X. L., Chen, G., Bauer, T., "Mg-based bulk metallic glass composite with high biocorrosion resistance and excellent mechanical properties", *Intermetallics,* Vol. 29, pp. 56-60, (2012).
25. Gu, Y., Zheng, Z., Niu, S. Z., "The seawater corrosion resistance and mechanical properties of Cu47.5Zr47.5Al5 bulk metallic glass and its composites", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 380, pp. 135-140, (2013).
26. Kai, W., Kao, P. C., Chen, W. S., "The oxidation behavior of a Ti50Cu28Ni15Sn7 bulk metallic glass at 400–

500 °C", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 504s, pp. s180–s185, (2010).

27. Pourgashti, M. H., Marzbanrad, E., Ahmadi, E., "Corrosion behavior of Zr41.2Ti13.8Ni10Cu12.5Be22.5 bulk metallic glass in various aqueous solutions", *Materials Design*, Vol. 31, pp. 2676–2679, (2010).
28. Gebert, A., Buchholz, K., Eckert, J., "Hot water corrosion behaviour of Zr–Cu–Al–Ni bulk metallic glass", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 316, pp. 60-65, (2001).
29. Ningshen, S., Kamachi Mudali, U., Krishnan, R., "Corrosion behavior of Zr-based metallic glass coating on type 304L stainless steel by pulsed laser deposition method", *Surface Coating Technology*, Vol. 205, pp. 3961-3966, (2011).
30. Cai, A. H., Xiong, X., Liu, Y., "Corrosion behavior of Cu55Zr35Ti10 metallic glass in the chloride media", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 134, pp. 938-944, (2012).
31. Wang, T., Wu, Y. D., Hui, X. D., "Novel Ti-based bulk metallic glasses with superior plastic yielding strength and corrosion resistance", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 642, pp. 297-303, (2015).
32. Guo, S. F., Chan, K. C., Jiang, X. Q., "Atmospheric RE-free Mg-based bulk metallic glass with high bio-corrosion resistance", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 379, pp. 107-111, (2013).
33. Chan, K.Y., Man, P.J., Kyu, L.J., Tae, K.W., Hyang, K.D., "Precipitation of stable icosahedral phase in Ti-based amorphous alloys", *Materials Transactions*, Vol. 44, NO. 10, pp. 1978-1981, (2003).
34. Zhang, Z., Xie, J.X., "Influence of relaxation and crystallization on micro-hardness and deformation of bulk metallic glass", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 407, pp. 161-166, (2005).
35. Dmowski, W., Fan, C., Morrison, M.L., Liawa, P.K., Egami, T., "Structural changes in bulk metallic glass after annealing below the glass-transition temperature", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 471, pp. 125-129, (2007).
36. Biraja, P. K., Stephen, G., Palakkal, A. K., Katharine, M. F., "Characterization of free volume changes associated with shear band formation in Zr- and Cu-based bulk metallic glasses", *Intermetallics*, Vol. 12, pp. 1073-1080, (2004).
37. Bhowmick, R., Raghavan, R., Chattopadhyay, K., Ramamurty, U., "Plastic flow softening in a bulk metallic glass", *Acta Materialia*, Vol. 54, NO. 16, pp. 4221-4228, (2006).
38. Yang, Y. J., Fan, X. D., Wang, F.L., Qi, H. N., Yue, Y., Ma, M. Z., Zhang, X. Y., Li, G., Liu, R. P., "Effect of Nb content on corrosion behavior of Ti-based bulk metallic glass composites", *Applied Surface Science*, Vol. 471, pp. 108-117, ( 2019).
39. Hemmati, M., Pourgashti, M.H., Marzbanrad, E., Ahmadi, E., "Corrosion behavior of Zr41.2Ti13.8Ni10Cu12.5Be22.5 bulk metallic glass in various aqueous solutions", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 2676–2679, (2010).
40. Pang, S. J., Men, H., Shek, C. H., Ma, C., Inoue, A., Zhang, T., "Formation, thermal stability and corrosion behavior of glassy Ti45Zr5Cu45Ni5 alloy", *Intermetallics*, Vol. 15, pp. 683-686, (2007).

41. Yang, Y. J., Jin, Z. S., Ma, X. Z., Zhang, Z. P., Zhong, H., Ma, M. Z., Zhang, X. Y., Li, G., Liu, R. P., "Comparison of corrosion behaviors between Ti-based bulk metallic glasses and its composites", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 750, pp. 757-764, (2018).
42. Jamili-Shirvan, Z., Haddad-Sabzevar, M., Vahdati-Khaki, J., Yao, K. F., "Thermal behavior and non-isothermal crystallization kinetics of (Ti41Zr25Be28Fe6)93Cu7 bulk metallic glass", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 447, pp. 156-166, (2016).
43. Pang. S.J., Liu, Y., Zhang, T., "New Ti-based Ti–Cu–Zr–Fe–Sn–Si–Ag bulk metallic glass for biomedical applications", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 625, pp. 323-327, (2015).

# حذف آرسنیک از محلول لیچینگ باردار با استفاده از روش انعقاد الکتروشیمیایی*

مقاله پژوهشی

سید مرتضی موسوی راد [۱] علی حسن‌زاده سبلوئی [۲]


## چکیده

در مطالعه حاضر، فرآیند انعقاد الکتروشیمیایی (الکتروکواگولاسیون) در صنایع معدنی به منظور حذف یون آرسنیک از محلول لیچینگ باردار (PLS) کارخانه فرآوری مس، مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه ها حاصل از شبیه سازی فرآیند لیچینگ و با افزودن نمک آرسنیک سه ظرفیتی (NaAsO2) تهیه گردید. تأثیرات سه پارامتر مستقل مانند pH ($X_1$)، زمان الکترولیز ($X_2$)، چگالی جریان ($X_3$) با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بمنظور بررسی حذف آرسنیک از محلول PLS، بررسی شد. این طرح شامل ۱۷ مجموعه آزمایش با استفاده از سیستم الکتروکواگولاسیون می باشد. در این تحقیق، طرح آزمایش باکس – بنکن در روش سطح پاسخ با سه عامل عددی در سه سطح برای بررسی اثر تعاملی متغیرهای فرآیند به منظور بررسی راندمان حذف آرسنیک از محلول لیچینگ با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون، مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه برای فرآیند الکتروکواگولاسیون در pH: ۶/۵، زمان الکترولیز: ۱۱۴ دقیقه و چگالی جریان الکتریکی ۶۵/۳ $A/m^2$، با راندمان حذف ۹۶/۸۸٪ حاصل شد. نتایج نشان داد که قابلیت فرآیند الکتروکواگولاسیون به عنوان یک روش قابل اعتماد و قابل اطمینان به منظور حذف یون های فلزی بخصوص یون آرسنیک از پساب های صنایع معدنی به ویژه در کارخانجات فرآوری مواد معدنی بسیار مطلوب می باشد.


**واژه‌های کلیدی** محلول لیچینگ باردار ، انعقاد الکتروشیمیایی، آرسنیک، روش سطح پاسخ.

# Removal of Arsenic from Pregnant Leaching Solution Using Electrochemical Coagulation Method

S.M. Moosavirad A. Hasanzadeh-Sablouei

**Abstract** *In the present study, the electrochemical coagulation process (electrocoagulation) in the mining industry to remove arsenic ions from the charged leaching solution of PLS (copper processing plant) has been investigated. Samples were obtained by simulating the leaching process by adding trivalent arsenic salt ($NaAsO_2$). The effects of three independent parameters such as pH ($X_1$), electrolysis time ($X_2$), current density ($X_3$) were investigated using the response surface methodology (RSM) to investigate the removal of arsenic from PLS solution. This design includes 17 sets of experiments using electrocoagulation system. In this study, the Box-Benken test design in the response surface method with three numerical factors at three levels was investigated to investigate the interactive effect of process variables to evaluate the efficiency of arsenic removal from leaching solution using electrocoagulation method. The optimal conditions for the electrocoagulation process were determined at pH 6.50, electrolysis time: 114 minutes and electric current density of 65.3 $A/m^2$, with a removal efficiency of 96.88%. The results showed that the ability of electrocoagulation process as a reliable method to remove metal ions, especially arsenic ions from the effluents of the mining industry, especially in mineral processing plants is very desirable.*

**Keywords** Pregnant Leaching Solution, Electrochemical Coagulation, Arsenic, Response Surface Methodology.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹۹/۷/۷ تاریخ پذیرش آن ۹۹/۱۲/۲ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسؤل: استادیار، گروه پژوهشی محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران.

**Email**: s.m.moosavirad@kgut.ac.ir

(۲) کارشناس ارشد، معاونت امور معادن و صنایع معدنی، سازمان صنعت، معدن و تجارت استان کرمان، کرمان، ایران.

**DOI:** 10.22067/jmme.2021.58937.0

**مقدمه**

در سال های اخیر آگاهی عمومی در مورد اثرات طولانی مدت آب های حاوی یون های فلزات سنگین، افزایش یافته است. یون های آرسنیک از جمله این فلزات سنگین هست که در پساب های صنعتی وجود دارد و مشکلات زیست محیطی زیاد را در طبیعت بوجود می آورد.

آرسنیک یک عنصر متالوئید(شبه فلز)در گروه A از جدول تناوبی است و به عنوان موادنیمه هادی، آلیاژها، داروسازی، مواد نگهدارنده و غیره به طور گسترده مصرف می شود.به دلیل استخراج بیش از حد معادن و ذوب شدن ،تخلیه فاضلاب های صنعتی بدون تصفیه و استفاده گسترده از آرسنیک وترکیبات آن ،آلودگی آرسنیک در آب جدی تر می شود واین تهدید بزرگی برای زندگی بیش از ۱۴۰ میلیون نفر در سراسر جهان محسوب می شود[3-1] .

قرارگرفتن درمعرض آرسنیک میتواند بر روی پوست،کبد، مثانه، قلب و عروق، دستگاه گوارش، تنفسی و عصبی تاثیر منفی بگذارد[4] . گزارش شده است که در بنگلادش میلیون ها نفر از افراد از سرطان پوست و سرطان اندام های داخلی رنج می برند از این تعدادیک نفر در هر پنج نفر جان می دهد. ۱۹/۶میلیون نفر در چین نیز در معرض خطر مصرف آبهای زیر زمینی آلوده به آرسنیک هستند.درنتیجه حذف آرسنیک از آب موضوعی مهم در سراسر جهان است وارائه یک راه حل پایدار برای از بین بردن آرسنیک یک نیاز ضروری است. مصرف طولانی مدت آبهای زیرزمینی با غلظت بالای آرسنیک باعث ایجاد مشکلات جدی برای سلامتی از جمله ضایعات پوستی ،سرطان پوست،سرطان اندام های داخلی می شود. بنابراین سازمان بهداشت جهانی وسازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده حداکثر میزان آلودگی در آب آشامیدنی را از۵۰ به ۱۰ میکروگرم برلیتر کاهش داده اند[6-5]. بنابراین افزایش فناوری های ایجادشده و توسعه فناوری های جدید تصفیه برای از بین بردن آرسنیک از آبهای زیرزمینی به کمتر از ۱۰ میکروگرم برلیتر از اهمیت ویژه برخوردار می شوند. آرسنیک بطور عمده به عنوان آرسنات درمحیط اکسیدکننده وجود دارد و در هنگام کاهش شرایط آرسنیت گونه غالب است. با این حال هردو به عنوان(III) و به عنوان (V)به دلیل فرآیندهای اکسیداسیون آهسته ممکن است اتفاق بیفتد.

منابع معدنی و ذوب از نظر تاریخی دو صنعت پیشرو در فرآیند تولید فاضلاب حاوی فلزات و نمک های مختلف مانند آرسنیک در استان کرمان هستند.

توجه به این نکته ضروری است که بسته به فرآیند بکار رفته و شرایط محلی، هزینه کلی تصفیه آب آلوده به فلز متفاوت است. بطورکلی عوامل اصلی در انتخاب روش تصفیه مناسب پساب معدنی شامل کاربردفنی، سادگی و مقرون به صرفه بودن می باشد. در طول دهه های گذشته از تکنیک های بیشماری برای حذف فلزات سمی از پساب استفاده شده است این روش ها شامل انعقاد شیمیایی[7]، الکتروکواگولاسیون[8]، جذب[9]، تبادل یونی[11-10]. اسمزمعکوس[12] و فیلتراسیون غشایی[13] هستند. ثابت شده است که روش های فیزیکی مانند تبادل یونی، اسمزمعکوس و الکترودیالیز برای از بین بردن آرسنیک آب بسیار گران یا ناکارآمد هستند. درحال حاضر از روش های شیمیایی به دلیل مضراتی مانند هرینه های بالای نگهداری، مشکلات کار با لجن و دفع آن و خنثی کردن پساب استفاده نمی شود. از طرفی دیگر فناوری های مختلفی از جمله انعقاد شیمیایی، جذب، تصفیه غشاء، اسمز معکوس، اکسیداسیون و تبادل یونی برای حذف آرسنیک از فاضلاب ها پیشنهاد شده است. با این حال آنها دارای مشکلات زیادی از جمله زمان بر بودن، راندمان پایین حذف، مصرف اضافی مواد معرف شیمیایی، هزینه بالای کار و همچنین مقدار زیادی از آلاینده های ثانویه هستند[6-4] .

اخیرا فرایند الکتروکواگولاسیون می تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای از بین بردن آرسنیک از آب مورد استفاده قرار بگیرد[15-14]. الکتروکواگولاسیون به دلیل غلظت بالای الکترولیتها درفاضلاب به عنوان بخشی از الزامات ذوب شدن ،کارآمدترین واقتصادی ترین روش محسوب می شود. الکتروکواگولاسیون مزایای انعقاد شیمیایی کلاسیک را داراست و در بسیاری ازمشکلات اساسی

درکاربردهای عملی خود مانند تولید لجن بزرگ ،هزینه بالای کار وآلودگی ثانویه برتری دارد. از مزایای استفاده از الکتروکواگولاسیون میتوان به راندمان بالای حذف ذرات، مرکز تصفیه کوچک، هزینه نسبتاکم وامکان اتوماسیون کامل(خودکاری دستگاه) اشاره کرد.این روش باکاهش تولید لجن،حداقل نیاز مواد شیمیایی و سهولت کارایی توصیف می شود [16-18].

در حال حاضر با توجه به اثر بخشی درحذف سریع آرسنیک از پساب ها الکتروکواگولاسیون توجه بیشتری را به خود جلب کرده است زیرا نه تنها واکنش های الکترو شیمیایی رخ داده در آند و کاتد بلکه تولید داخلی لخته ها را نیز در بر می گیرد. تبادل یونی، جذب بر روی لخته های ایجادشده، اسمز معکوس، انعقاد، الکترودیالیز معکوس و هوادهی به عنوان بهترین فناوری های موجود توسط US_EPA درنظرگرفته می شود. این فناوری ها اغلب پرهزینه هستند و با مشکلات جایگزینی جاذب و دفع لجن غلیظ همراه هستند.

با توسعه سریع الکتروکواگولاسیون، مطالعات زیادی در مورد حذف آرسنیک از فاضلاب ها صورت گرفته است [19-22]. بیشتر مطالعات قبلی روی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرآیند الکتروکواگولاسیون برای از بین بردن آرسنیک متمرکز شده است؛ از جمله غلظت اولیه، pH، زمان تصفیه، چگالی جریان و.... برخی مطالعات برای بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، ارزیابی روند جذب و حذف این نوع از فلزات سنگین، با استفاده از دستگاه الکتروکواگولاسیون گزارش شده است. ارزیابی طراحی سیستم الکتروکواگولاسیون و ویژگیهای محصولات الکتروکواگولاسیون که نقش مهمی در حذف این یون های فلزی دارند، فقط در چند مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به مطالعات انجام شده، تاکنون هیچ یک از آنها به طور منظم مطالعاتی درباره حذف آرسنیک از پساب ها با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون را بیان نکرده اند.

الکتروکواگولاسیون فرایندی پیچیده است که در آن می توان از الکترودهایی مانند یون های آهن و آلومینیوم به عنوان منعقد کننده یا جاذب استفاده کرد. الکتروکواگولاسیون به دلیل مزایای بسیاری از جمله قابلیت تنظیم بافر pH ، سهولت کار، اتوماتیک بودن، مکانیسم ساده، تولید لجن کم و اندازه کوچک دستگاه یک روش امیدوار کننده است. گونه $Fe^{2+}$ با انحلال آندی الکترود تشکیل میدهد و گونه های $Fe^{3+}$ مانند گوتیت و لپیدوکروسیت اکسیده می شوند و کمپلکس هایی را در محلول تشکیل دهند[14,23].

از الکتروکواگولاسیون برای تصفیه انواع فاضلاب و پساب حاوی یون های مس استفاده شده است[24,25]. مکانیسم واکنش های شیمیایی که در فرایند الکتروکواگولاسیون رخ می دهد با واکنش های اصلی زیر در الکترودهای آلومینیوم نشان داده شده است[26]:

$$\textbf{Anode}: \mathbf{Al(s) \leftrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^-} \quad (۱)$$

$$\textbf{Cathode}: \mathbf{3H_2O(aq) + 3e^- \leftrightarrow 3/2H_2(g) + 3OH^-(aq)} \quad (۲)$$

یون های هیدروکسیل تولیدشده درکاتد باعث افزایش pH در الکترولیت می شوند و در محلول آبی بین یون های $Al^{3+}$ و $OH^-$واکنش رخ می دهد تا هیدروکسید آلومینیوم تشکیل شود[27]. بطورکلی درفرآیندهای الکتروکواگولاسیون از متناوب (AC) استفاده می شود. در این حالت ممکن است به دلیل اکسیداسیون یک لایه اکسید غیرقابل نفوذ روی کاتد و همچنین خوردگی روی آند بوجود آید. این ها از جریان موثر بین آند وکاتد جلوگیری می کنند بنابراین کارایی فرآیند الکتروکواگولاسیون کاهش می یابد. هدف اصلی از این مطالعه بررسی تاثیر الکتروکواگولاسیون بر راندمان حذف آرسنیک با استفاده از آلیاژ آلومینیوم به عنوان آند و کاتد است. تاثیرpH، زمان و چگالی جریان مورد بررسی قرارگرفت.

سطح پاسخ از رویکردهای ریاضی وآماری برای ساختن مدل تجربی و ارزیابی تاثیر برخی از عوامل دسترسی به بهترین موقعیت ها تشکیل شده است. بوسیله طراحی دقیق آزمایشات هدف درنظر گرفتن بهینه سازی واکنش به عنوان

متغیر خروجی است که توسط چندین متغیر مستقل به عنوان متغیرهای ورودی انجام می شود. به هرحال روش های متداولی است که زمان و انرژی صرف می کنند بنابراین استفاده ازRSM برای بهینه سازی شرایط آزمایش با هدف کاهش هزینه های روش های تحلیل و روش های زمان بر انجام می شود[28] .

روش سطح پاسخ به عنوان ابزار مهمی در نرم افزار Design Expert طراحی شده است که بیشتر برای مدل سازی و بهینه سازی فرآیندهای متنوع کاربرد دارد. به تازگی، سطح پاسخ موفق به تصفیه آلوده ترین فاضلاب ها از قبیل خمیر و کاغذ، پالایشگاه نفت، کروم، نساجی، صنایع آبکاری الکتریکی شده است[29] .

سطح پاسخ به عنوان یک تکنیک آماری در زمینه طراحی آزمایش، ارزیابی تأثیرات انحصاری و متقابل متغیرهای مستقل و بهینه سازی شاخص های فرآیند به شرط تعداد محدود اجرای آزمایشی پذیرفته شده است[30]. استفاده از سطح پاسخ اثبات کرده است که می تواند برای بهینه سازی و پیش بینی فرآیندهای الکتروکوآگولاسیون به طور قابل توجهی مؤثر باشد[31] . در این مطالعه، از طرح سطح پاسخ باکس - بنکن Box-Behnken (BBD) بمنظور بهینه سازی و بررسی تأثیر متغیرهای فرایند کلیدی الکتروکواگولاسیون مانند pH، زمان الکترولیز و چگالی جریان در حذف آرسنیک استفاده شد.

## فرآیند الکتروکواگولاسیون

هدف از عمل کواگولاسیون یا انعقاد ایجاد ذرات درشت‌تری در آب است زیرا ذرات ریز معلق در آب مانند کلوئیدها به علت باردار بودن سطح ذرات در آب معلق می‌مانند و باید روشی اتخاذ نمود که بار سطحی ذرات خنثی شود، ذرات می‌توانند به یکدیگر نزدیک شده و پس از برخورد به هم بچسبند و تحت نیروی جاذبه رسوب نمایند. فرایند کواگولاسیون دقیقا چنین کاری را انجام می‌دهند .البته همیشه عمل کواگولاسیون همراه با عمل فلوکولاسیون است، در واقع عمل فلوکولاسیون مکمل عمل کواگولاسیون است. در فلوکولاسیون ذرات ریز و معلق و بدون بار (که پس از عمل کواگولاسیون حاصل شده است) با کارایی بیشتری به یکدیگر چسبیده و ذرات بزرگ‌تری را بوجود می‌آورند، این ذرات پس از عمل فلوکولاسیون بلافاصله ته‌نشین می‌شوند.

فرآیند انعقاد و لخته سازی، نیروی میان ذرات غیر قابل ته‌نشینی را خنثی می‌کند و یا کاهش می‌دهد تا نیروی واندر والس ذرات را به طرف یکدیگر بکشد و تشکیل گروه های کو چک ذرات را بد هد. این گروه های کو چک ذرات به یکدیگر چسبیده و گروه های بزرگتر ذرات ژلاتینی شکل و ن سبتاً سنگین را ت شکیل می دهند که به آ سانی ته ن شین می‌شوند.

بطور کلی، انعقاد الکتریکی شامل لخته هایی می شود که از حل کردن الکتریکی یون های آلومینیوم یا آهن از الکترودهای آلومینیوم یا آهن، تولید می شوند[۳۲]. تولید یون های فلزات در آند انجام می شود و گاز هیدروژن از کاتد آزاد می شود. گاز هیدروژن می تواند به شناور شدن لخته ها بر روی سطح آب کمک می کند [۳۲]. بنابراین مکانیزم حذف آلاینده ها در انعقاد الکتریکی شامل سه مرحله می شود: ۱) ایجاد یون ها: $Al(s) \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ اک سیدا سیون الکتریکی الکترود آند. ۲) بی ثبات سازی آلاینده ها و ذرات معلق و شکستن امولسیون ها و ۳) جمع آوری ذرات بی ثبات به شکل لخته[۳۳و۳۴]. واکنش ا صلی در آند(آلومینیوم) انحلال ا ست که منجر به ت شکیل لخته می شود. بصورت زیر[۳۵]:

$$Al(s) \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \qquad (۳)$$

علاوه بر این، الکترولیز آب در کاتد و آند بصورت زیر می باشد:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^- \qquad \text{(واکنش کاتدی)} \qquad (۴)$$

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_{2(g)} + 4e^- \qquad \text{(واکنش آندی)} \qquad (۵)$$

یون های هیدروکسید تشکیل شده در کاتد pH فاضلاب را افزایش می د هد؛ ب نابراین با عث ر سوب یون های فلزی($Me^{n+}$) به عنوان ه یدروک سـ ید های مت ناظر با

هیدروکسید آلومینیوم می شوند. بصورت:

$$Me^{n+} + nOH^- \rightarrow Me(OH)_{n(s)} \quad (٦)$$

علاوه بر این یون های فلزی آندیک و یون های هیدروکسید تولید شده توسط سطوح الکترود، برای تشکیل هیدروکسیدهای مختلف در فاضلاب واکنش داده و ساختار پلیمری بصورت زیر ایجاد می‌کنند:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_{3(s)} \quad (٧)$$

$$nAl(OH)_{3(s)} \rightarrow Al_n(OH)_{3n(s)} \quad (٨)$$

با این حال، بسته به pH متوسط محلول، گونه های دیگر یونی از قبیل کمپلکس های هیدروکسیدی $Al(OH)_2^+$، $Al_2(OH)_2^{4+}$ و $Al(OH)_4^-$، ممکن است در سیستم وجود داشته باشند. هیدروکسیدهای آلومینیوم معلق، پس از انعقاد می توانند آلاینده ها را از محلول بوسیله ی جذب، رسوب دادن و یا جذب الکترواستاتیک، حذف کنند[36-37]. در مقابل هنگامی که یک جریان مستقیم به الکترودها اعمال شود، آند توسط الکترولیز حل می شود و یون های فلزی تولید میکند که لخته های خوبی هستند[38]. در کاتد یون های $OH^-$ در طول الکترولیز آب طول تولید می شوند و می توانند با یون های فلزی برای تهیه هیدروکسید فلزات، واکنش دهند[35]. معمولا در این گونه فرآیندها از آهن و آلومینیوم استفاده می‌شود[39]. هیدروکسیدهای تولید شده فلزی $Al(OH)_3$ و $Fe(OH)_3$ می توانند آلاینده های محلول و کلوئیدی را جذب کنند و آنها را در قالب لخته های تشکیل شده از فاضلاب جدا نمایند[40].

## فرآیند حذف آرسنیک در سیستم الکتروکواگولاسیون

آرسنیک غیر آلی به صورت غالب در آبهای طبیعی وجود دارد. آرسنات (As(V و آرسنیت (As(III اشکال اولیه آرسنیک در خاک و محیط های آبی می باشند. آرسنیت قدرت حرکت بیشتری در آبهای زیرزمینی دارد و سمیت آن ۲۵ تا ٦٠ برابر سمیت آرسنات میباشد. غلظت گونه های آرسنیک وابستگی زیادی به پتانسیل اکسیداسیون–احیا و pH دارد به طوری که در شرایط اسیدی و احیاء آرسنیت به شکل اسید آرسنوس و بنیان های آن ($H_3AsO_3$، $H_2AsO_3^-$، $HAsO_3^{2-}$، $AsO_3^{3-}$) وجود دارد. در شرایط اکسید کننده گونه غالب آرسنات می باشد که به شکل اسید آرسنیک و بنیان های آن ($HASO_4^{2-}$، $H_2AsO_4^-$، $HAsO_4^{2-}$، $AsO_4^{3-}$) حضور دارد[41] .

در فرآیند الکتروکواگولاسیون یون های آلومینیوم و هیدروکسید توسط واکنش ۸ تولید می شوند و پس از واکنش با یکدیگر، گونه های مختلفی از آنها مونومرهایی مانند $Al(OH)_2^+$ ، $Al_2(OH)_2^{4+}$، $Al(OH)^{2+}$، $Al(OH)_4^-$ و پلیمرهایی مانند $Al_6(OH)_{15}^{3+}$، $Al_7(OH)_{17}^{4+}$، $Al_8(OH)_{20}^{4+}$، $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$، $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ را تشکیل می دهند[٤٢و٤٣]. گونه ها مذکور با توجه به سینتیک پیچیده ته نشینی، به آمورف تبدیل می شوند[44] که این کمپلکس آرسنیک موجود در محلول را جذب می کند[35,45].

$$\mathbf{Al(OH)_{3(S)} + HAsO_4^{2-} \rightarrow \left[Al(OH)_{3(S)} * HAsO_4^{2-}\right]_S} \quad (٩)$$

## جانمایی سیستم الکتروکواگولاسیون در فرآیند آبگیری

در فرآیند فرآوری مواد معدنی خوراک ورودی به مرحله لیچینگ پس از فرآیند خردایش و آسیاکنی، وارد محفظه ذخیره سازی کانسار (ore storage bin) می شود. سپس کانه های حاصله به همراه آب و اسید برای انجام فرآیند انحلال وارد لیچینگ تانک یا تانک شستشو می شوند. پس از انجام فرآیند لیچینگ، محلول باردار لیچینگ ( Pregnant Leach Solution) یا به اصطلاح محلول PLS ، توسط سیستم پایپینگ به سرند آبگیری منتقل می شود. سرند آبگیری ذرات جامد بزرگتر از ۲۵۰ میکرون را جداسازی نموده و این ذرات را به حوضچه ذخیره(reserve pond) انتقال می یابد و ذرات عبور کرده از سرند آبگیری به فیلتر پرس انتقال می یابد. یکی از خصوصیات بارز سرندهای آبگیری، بالا بردن ریکاوری فرآیند و کاهش قابل توجه اسیدیته باطله می باشد. سپس در فرآیند فیلتراسیون باطله موجود در محلول PLS که کوچکتر

از ۲۵۰ میکرون می باشد به صورت کیک باطله جداسازی می شود و محصول حاصله بصورت محلول سولفات مس جدا می شود و در محفظه ذخیره(storage pond) واحد PLS نگهداری می شود. سپس بمنظور حذف فلزات سنگین از جمله آرسنیک محلول حاصله وارد راکتور الکتروکواگولاسیون می شود (شکل ۱). سپس بعد از جداسازی فلز مس موجود در محلول PLS، بمنظور حذف آرسنیک، محلول حاصله وارد راکتور الکتروکواگولاسیون شده و پس از حذف این یون به سد باطله کارخانه انتقال می یابد. بنابراین ضروری است با راهکاری مناسب از ورود آرسنیک به طبیعت و منابع آب زیرزمینی تا حد زیادی جلوگیری کرد. در مطالعه حاضر تاثیر فرآیند الکتروکواگولاسیون بر حذف آرسنیک با استفاده از یک طرح آزمایش باکس – بنکن (طراحی آزمایش نسخه ۱۰) مدل سازی و بهینه سازی شد.

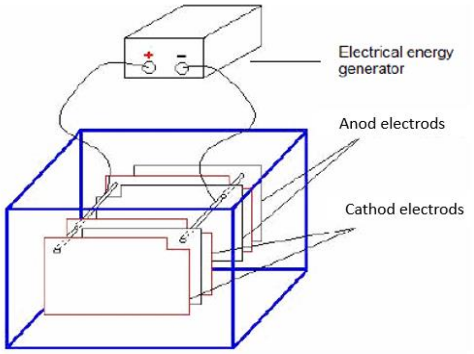
## شرح آزمایش

نمونه هایی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است، حاصل از شبیه سازی فرآیند لیچینگ و که با افزودن نمک آرسنیک سه ظرفیتی ($NaAsO_2$) تهیه گردید. نمونه ها در دمای ٤ درجه سانتیگراد نگهداری شد و بدون هیچ گونه رقیق کردنی، مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر برخی از پارامترهای کیفی محلول PLS در جدول(۱) آورده شده است.

جدول (۱) خصوصیات نمونه PLS تهیه شده از کارخانه فرآوری

| Parameter | Value |
|---|---|
| As (g/l) | 4 |
| pH | 4.5 |

نمونه های جمع آوری شده در راکتور الکتروکواگولاسیون تخلیه می شوند. فرآیند الکتروکواگولاسیون دو محصول را تولید می کند که شامل لجن تولید شده و آب تصفیه شده، می باشد. وضعیت قرار گیری و جزئیات سیستم الکتروکواگولاسیون در شکل(۱) نشان داده شده است.




شکل ۱ شمای فنی راکتور الکتروکواگولاسیون و منبع تغذیه

فرآیند الکتروکواگولاسیون اساسا شامل چهار مرحله می باشد[46]:

۱) واکنش الکترولیتی در سطوح الکترود؛ ۲) تشکیل لخته در فاز آبی؛ ۳) جذب فلزات و آلاینده های محلول بر روی لخته ها؛ و ٤) رسوب گذاری یا شناورسازی توده ها. در مطالعه حاضر، محلول PLS که به فرآیند الکتروکواگولاسیون انتقال می یابد به دو قسمت، لایه شناور و آب تصفیه شده، تقسیم می شود.

نمونه ها جمع آوری شده با روش های استاندارد مورد آزمایش قرار گرفتند. فرآیند الکتروکواگولاسیون در یک راکتور از جنس شیشه و با ظرفیت ٦ لیتر (ابعاد ۳۰ × ۲۰ × ۱۰ سانتیمتر) و حجم مؤثر ۵ لیتر انجام شد. تعداد ٦ الکترود از جنس آلومینیوم با ابعاد ۲۰ × ۲ سانتی متر به عنوان آند و کاتد، استفاده شد. سطح میدان الکترود مؤثر ۹۰ سانتی متر مربع و فاصله بین الکترود بین کاتد و آند ۲ سانتی متر در نظر گرفته شد. در طول انجام هریک ازآزمایش ها، الکترودها به خروجی مثبت یا منفی منبع تغذیه متصل شدند.

چگالی جریان با استفاده از منبع تغذیه جریان متناوب (AC) تامین شد. از جمله دلایل استفاده از جریان AC در پژوهش حاضر را می توان با توجه به نتایج مطالعات ذیل بیان نمود: کاماراج و همکاران (۲۰۱۲)[47] در مطالعه ای به بررسی تاثیر جریان متناوب (AC) و جریان مستقیم (DC) در فرآیند حذف مس بوسیله سیستم الکتروکواگولاسیون پرداختند که نتایج آنها نشان داد جریان AC با راندمان حذف

۹۷٫۸٪ و مصرف انرژی ($kWh/m^3$۰٫٦٣٤) پایین تر نسبت به جریان DC از کارایی بالاتری برخوردار است. از سویی دیگر واسودون و همکاران (۲۰۱۱)[48] نیز در مطالعه ای به بررسی تأثیر جریان متناوب و مستقیم در فرآیند الکتروکولاسیون بروی حذف کادمیوم پرداختند. نتایج بدست آمده نشان داد که باتوجه به استفاده از الکترودهای آلومینیوم جریان AC با حذف ۹۷٫۵٪ کادمیوم و مصرف انرژی ($kWh/m^3$۰٫٤٥٤) پایین تر نسبت به جریان DC، راندمان حذف بالاتری داشت.

در ادامه الکترودها با HCl ۱۵٪ و سپس آب مقطر قبل از هر آزمایش شسته شدند. راکتور الکتروکواگولاسیون با شستشوی دو بار با آب مقطر پاکسازی شد. در هر آزمایش، نمونه آب سرریز تیکنر بعد از آماده سازی منبع تغذیه و جایگذاری الکترودها، به راکتور الکتروکواگولاسیون اضافه شد. قبل از انجام هر آزمایش، pH اولیه نمونه ها توسط سولفوریک اسید و سود مایع (سدیم هیدروکسید) تنظیم گردید و بوسیله pHمتر(مدل اکستیک، شرکت اکستک، آمریکا)(ExStik, Extech, USA) اندازه گیری شد. در هر آزمایش یک نمونه تقریبا ۵۰۰ میلی لیتر فیلتر شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تمامی آزمایش ها در دمای اتاق ۲۵ ( درجه سانتی گراد) انجام شد.

## روش های تحلیلی

راندمان حذف آرسنیک با استفاده از معادله زیر محاسبه می شود:

$$\%\,\mathbf{Removal} = \frac{C_0 - C_i}{C_i} \times 100 \qquad (۱۳)$$

که $C_0$ و $C_i$ به ترتیب محتوای اولیه مواد و مقدار آرسنیک پس از فرآیند الکتروکواگولاسیون را نشان می دهند.

## طراحی آزمایش

با توجه به تحقیقات علمی موجود، مشاهد می شود که مطالعات متعددی در مورد روند الکتروکواگولاسیون بر حذف آرسنیک با استفاده از روش سطح پاسخ انجام شده است. بنابراین هدف از این پژوهش، بررسی اثر پارامترهای فرآیند بر راندمان حذف آرسنیک به دست آمده با استفاده از سیستم الکتروکواگولاسیون و با الکترود های آلومینیوم، می باشد. پارامترهای عملیاتی و به طور مشخص pH اولیه، زمان الکترولیز و چگالی جریان می توانند بر عملکرد فرآیند الکتروکواگولاسیون ، تأثیر بسزایی داشته باشند. از این رو در این تحقیق، تأثیر این پارامترهای عملیاتی بر حذف آرسنیک، با استفاده از روش پاسخ سطح مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت.

پاسخ سطح یک ابزار آماری است که به طور کلی پیاده سازی شده است که تأثیرات عمده متغیرهایی که برخی از پاسخ ها را تحت تأثیر قرار می دهند، با توجه به وضعیت موجود فرآیند، بهینه سازی نماید. از طرفی، پاسخ سطح یک تحلیل رگرسیونی است که برای پیش بینی مقدار یک متغیر وابسته بر اساس مقادیر کنترل شده متغیرهای مستقل، استفاده می شود که این موضوع می تواند مجموعه ای از ترکیب پارامترهای تجربی را در مدت کوتاهی ارائه دهد تا آزمایش های مورد نظر کارآمدتر شوند. با استفاده از پارامتر تخمین زده شده، می توان متغیری را که بیشترین مقدار پیش بینی شده را نتیجه می دهد، تعیین کرد و به همین طریق محقق را قادر می سازد تا متغیرهایی که بیش ترین تأثیر را بر به دست آوردن جوابی مطلوب دارند، شناسایی کند[49]. مزیت اصلی پاسخ سطح این است که با بررسی یک فاکتور در یک زمان، سازگار نیست و آزمایش ها را با تعداد کمتر و نیز ایجاد تعامل در بین متغیرها، مورد بررسی قرار می دهد[50]. پاسخ سطح به منظور مدل سازی و بهینه سازی در جداسازی انواع آلاینده ها از فرآیندهای مختلف شیمیایی[51]، فیزیکی[52] و بیولوژیکی[53]، مورد استفاده قرار گرفته است.

طرح آزمایش باکس – بنکن در روش پاسخ سطح ابزاری مهم در طراحی مورد استفاده برای بهینه سازی فرآیندها است. باکس – بنکن نتایج جامع و اطلاعات دقیق را حتی برای تعداد کمی از آزمایشات و اثرات تعاملی پارامترهای عملیاتی در تمام پاسخ ها فراهم می کند.

هدف از این پژوهش، بررسی اثرات پارامترهای فرآیند

بر روی حذف آرسنیک از محلول لیچینگ با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون می باشد. پارامترهای عملیاتی از قبیل مانند pH، زمان الکترولیز و چگالی جریان می توانند بر عملکرد الکتروکواگولاسیون، تاثیر بسزایی داشته باشند. از این رو در این پژوهش، این پارامترها بمنظور حذف فلزات مذکور با روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفته و بهینه سازی شده است. این طرح شامل ۱۷ مجموعه آزمایش با استفاده از سیستم الکتروکواگولاسیون می باشد. در این تحقیق، طرح آزمایش باکس – بنکن در روش سطح پاسخ با سه عامل عددی در سه سطح برای بررسی اثر تعاملی متغیرهای فرآیند مانند pH ($X_1$)، زمان الکترولیز ($X_2$)، چگالی جریان ($X_3$) و به منظور بررسی راندمان حذف آرسنیک (Y) از محلول لیچینگ تانک با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون، مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲).

جدول ۲ محدوده متغیرهای مستقل و سطوح آنها

| Variable (unit) | Numerical variable Level -1 | 0 | 1 |
|---|---|---|---|
| $X_2$, pH | 5 | 7 | 9 |
| $X_1$, Electrolysis time (min) | 30 | 75 | 120 |
| $X_3$, Current density (A/m²) | 10 | 40 | 70 |

تجزیه و تحلیل رگرسیون چندگانه مرتبه دوم برای توضیح رفتار سیستم با استفاده از روش رگرسیون حداقل مربعات برای به دست آوردن تخمین پارامتری مدل ریاضی استفاده می شود [۵٤]. انتخاب متغیرهای مستقل که در آزمایش ها بیان می شوند، به صورت زیر است:

$$\mathbf{X_i} = \frac{x_i - x_0}{\Delta x_i} \qquad \mathbf{i = 1, 2, \ldots, k} \qquad (۱٤)$$

که $X_i$ به عنوان مقدار جزئی یک متغیر مستقل در نظر گرفته است؛ $x_i$ مقدار واقعی یک متغیر مستقل است؛ $x_0$ مقدار واقعی در نقطه مرکزی یک متغیر مستقل است؛ و $\Delta x_i$ تفاوت متغیر i از مقادیر واقعی است. بر این اساس، داده های حاصل از معادله بالا برای دستیابی به پیش بینی یک مدل مورد بهره برداری قرار می گیرد. مدل معادلات خطی و درجه دوم برای پیش بینی شرایط بهینه می تواند با توجه به ترتیب در معادلات ۵ و ٦ بیان شود.

$$\mathbf{Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_i x_i} \qquad (۱۵)$$

$$\mathbf{Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j x_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj} {x_j}^2 + \sum \ \sum_{i<j=2}^{k} \beta_{ij} x_i x_j \ + e} \qquad (۱٦)$$

که در آن ها Y به عنوان پاسخ، $X_i$ و $X_j$ متغیرها (i و j از ۱ تا k متغیر هستند)، $\beta_0$ عبارت ثابت، $\beta_j$ ضریب خطی، $\beta_{ij}$ عامل تعامل، $\beta_{jj}$ فاکتور درجه دوم و k تعداد پارامترهای مستقل (در این مطالعه k=٤)، می باشند.

## نتایج و بحث

### ارزیابی نتایج آزمایش های حذف آرسنیک

با توجه به طرح آزمایش ایجاد شده، تعداد ۱۷ آزمایش انجام شد که جزئیات شرایط آزمایش ها در جدول ۳ ارائه شده است.

معادله رگر سیونی تو سط (۱۰) Design Expert تعیین شده و به صورت زیر ارائه شد:

As Removal, Y (%)= 86.33+6.38 * A+3.55 * B+2.11* C-1.34 * AB-0.19 * AC +0.12 * BC-2.00 * $A^2$+0.68* $B^2$-1.07 * $C^2$

(۱۷)

داده های به دست آمده از طرح باکس – بنکن به وسیله دو معیار مختلف از قبیل مجموعهٔ مربعات مدل( Sum of squares) و خلاصه آماری مدل ( Model summary statistics) به منظور دستیابی به مدل های رگرسیون معتبر از بین مدل های مختلف، مثل مدل های خطی، متقابل، درجه دوم و مکعبی، مورد ارزیابی قرار گرفت.

با توجه به نتایج، اینگونه استنباط می شود که مدل خطی (Linear) در مقایسه با سایر مدل ها(درجه دوم و متقابل)$R^2$، $R^2$ تنظیم شده ، $R^2$ پیش بینی شده، F-value بالاتر و P-

value کمتری را نشان می دهد. مدل مکعبی به عنوان یک مدل الیاسد معرفی شده است و نمی توان برای مدلسازی بعدی از داده های آزمایش برای آن، استفاده کرد.
مدل الیاسد می تواند به معنی این باشد که آزمایش های برای ارزیابی مستقل کافی نمی باشند. هرچند، نقاط مستقل کمی در طرح وجود دارد تا بتوان اصلاحاتی در مدل انجام داد و بنابراین بعضی پارامترها نمی توانند به صورت مستقل محاسبه شوند. زمانی یک مدل الیاسد می شود بدین معنی است که مدل برای مطالعه بیشتر مناسب نیست.

از این رو، مدل خطی برای نشان دادن تأثیر متغیرهای فرآیند بر روند فرآیند الکتروکواگولاسیون در حذف آرسنیک، انتخاب شده است. در همین حال، خلاصه آماری مدل نشان داد که پس از نادیده گرفتن مدل مکعبی که الیاسد بود، مدل خطی برای حداکثر "$R^2$ تنظیم شده" و مقادیر پیش بینی شده $R^2$ به کار گرفته شد.

جدول ۳ ماتریس طراحی تجربی و پاسخ بر اساس آزمایش های انجام شده بر روی درصد حذف آرسنیک با طرح آزمایش BBD.

| Run no. | $X_1$: pH | $X_2$: Time (min) | $X_3$: Current density (A/m²) | As Removal (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 7 | 75 | 40 | 90.47 |
| 2 | 9 | 30 | 40 | 77.26 |
| 3 | 9 | 75 | 10 | 76.42 |
| 4 | 7 | 30 | 70 | 85.48 |
| 5 | 9 | 75 | 70 | 83.55 |
| 6 | 7 | 120 | 70 | 94.41 |
| 7 | 7 | 75 | 40 | 89.02 |
| 8 | 5 | 120 | 40 | 89.01 |
| 9 | 7 | 75 | 40 | 90.96 |
| 10 | 5 | 75 | 10 | 81.34 |
| 11 | 5 | 30 | 40 | 84.94 |
| 12 | 7 | 30 | 10 | 82.03 |
| 13 | 7 | 75 | 40 | 89.55 |
| 14 | 7 | 120 | 10 | 84.17 |
| 15 | 5 | 75 | 70 | 89.31 |
| 16 | 7 | 75 | 40 | 90.68 |
| 17 | 9 | 120 | 40 | 85.78 |

## آنالیز واریانس (ANOVA)

صحت و اعتبار مدل توسط آنالیز واریانس مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در جدول (٤) مشاهده می شود. به منظور ارائه یک مدل رگرسیونی قابل اطمینان ANOVA اختلاف مقادیر داده های آزمایش های را با پراکندگی آنها (F-test) (Fisher dissemination)، مقایسه گردید. مقادیر F-value ۱۸/۷۵(جدول۳) برای راندمان حذف آرسنیک به دست آمده است که تغییر قابل قبولی در مورد مقادیر میانگین آن ها حاصل شده است. بدیهی است که پیش بینی مدل رگرسیون در فاصله اطمینان ۹۵٪ به دست آمده است.آزمون T(T-test) برای مطالعه اهمیت هر ضریب مدل رگرسیون ایجاد شده (در معادله ۷) و مقادیر ثبت شده در جدول(٤)، مورد استفاده قرار گرفت. مقدار p-valu (Probability of error value) برای تشخیص اینکه آیا وابستگی بین پاسخ و هر متغیرها در مدل از لحاظ آماری قابل توجه است، مورد استفاده قرار می گیرد.

جدول ٤ آنالیز ANOVA برای مدل خطی راندمان حذف آرسنیک در فرآیند الکتروکواگولاسیون.

| Source | Sum of Squares | df¹ | Mean Square | F Value | p-Value Prob > F | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Model | 493.81 | 9 | 54.87 | 30.20 | < 0.0001 | significant |
| A-pH | 325.76 | 1 | 325.76 | 179.33 | < 0.0001 | |
| B-Time | 100.96 | 1 | 100.96 | 55.58 | 0.0001 | |
| C-Current Density | 35.66 | 1 | 35.66 | 19.63 | 0.0030 | |
| AB | 7.26 | 1 | 7.26 | 4.00 | 0.0857 | |
| AC | 0.14 | 1 | 0.14 | 0.079 | 0.7861 | |
| BC | 0.060 | 1 | 0.060 | 0.033 | 0.8609 | |
| $A^2$ | 16.98 | 1 | 16.98 | 9.35 | 0.0184 | |
| $B^2$ | 1.97 | 1 | 1.97 | 1.09 | 0.3320 | |
| $C^2$ | 4.85 | 1 | 4.85 | 2.67 | 0.1464 | |
| Residual | 12.72 | 7 | 1.82 | | | |
| Cor Total | 506.53 | 16.00 | | | | |
| Std. Dev. | 1.35 | | | | | |
| Mean | 85.21 | | $R^2$ | 0.9749 | | |
| C.V% | 1.58 | | Adj. $R^2$ | 0.9426 | | |
| PRESS² | 134.10 | | Adeq. precision | 19.220 | | |

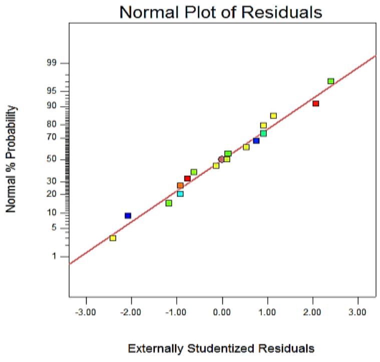
p-value به عنوان کوچکترین سطح معنی داری که منجر به رد مقادیر بی ارزش می شود و اثرات متقابل، زمانی معنی دار است که $p<$ ۰/۰۵ باشد[55].

با این شرایط، می توان پارامترهای دارای p-values>0.05 را با استفاده از روش حذف گام به گام، حذف کرد. مقدار پایین ۱/۵۸ در ضریب تغییرات (C.V.) (Coefficient of variation)، درجه بالایی از دقت و همچنین اعتبار آزمایش ها را تایید می کند.

در جدول (٤) آنالیز واریانس(ANOVA) رگرسیون پارامترهای وابسته، با توجه به پیش بینی سطح پاسخ، مدل خطی براندمان حذف آرسنیک را نشان داده است. اینگونه استنباط می شود که F-test همراه با p-value کم ( p-value <0.0001 =) نشان دهنده معنی دار بودن مدل های رگرسیون می باشد. واضح است که طرح مدل ها زمانی معنی دار است که مقادیر prob>F کمتر از ۰،۰۵ باشد[56]. از این رو، مشاهده می شود که در این مطالعه، p-value کمتر از ۰/۰۵ می باشد که نشان می دهد نسبت کل واریانس متغیرهای وابسته با استفاده از الگوی رگرسیون مشخص شده است. و همچنین $R^2$ بالا ثابت می کند که مدل خطی، مجموع تغییرات متغیرهای وابسته را بیان می سازد. در این پژوهش، ضرایب اسمی ($R^2$) مدل ها نشان می دهد که مجموعه تغییرات کلی ٪۹۷/٤۹ را می توان با استفاده از مدل های ذکر شده، برای راندمان حذف آرسنیک به دست آورد. همچنین مقادیر ضریب اسمی معادل (adjusted $R^2$ =۰/۹٤۲٦) نشان دهنده اهمیت پاسخ درصد حذف آرسنیک می باشد.

## بررسی توزیع نرمال داده ها

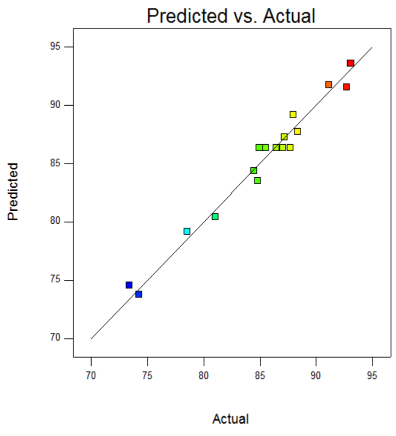
در بررسی توزیع نرمال داده ها، مقادیر باقی مانده مشخص کردند که چگونه مدل، فرضیه های ANOVA را تایید می کند، این در حالی است که باقیمانده های استاندارد(studentized residuals) داخلی همراه با انحراف معیار به منظور جداسازی مقادیر واقعی و پیش بینی شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. داده ها نیز به منظور تعیین توزیع نرمالی مورد بررسی قرار گرفتندکه نتایج به دست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل (۲) درصد توزیع احتمال طبیعی نسبت به باقیمانده های استاندارد( Standard deviations) را برای درصد حذف آرسنیک به دست آمده از فرآیند الکتروکواگولاسیون را نشان می دهد. نمودار توزیع نرمال به این مساله می پردازد که آیا باقیمانده ها توزیع را در حالت طبیعی دنبال می کنند، که در این صورت نقاط خط مستقیمی را ایجاد می کنند. برخی از پراکندگی ها حتی به داده های نرمالیزه شده هم نزدیک می شوند. از این رو می توان از شکل(۲) استنباط کرد که داده ها به صورت نرمال توزیع می شوند.




شکل ۲ نمودار رابطه بین درصد احتمال طبیعی و باقی مانده استاندارد داخلی برای راندمان حذف آرسنیک.

## مقایسه نتایج آزمایش ها و مقادیر پیش بینی شده

بررسی کیفیت مدل پیشنهادی، بخش قابل توجهی از فرآیند تحلیلی است. اعتبار مدل، نزدیک شدن به تقریب صحیح را نشان می دهد که برای جلوگیری از ارائه تجزیه و تحلیل ضعیف یا نادرست ارائه می شوند. ارزیابی بین مقادیر تجربی به دست آمده و پیش بینی شده مدل در شکل ۳ ارائه شده است. اثبات شده است که پیش بینی های مدل با داده های تجربی و نقاط داده شده در مجاورت خط مورب همخوانی دارد. همچنین تجزیه و تحلیل ها نشان داد که کاربرد این معادلات چند جمله ای خطی می توانند برای درصد حذف آرسنیک به روش الکتروکواگولاسیون مطلوب باشند.




شکل ۳ نمودار مقایسه مقادیر واقعی و پیش بینی شده برای راندمان حذف آرسنیک.

## بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرآیند حذف آرسنیک

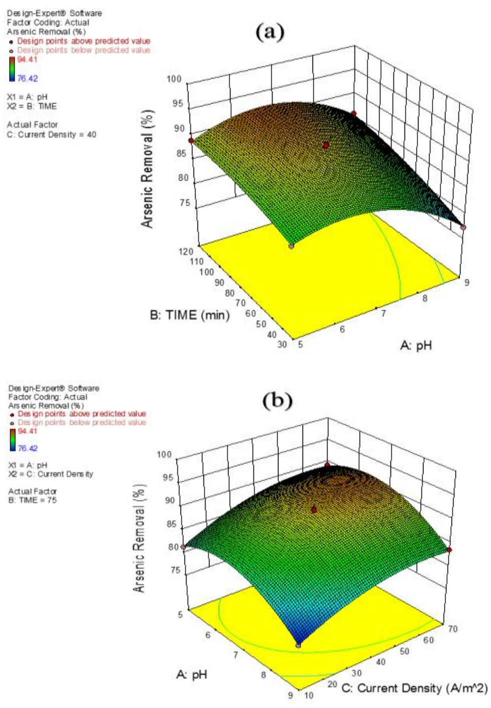
اکثر فرآیندهای الکتروشیمیایی، تحت تأثیر pH، زمان الکترولیز و چگالی جریان می باشند که مهمترین پارامترها برای تنظیم سرعت واکنش هستند[54]. بنابراین، تأثیر سه پارامتر اصلی بر راندمان حذف آرسنیک در فرآیند الکتروکواگولاسیون و با استفاده از روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. مزیت اصلی استفاده از سطح پاسخ که می تواند آن را از سایر طرح های مشابه برجسته تر کند تأثیرات واکنشی بین پارامترها است.

### اثر pH

pH یک پارامتر قابل توجه برای بهینه سازی فرآیند الکترو کواگولاسیون است زیرا بر روی عواملی چون هدایت الکتریکی محلول، پتانسیل زتا (zeta potential) و انحلال الکترودها تأثیر می گذارد[24]. با این وجود، برای دریافت رابطه صحیح بین pH محلول و کارایی فرآیند الکتروکواگولاسیون، از آنجا که pH آب تصفیه شده در طول فرآیند الکتروکواگولاسیون متفاوت است، بنابراین معمولا pH اولیه محلول را به عنوان pH محلول قرار می دهند[57].

نتایج به دست آمده از اثرات pH بر درصد حذف آرسنیک توسط فرآیند الکتروکواگولاسیون به صورت نمودار سه بعدی در شکل ٤ (a) و (b) نشان داده شده است. pH آزمایش ها در محدوده ۵ تا ۷ تغییر یافت. نتایج حاصل از شکل ٤ (a) نشان داد که راندمان حذف آرسنیک در pH: ۵–۹ با افزایش زمان الکترولیز، افزایش می یابد و کارایی بیشینه ۹٦/۸۸ ٪ در pH:۷ با چگالی جریان ٤۰ $A/m^2$ به دست آمد، و به همین صورت در شکل ٤ (b)، بیشترین راندمان حذف آرسنیک در pH:۷ و با افزایش چگالی جریان، بدست آمده است.

در این مطالعه، حداکثر حذف آرسنیک در محیط نسبتا خنثی به دست آمد. نتایج مشابهی در سایر تحقیقات انجام شده، در تأثیر pH بر حذف آلاینده ها از پساب های صنعتی به دست آمده است[58]. نتایج به دست آمده یک همخوانی رضایت بخشی با سایر تحقیقات در این زمینه داشت که در pH بسیار قلیایی، فرم نامناسب لخته ها با توجه به مواد انعقادی نامناسب موجب تخریب محصولات فرآیند الکتروکواگولاسیون می شود[۵۹].



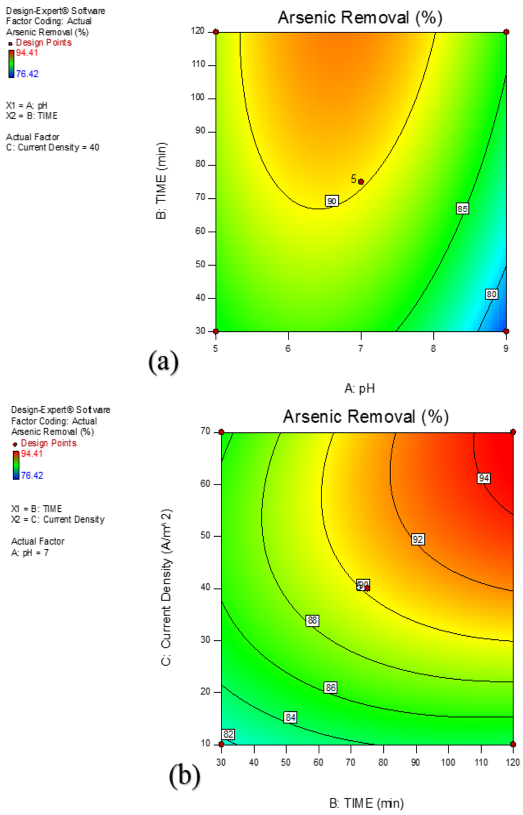

شکل ٤ نمودارهای سه بعدی اثر pH (a) و زمان الکترولیز (چگالی جریان: ٤۰$A/m^2$ ) و pH (b) و چگالی جریان (زمان الکترولیز: ۷۵ دقیقه) بر درصد حذف آرسنیک.

اینگونه برداشت می شود که محدوده pH برای عملکرد مطلوب الکتروکواگولاسیون (با استفاده از آند آهن) ۵–۷

می‌باشد و شرایط عملیاتی مناسب برای اکسیداسیون کامل در pH:۷ است که در آن این یون ها بسیار انحلال پذیر، ضعیف و با نسب جذب پایین، می باشند.

## اثر زمان الکترولیز

زمان الکترولیز یک پارامتر مهم برای حذف آرسنیک و روند تولید لجن در فرآیند الکتروکواگولاسیون است[60]. آزمایش ها با زمان الکترولیز($X_1$) متغیر از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه در شرایط pH:۷، چگالی جریان: $40\ A/m^2$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۵ (a و b) نشان می دهد که زمان بهینه برای حذف آرسنیک ۱۲۰ دقیقه است. همچنین نتایج نشان می دهد که درصد حذف آرسنیک با افزایش زمان الکترولیز افزایش می یابد، زیرا در کاتد ، یونهای $OH^-$ که از الکترولیز آب تشکیل می شوند، می توانند با یون های فلزی واکنش دهند و در نتیجه لخته بیشتری تولید کنند و منجر به افزایش راندمان حذف آرسنیک در محلول PLS شوند[45].



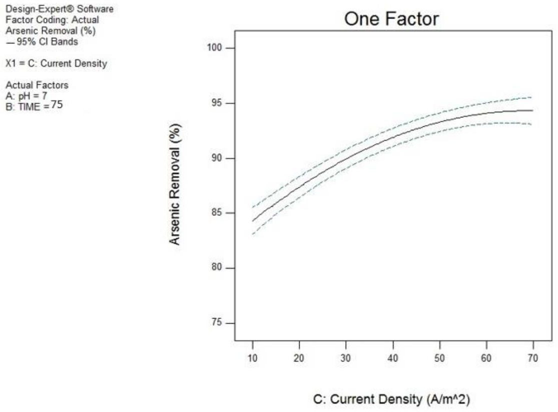

شکل ۵ نمودارهای کنتوری دو بعدی (a) اثر زمان و pH (چگالی جریان: $40\ A/m^2$ ) و (b) اثر زمان و چگالی جریان (pH: ۷) بر

حذف آرسنیک(٪)

## اثر چگالی جریان

یکی از پارامترهای مهم برای بهبود فرآیند الکتروکواگولاسیون، چگالی جریان است. چگالی جریان مقدار یون های فلزی را که از الکترودها آزاد می شود تعیین می کند و این یون ها یک مقدار مهم برای این موضوع هستند[13]. انتخاب یک مقدار بهینه برای چگالی جریان نیز تحت تأثیر پارامترهای دیگر مانند pH و زمان الکترولیز قرار دارد[61,62]. محققان مختلف تأثیر چگالی جریان بر عملکرد فرآیند الکتروکواگولاسیون را بررسی کردند[63].

شکل ٦ نمودارهای سه بعدی و نمودارهای کنتوری دو بعدی است که به بررسی تأثیر چگالی جریان و زمان الکترولیز در درصد حذف آرسنیک تولید شده می پردازند. نتایج نشان می دهد که با افزایش چگالی جریان، درصد حذف آرسنیک، افزایش می یابد. این موضوع به افزایش مقدار لخته ها توسط انحلال آند است که وابستگی زیادی به ماده آلاینده دارد و موقعیت های مطلوب برای جذب آرسنیک را فراهم می کند. علاوه بر این، تولید گاز هیدروژن بیشتر توسط جریان بالا کمک می کند تا شناورسازی مواد منعقد شده، بیشتر شود[55].




شکل ٦ اثر یک فاکتور(One factor plot) چگالی جریان بر حذف آرسنیک

## بهینه سازی و اعتبار سنجی فرآیند حذف آرسنیک

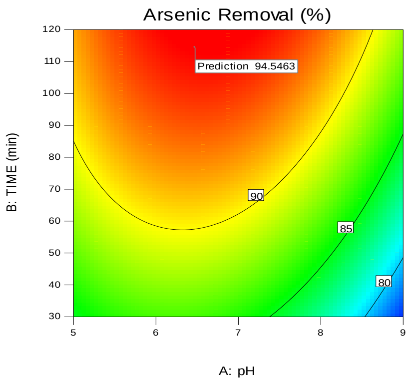
یکی از اهداف اصلی این مطالعه، به دست آوردن شرایط مطلوب برای حداکثر حذف آرسنیک از محلول PLS کارخانه فرآوری مس با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون است. برای بهینه سازی فرآیند، مقادیر به دست آمده از معادله های رگرسیونی روش سطح پاسخ بر اساس طرح باکس - بنکن استفاده شد. در فرآیند بهینه سازی متغیرهای فرآیند مانند pH ($X_1$)، زمان الکترولیز($X_2$) و چگالی جریان($X_3$) در محدوده های تعیین شده استفاده شدند و پاسخ راندمان حذف آرسنیک (Y) به حداکثر مقدار خود، رسیدند. براساس جدول ۵، به منظور بهینه سازی شرایط آزمایش میزان راندمان حذف آرسنیک ۹۷/۱۶ ٪ به دست آمد و با ایجاد شرایط مطلوب با انجام آزمایش های اضافی، این مقادیر تأیید شدند. مقادیر متوسط ۹۶/۸۸ ٪ از آزمایش ها به دست آمد که در سازگاری نزدیک با مقادیر پیش بینی شده، بود.

ارتباط مناسب بین نتایج واقعی و پیش بینی شده نشان می دهد که قابلیت اطمینان طرح آزمایش باکس - بنکن دارای عملکرد مطلوبی می باشد و می تواند به طور مؤثر در بهینه سازی پارامترهای فرآیند الکتروکواگولاسیون، برای حذف این یون از محلول PLS در کارخانه فرآوری مواد معدنی به کار گرفته شود. شکل ۷ نمودار کنتوری دو بعدی به منظور پیش بینی شرایط مطلوب به حداکثر راندمان حذف آرسنیک را نشان می دهد.

جدول (۵) مقایسه مقادیر تأیید و پیش بینی شده راندمان حذف آرسنیک توسط فرآیند الکتروکواگولاسیون در حداکثر شرایط مطلوب.

| Response | optimum condition | | | Experimental | Predicted |
|---|---|---|---|---|---|
| | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | | |
| % As removal | 6.50 | 114 | 65.3 | 96.88 | 97.16 |

Notes: Where $X_1$ = pH, $X_2$ = electrolysis time (min), $X_3$ = current density (A/m$^2$)




شکل ۷ نمودار دو بعدی شرایط مطلوب برای به دست آوردن حداکثر حذف آرسنیک (چگالی جریان: ۴۷/۸٦ A/m$^2$).

از طرفی شهنازی و همکاران [64] نیز در مطالعه ای تحت عنوان "حذف آرسنیک از محلول شبیه سازی شده ی حاصل از لیچینگ اسیدی غبارهای خروجی کنورتور مس به روش رسوبگیری شیمیایی" پرداختند که نتایج مشابهی بدست آمد. در مطالعه آنها غلظت اولیه آرسنیک ppm ٤۱۰۰بوده که پس از انجام رسوب گذاری شیمیایی مقدار آن کمتر از ppm ۰٫۰۱ رسید. با توجه به نتایج مثبت اعتبارسنجی و بهینه سازی راندمان حذف آرسنیک در مطالعه حاضر و همچنین مقایسه نتایج مطالعات مشابه اینگونه استنباط می شود که علاوه بر ترسیب شیمیایی، روش انعقاد الکتروشیمایی بعنوان یک شیوه مناسب بمنظور حذف آلاینده ها بخصوص فلزآرسنیک از محلول PLS کارخانه تغلیظ مس، می باشد.

## نتیجه‌گیری

در این تحقیق، طرح آزمایش باکس–بنکن به منظور بررسی و بهینه سازی متغیرهای فرآیند مانند pH اولیه، چگالی جریان، زمان الکترولیز و نوع الکترود در حذف یون آرسنیک از محلول PLS با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون در کارخانه فرآوری مواد معدنی، به کار برده شد.

$R^2$ = ۹۸/۹۹ برای حذف آرسنیک نشان داد که تمام مقادیر در سطح رضایت بخش هستند که کافی بودن مدل را نشان می دهد. در مطالعه حاضر تمامی مقادیر $R^2$ تنظیم شده و $R^2$ پیش بینی شده در محدوده رضایت بخش بودند. از طرفی دیگر، تمام مقادیر P-value پاسخ ها کمتر از ۰/۰۵ بود

که اهمیت بالایی از شرایط مدل را نشان می دهد. مقادیر P-value خیلی کمتر از ۰/۰۵ بود.

نتایج نشان داد که بهترین pH برای راندمان حذف آرسنیک از ٤ تا ٦ است. افزایش راندمان جداسازی و حذف آرسنیک به افزایش مقدار pH لحظه ای در فرآیند الکتروکواگولاسیون ، منجر شد که هنگامی که PH اولیه از مقدار ٦ فراتر می رود میزان تولید هیدروکسید های فلزی را افزایش داد. نتایج نشان می دهد که با افزایش pH اولیه (به خصوص در محدوده pH اولیه ٤ – ٦) و زمان الکترولیز، راندمان حذف آرسنیک نیز افزایش می یابد. از طرفی دیگر، راندمان حذف آرسنیک به طور مداوم با افزایش مقدار pH کاهش یافت.

بر اساس نتایج بدست آمده، همانطور که مدت زمان الکترولیز افزایش یابد، افزایش در عملکرد حذف آرسنیک، مشاهده شد. تأثیر زمان فرآیند الکتروکواگولاسیون بر راندمان حذف آرسنیک در هنگام تغییر از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه را نشان می دهد، همچنین نشان می دهد که حداکثر راندمان جداسازی ٩٤/٤١٪ در ۱۲۰ دقیقه مشاهده شد. راندمان حذف با افزایش زمان الکترولیز، افزایش می یابد.

نتایج این گونه نشان داد که مقدار یون های فلزی در محلول با افزایش مقدار چگالی جریان افزایش می یابد. همانطور که مشاهده شد، چگالی جریان بالاتر باعث افزایش قابل ملاحظه راندمان حذف آرسنیک می شود. اثر چگالی جریان بر راندمان حذف آرسنیک نشان می دهد که هنگامی که چگالی جریان از ۱۰ تا ۷۰A/m$^2$ افزایش می یابد، درصد راندمان حذف آرسنیک، افزایش می یابد.

براساس نتایج، به منظور بهینه سازی شرایط آزمایش مقدار حذف آرسنیک ٩٦/٨٨٪ به دست آمد و به منظور بررسی شرایط بهینه، آزمایش های سه گانه تحت شرایط بهینه انجام شد و میانگین مقادیر حاصل از آزمایش های واقعی، اعتبار شرایط بهینه را نشان داد.

## تقدیر و تشکر

این پژوهش در قالب طرح پژوهشی شماره ۹۷/۱۷۰۳/ص/۷ با استفاده از اعتبارات پژوهشی- پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران انجام شده است.

## مراجع

1. Smedley, P. L. and Kinniburgh, D.G.A., "Review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", *Applied Geochemistry*, Vol. 17, NO. 3, pp. 517-568, (2002).
2. Singh, N., Kumar, D. and Sahu, A., "Arsenic in the environment: Effects on human health and possible prevention", *Journal of Environmental Biology*, Vol. 28, pp. 359-365, (2007).
3. Karim, M. M., "Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh", *Water Research*, Vol. 34, pp. 304-310, (2000).
4. Ravenscroft P., Brammer H. and Richards K., "Arsenic Pollution: A Global Synthesis, RGS-IBG Book Series", A John Wiley and Sons Ltd, Publication, London, (2009).
5. WHO (The World Health Organization), "Arsenic in Drinking-Water, Background Document for Development of WHO guidelines for Drinking Water Quality", Geneva, (2003).
6. US-EPA (United States-Environmental Protection Agency), "EPA to Implement 10 ppb Standard for Arsenic in Drinking Water", Office of Water. Fact Sheet. EPA 815-F-01-010, (2001).

7. El-Samrani, A.G., Lartiges, B.S. and Villieras, F., "Chemical coagulation of combined. sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization", *Water Research*, Vol. 42, pp. 951-960, (2008).
8. da-Silva, L. F., Barbosa, A. D., de Paula, H. M., Romualdo, L. L. and Andrade, L. S., "Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: proposals for disposal and/or reuse of treated water", *Water Research*, Vol. 101, pp. 467-475, (2016).
9. Zhu, Q. and Li, Z., "Hydrogel-supported nanosized hydrous manganese dioxide: synthesis, characterization, and adsorption behavior study for $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ removal from water", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 281, pp. 69–80, (2015).
10. Víctor-Ortega, M. D., Ochando-Pulido, J. M. and Martínez-Ferez, A., "Thermodynamic and kinetic studies on iron removal by means of a novel strong-acid cation exchange resin for olive mill effluent reclamation", *Ecological Engineering*, Vol. 86, pp. 53–59, (2016).
11. Mosikatsia, B. E., Mabubaa, N. and Malingaa, S. P., "Thin film composite membranes consisting of hyperbranched polyethylenimine (HPEI) cysteamine layer for cadmium removal in water", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 30, pp. 100686, (2019).
12. Ozaki, H., Sharma, K. and Saktaywin, W., "Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters", *Desalination*, Vol. 144, pp. 287–294, (2002).
13. Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.H. and Babel, S., "Physicoechemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 118, pp. 83-98, (2006).
14. Kobya, M., Sık, E., Oncel, M., S. Demirbas, E., Goren, A., Y. Akyol A. and Yildirim, Y., "Removal of low concentration of As(V) from groundwater using an air injected electrocoagulation reactor with iron ball anodes: RSM modeling and optimization", *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, Special issue, Vol. 1, pp. 2147-3781, (2014).
15. Sık, E., Kobya, M., Demirbas, E., Oncel, M. S. and Goren, A. Y., "Removal of As(V) from groundwater by a new electrocoagulation reactor using Fe ball anodes: optimization of operating parameters", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 56, pp. 1177-1190, (2015).
16. Holt, P., Barton, G. and Mitchell, C., "The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology", *Chemosphere*, Vol. 59, pp. 355-367, (2005).
17. Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B. and Ureña-Núñez, F., "Influence of the anodic material on electrocoagulation performance", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 148, pp. 97-105, (2009).
18. Gomes, J. A., Rahman, M. S., Das, K., Varma, S. and Cocke, D. A., "Comparative electrochemical study on arsenic removal using iron, aluminum, and copper electrodes", *ECS Transactions*, Vol. 25, pp. 59-68, (2010).
19. Wan, W., Pepping, T. J., Banerji, T., Chaudhari, S. and Giammar, D. E., "Effects of water chemistry on

arsenic removal from drinking water by electrocoagulation", *Water Research*, Vol. 45, pp. 384-392, (2011).

20. Emamjomeh, M. M. and Sivakumar, M., "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes", *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, pp. 1663-1679, (2009).
21. Song, P., Yang, Z., Xu, H., Huang, J., Yang, X. and Wang, L., "Investigation of influencing factors and mechanism of antimony and arsenic removal by electrocoagulation using Fe-Al electrodes", *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 53, pp. 12911-12919, (2014).
22. Li, L., van Genuchten, C. M., Addy, S. E., Yao, J., Gao, N. and Gadgil, A. J., "Modeling As(III) oxidation and removal with iron electrocoagulation in groundwater", *Environmental Science & Technology*, Vol. 46, pp. 12038-12045, (2012).
23. Lakshmanan, D., Clifford, D. A. and Samanta, G., "Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation", *Water Research*, Vol. 44, pp. 5641-5652, (2010).
24. Hasanzadeh_Sablouei, A. and Moosavirad, S. M., "A novel approach for recovery of copper from thickener overflow: optimization of response surface, modeling and sludge study", *Journal of Mining and Environment*, In Press, (2019).
25. Umran, T. U. and Sadettin, E. O., "Removal of heavy metals (Cd, Cu, Ni) by Electrocoagulation", *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 6, (2015).
26. Ilhan, F., Apaydin, O., Kurt, U., Arslankaya, E. and Gonullu, M. T., "Treatment of leachate by electrocoagulation and electrooxidation processes", In: Third International Conference on Environmental Science and Technology (ICEST), Hoston-Texas, USA, August, pp. 6–9, (2007).
27. Brahmi, K., Bouguerra, W., Hamrouni, B. C., Elaloui, E., Loungou, M. and Tlili, Z., "Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater", *Arabian Journal of Chemistry*, In Press. (2015).
28. Yaghmaeian, K., Martinez, S. S., Hoseini M. and Amiri, H., "Optimization of As(III) removal in hard water by electrocoagulation using central composite design with response surface methodology", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 27827–27833, (2016).
29. Garg, K. K. and Prasad B., "Treatment of multicomponent aqueous solution of purified terephthalic acid wastewater by electrocoagulation process: Optimization of process and analysis of sludge", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 60, pp. 383–393, (2015).
30. Sudamalla, P., Saravanan, P. and Matheswaran, M., "Optimization of operating parameters using response surface methodology for adsorption of crystal violet by activated carbon prepared from mango kernel", *Sustainable Environment Research*, Vol. 22, pp. 1–7, (2012).
31. Güçlüa, D., "Optimization of electrocoagulation of pistachio processing wastewaters using the response surface methodology", *Desalination and Water Treatment*, vol. 54, pp. 3338–3347, (2015).

32. Chen, G. H., "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, Vol. 38, pp. 11-41, (2004).
33. Gomes, J. A., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J. R., Irwin, G., McWhinney, H., Grady, T., Peterson, E. and Cocke, D. L., "Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 139, pp. 220–231, (2007).
34. Vasudevan, S. and Oturan, M., "Electrochemistry: As cause and cure in water pollution—An overview", *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 12, pp. 97–108, (2014).
35. Kobya, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E. and Oncel, M. S., "Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes", *Separation and Purification Technology*, Vol. 77, pp. 283–293, (2011).
36. Mollah, M. Y., Morkovsky, P., Gomes, J. A., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke, D. L., "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 114, pp. 199–210, (2004).
37. Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J.L., Gomes, J. A., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H. and Weir, M., "Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Me´xico", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 124, pp. 247–254, (2005).
38. Yıldız, Y., Koparal, A. and Keskinler, B., "Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 138, pp. 63–72, (2008).
39. Ghernaout, D., Ghernaout, B., Saiba, A., Boucherit, A. and Kellil, A., "Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes", *Desalination*, Vol. 239, pp. 295–308, (2009).
40. Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G., "Optimization of electrocoagulation process for the simultaneous removal of mercury, lead, and nickel from contaminated water", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 19, pp. 2734–2744, (2012).
41. Smedley, P. and Kinniburgh, D. G., "Arsenic in groundwater and the environmentt". In: Selinus O, editor. Essentials of medical geology, Netherlands: Springer, (2013).
42. Ghosh, D., Medhi, C. R. and Purkait, M. K., "Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections". *Chemosphere*, Vol. 73, pp. 1393-1400, (2008).
43. Rincon, G. J. and La Motta, E. J., "Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro-coagulation/flotation", *Journal of Environmental Management*, Vol. 144, pp. 42-50, (2014).
44. Behbahani, M., Moghaddam, M. R. A. and Arami, M., "Techno-economical evaluation of fluoride removal

by electrocoagulation process: optimization through response surface methodology”, *Desalination*, Vol. 271, pp. 209-218, (2011).

45. Flores, O. J., Nava, J. L., Carre~no, G., Elorza, E. and Martínez, F., “Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 97, pp. 1-6, (2013).
46. Zhao, S. H., Huang, G., Cheng, G., Wang, Y. and Fua, H., “Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes”, *Desalination*, Vol. 344, pp. 454–462, (2014).
47. Kamaraj, R., Ganesan, P., Lakshmi, J. and Vasudevan, S., "Removal of copper from water by electrocoagulation process—effect of alternating current (AC) and direct current (DC)", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 20, 399–412, (2012).
48. Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G., "Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 192, 26-34, (2012).
49. Asaithambi, P., Abdul-Aziz, A. and Wan Daud, W. M. A. B., "Integrated ozone—electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: Optimization through response surface methodology", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 105, pp. 92–102, (2016).
50. Huda, N., Raman, A. A. A., Bello, M. M. and Ramesh, S., "Electrocoagulation treatment of raw landfill leachate using iron-based electrodes: Effects of process parameters and optimization", *Journal of Environmental Management*, Vol. 204, pp. 75–81, (2017).
51. Olmez, T., "The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 16, pp. 1371–1378, (2008).
52. Xiarchos, I., Jaworska, A. and Zakrzewska-Trznadel, G., "Response surface methodology for the modelling of copper removal from aqueous solutions using micellar-enhanced ultrafiltration", *Journal of Membrane Science*, Vol. 321, pp. 222–231, (2008).
53. Mu, Y., Zheng, X. J. and Yu, H. Q., "Determining optimum conditions for hydrogen production from glucose by an anaerobic culture using response surface methodology (RSM) ", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 7959–7963, (2009).
54. Acharya, S., Sharma, S. K., Chauhan, G. and Shree, D., "Statistical Optimization of Electrocoagulation Process for Removal of Nitrates Using Response Surface Methodology", *Indian Chemical Engineer*, Vol. 60(3), pp. 1–16, (2017).
55. Chou, W. L., Wang, C. T. and Huang, K. Y., 2009, "Effect of operating parameters on indium (III) ion removal by iron electrocoagulation and evaluation of specific energy consumption", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.167, pp. 467–474,
56. Demim, S., Drouiche, N., Aouabed, A., Benayad, T., Couderchet, M. and Semsari, S., "Study of Heavy Metal

Removal from Heavy Metal Mixture Using the CCD Method", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 512–520, (2014).

57. Ghanim, A. N., "Application of Response Surface Methodology to Optimize Nitrate Removal from Wastewater by Electrocoagulation", *International Journal of Scientific and Engineering Research*, Vol. 4, pp. 1410–1416, (2013).
58. Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M. and Al-Marri, M. J., "A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges", *Journal of Environmental Management*, Vol. 186, pp. 24–41, (2017).
59. Vepsalainen, M., 2012, "Electrocoagulation in the Treatment of Industrial Waters and Wastewaters. Doctor of Science (Technology)", Lappeenranta University of Technology, Mikkeli, Finland, (2012).
60. Moosavirad, S. M., "Increasing efficiency of thickener operation in concentrate plant of iron ore mine using coagulation-flocculation", *Journal of Advances in Environmental Health Research*, Vol. 4, pp. 146–154, (2017).
61. Assadi, A., Mohammadian Fazli, M., Emamjomeh M. M. and Ghasemia, M., "Optimization of lead removal by electrocoagulation from aqueous solution using response surface methodology", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 9375–9382, (2015).
62. Gatsios, E., Hahladakis, J. N., and Gidarakos, E., "Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals", *Journal of Environmental Management*, Vol. 154, pp. 117–127, (2015).
63. Moosavirad, S. M., "Increasing efficiency of thickener operation in concentrate plant of iron ore mine using coagulation-flocculation", *Journal of Advances in Environmental Health Research*, Vol. 4, pp. 146–154, (2017).
64. Shahnazi, A. H., Firoozi, S. and Haghshenas-Fatmehsari, D., "Arsenic removal from simulated pregnant acidic leach solution of copper converter flue dust by chemical precipitation", The 13th Scientific Student Conference On Metallurgical and Materials Engineering, AmirKabir University of Technology, Tehran, Iran, (2016).

# ساخت عملگر نرم نوین با طول عمر بالا با استفاده از سیلیکون الاستومر و اتانول*

**مقاله پژوهشی**

حجت زامیاد[۱] امیرحسین ابراهیمی[۲] سمانه صاحبیان[۳] جواد صفائی[۴]


## چکیده

*قابلیت کاربری عملگرهای مرسوم همانند موتورها و ماهیچه‌های مصنوعی هیدرولیکی و پنوماتیکی به دلیل وزن زیاد، ابعاد بزرگ، صدای بیش از اندازه در بسیاری از حوزه‌ها محدود شده است. در همین راستا، در سال‌های اخیر بسیاری از محققین و دانشمندان تحقیقات گسترده‌ای جهت معرفی نسل جدیدی از عملگرهای هوشمند، ارزان قیمت، با ابعاد کوچک و سبک انجام داده‌اند. در این پژوهش ربات نرم با پاسخگویی سریع، با استفاده از کامپوزیت پلیمری با زمینه سیلیکونی و اتانول به عنوان سیال تغییر فازدهنده (فاز ثانویه) ساخته و رفتار حرکتی و پاسخ دمایی آن تحت دوره و سیکل‌های متعدد کاری بررسی شد. در اثر تحریک الکتریکی و بواسطه فشار داخلی ایجاد شده درون میکروکپسول‌های حاوی اتانول که به صورت تصادفی در زمینه کامپوزیت توزیع شده، در دمای تغییر فاز اتانول ، نیروی مکانیکی مورد نیاز جهت جابه‌جایی ربات نرم مهیا می‌گردد. بررسی رفتار حرکتی ربات نرم، بیانگر پاسخگویی مطلوب در روز اول و دوم کاری(به ترتیب ۸/۵۵ و ۶/۲ میلی‌متر جابه‌جایی) بود. هم‌چنین ثبت دمای سطحی و داخلی کامپوزیت، نشان‌دهنده پایداری دمایی ماده بوده، به طوریکه دمای سطح و هسته به ترتیب حداکثر به ۴۸ و ۸۱ درجه سانتی‌گراد رسید. هم‌چنین ماده در پایان دوره تحریک و در روز هفتم، حدود ۱۱٪ کاهش وزن در اثر هدر رفت اتانول داشته که بیانگر عملکرد مطلوب کامپوزیت در خصوص انبارش و حفظ سیال تغییر فازدهنده است.*


**واژه‌های کلیدی** ربات نرم؛ رفتار حرکتی؛ سیال تغییر فازدهنده، سیلیکون، اتانول.

# Novel High-Cycle-Life Soft Actuator Using Silicon Elastomer Matrix and Ethanol

H. Zamyad A. M. Ebrahimi S. Sahebian J. Safaie


## Abstract

*The application of conventional actuators such as hydraulic and pneumatic motors and artificial muscles is limited in many areas due to their heavy weight, large dimensions, and excessive noise. In recent years, many researchers and scientists have conducted extensive research to introduce a new generation of smart, inexpensive, small, and lightweight operators. In this research, a soft robot with a fast response, using a polymer composite with silicon matrix and ethanol as a phase-changing fluid (secondary phase), was made. Its kinetic behavior and temperature response under several periods and working cycles were investigated. Due to the electrical actuation and the internal pressure created inside the microcapsules containing ethanol, which are randomly distributed in the composite matrix, at the ethanol phase change's temperature, the mechanical force required to move the soft robot is provided. The evaluation of soft robot dynamic operation showed optimal response on the first and second working days (8.55 and 6.2mm of displacement, respectively). Also, the external and internal temperature of the composite indicates the temperature stability of the material, which respectively reached a maximum of 48 and 81°C. Also, at the end of the actuation period on the seventh day, the material had about 11% weight reduction due to ethanol loss, which indicates the desirable performance of the composite in terms of storage and retention of the phase-changing fluid.*


**Key Words** Soft robot, Dynamic operation, Phase change fluid, Silicon, Ethanol.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۰۰/۱/۲۲ و تاریخ پذیرش ۰۰/۶/۸ می‌باشد.

(۱) دانشجو دکتری، گروه مهندسی برق، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۲) دانشجو کارشناسی ارشد، گروه مهندسی متالورژی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

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

(۴) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه مهندسی برق، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

**Email:** safaie@um.ac.ir

**DOI**: 10.22067/jmme.2021.69788.1012

## مقدمه

مکانیزم‌های حرکتی در سیستم‌های زیستی و بیولوژیکی، همواره الهام‌بخش مهندسین رباتیک در طراحی سیستم‌های چند منظوره و چندکاره بوده‌اند [3-1]. ابداعات و نتایج خلاقانه حاصل از این تحقیقات، منجر به ایجاد حوزه نوینی در رباتیک، تحت عنوان ربات‌های نرم شده است. ربات‌های نرم در مقایسه با ربات‌های مرسوم از ویژگی‌های متمایزی برخوردارند. ساختار ربات‌های مرسوم از موادی با سفتی و استحکام بالا همانند فولاد، آلومینیوم، تیتانیوم، فولاد ضدزنگ و... تشکیل شده است [6-4]. این در حالی است که بدنه اصلی و بخش‌های متحرک ربات‌های نرم را موادی با الاستیسیته بسیار بالا هم‌چون پلیمرها، لاستیک‌ها، سیلیکون و یا سایر مواد با قابلیت ارتجاعی بالا تشکیل داده اند. سفتی مواد تشکیل‌دهنده ربات‌های نرم در بازه ۱۰۹–۱۰۴ پاسکال است که مشابه با خواص پوست و بافت‌های عضلانی–زیستی است [9-7].

ربات‌های سخت مرسوم اغلب به کمک موتورهای الکتریکی، پمپ‌های هیدرولیکی یا کمپرسورهای پنوماتیکی قادر به تولید نیروهایی در بازه چند میلی نیوتن (mN) تا مگانیوتن (MN) هستند [10]. هرچند یکی از معایب اصلی ربات‌های نرم عدم توانایی تولید نیروهای بالا به علت ساختار الاستیکی است، اما در مقابل عیب مذکور، ربات‌های نرم ساخته شده از مواد منعطف و کشسان، مزایای متعددی نسبت به ربات‌های سخت دارند. از جمله این که ربات‌های مذکور بواسطه کاهش احتمال آسیب به خود و هم‌چنین برخورد مخاطره‌آمیز با محیط پیرامون، قادر به تعاملی ایمن‌تر با انسان و محیط در مقایسه با ربات‌های سخت مرسوم می‌باشند. ویژگی مذکور سبب توسعه کاربرد ربات‌های نرم در تجهیزات پوششی و کاربردهای پزشکی شده است [13-11]. علاوه‌بر این، ربات‌های نرم به علت ساختار و الگوریتم کنترلی ساده‌تر، از برتری ذاتی نسبت به ربات‌های سخت در حرکات مربوط به گرفتن اشیاء برخوردار می‌باشند. ربات‌های نرم با برخورداری از ویژگی و مزیت‌های منحصر به فرد و متمایز، حوزه‌های کاربری متنوع و گسترده‌ای دارند [14,15].

ربات‌های نرم غالبا بر اساس انبساط و انقباض محفظه و بستر الاستومری، تحت فشارهای مثبت و منفی تهییج و راه‌اندازی می‌شوند. تحریک مذکور بواسطه تجهیزات پنوماتیکی یا هیدرولیکی و تحت عنوان عملگرهای سیال الاستومری ((Fluidic Elastomer Actuators (FEA)) یا مواد تغییر فازدهنده به عنوان جزء ثانویه در ماده مرکب صورت می‌پذیرد [6,16-19].

با توجه به حرکات منحنی شکل و منعطف مورد انتظار از ربات‌های نرم، مواد تشکیل‌دهنده ربات‌های مذکور غالبا سیلیکون و یا لاستیک است. در همین راستا، رویکرد جهت ساخت کامپوزیتی برخوردار از هر دو ویژگی نرمی و پاسخگویی به محرک، استفاده از زمینه الاستومری غیرفعال با خاصیت کشسان و فاز ثانویه تحریک‌شونده است [22-20]. به عنوان مثال Wang و همکارانش، رباتی نرم با مشخصه پاسخگویی به تحریک مغناطیسی با استفاده از میکرو ذرات نئودیوم–آهن–بور (NdFeB) به عنوان فاز ثانویه تعبیه شده در زمینه سیلیکون الاستومر ساخته‌اند [23]. مثالی دیگر در خصوص ادغام مواد پاسخگو به محرک با مواد غیرفعال و کشسان، کامپوزیت تشکیل شده از سیلیکون(زمینه) و پارافین(فاز ثانویه) است. طبق گزارش Lipton و همکارانش، کامپوزیت مذکور بواسطه تغییر فاز پارافین از جامد به مایع، انبساط حجمی در حدود ۱۰٪ از خود به نمایش می‌گذارند. علی رغم پیشرفت‌های صورت گرفته در خصوص توسعه مواد فعال و پاسخگو، تاکنون هیچ عملگر نرم قدرتمند و مستقل از تجهیزات بیرونی، با قابلیت تحریک الکتریکی و ارائه تنش و کرنشی قابل مقایسه با ماهیچه‌های طبیعی ساخته نشده است [26-24].

اخیرا طبق تحقیق صورت گرفته توسط گروه پژوهشی حاضر، ربات نرم یکپارچه و مستقلی با قابلیت تحریک الکتریکی و تولید نیروی مکانیکی بواسطه تغییر فاز از مایع به بخار جزء ثانویه در زمینه پلیمری ساخته شده است. کامپوزیت مورد نظر به کمک اختلاط سیلیکون الاستومر به عنوان زمینه کشسان با اتانول به عنوان فاز ثانویه تغییر فازدهنده در اثر گرمای ژول و سپس پخت در دمای اتاق

ساخته شد. کامپوزیت مذکور با قابلیت پاسخگویی به تحریک الکتریکی، به عنوان نسل جدیدی از عملگرهای نرم، قدرتمند و مستقل از تجهیزات بیرونی شناخته می‌شود. از نیازمندی‌های اساسی مهندسین رباتیک جهت طراحی عملگرهای نرم، شناخت کامل از کامپوزیت بواسطه مشخصه‌یابی دقیق و بررسی رابطه میان ترکیب شیمیایی، ساختار و خواص آن است. در پاسخ به این نیاز، در پژوهش حاضر، کامپوزیت الاستومری در درصد حجمی بهینه از اتانول ساخته و رفتار حرکتی عملگر مذکور در سیکل‌های متعدد کاری و روزهای متفاوت تحت بررسی و آزمون قرار گرفت. هم‌چنین دمای هسته و سطح عملگر به عنوان عامل کلیدی دیگر، در کنار رفتار حرکتی مورد بررسی قرار گرفت.

## تجربی

### مواد

در انتخاب زمینه پلیمری و سیال تغییر فازدهنده، عواملی همچون خواص مکانیکی مورد انتظار از پلیمر، نقطه جوش فاز ثانویه، محدودیت‌های کاربری سیال و سازگاری شیمیایی مورد نظر قرار گرفت. در این پژوهش از سیلیکون الاستومر دو جزئی (سیلیکون و هاردنر)، به عنوان زمینه کامپوزیت و از اتانول (با خلوص بیش از ۹۹/۵٪ و نقطه جوش ۷۸/۳۲°C ساخت سیگما شیمی-ایران)، به عنوان سیال تغییر فازدهنده استفاده شد. همچنین جهت ایجاد گرمای ژول سیم مقاومتی نیکل-کروم به قطر ۰/۲۵mm در داخل نمونه به شکل فنری کارگذاری شد و تحت تحریک الکتریکی قرار گرفت.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

***آماده سازی کامپوزیت.*** طبق پژوهش پیشین انجام شده، کامپوزیت سیلیکون-اتانول در درصد بهینه سیال تغییر فازدهنده معادل با ۳۰٪ حجمی، با اختلاط مکانیکی تهیه شد. پس از گذشت مدت زمان تقریبی ۵ دقیقه از اختلاط سیلیکون با اتانول، هاردنر با نسبت وزنی ۱ به ۵۰ (نسبت به وزن سیلیکون) به مخلوط اضافه و اختلاط برای مدت زمان ۲ دقیقه دیگر ادامه پیدا کرد. پس از این مرحله، ماده حاصل جهت ریخته‌گری درون قالب از جنس پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) و به ابعاد ۹۰×۱۵×۱۵mm آماده گردید. سیم مقاومتی از جنس Ni-Cr به طول ۷۵cm بواسطه پیچش به دور شفتی فولادی به شکل مارپیچ در آمده و درون قالب جانمایی شد. پس از قالب‌گیری، پخت در دمای اتاق و به مدت زمان ٤ ساعت انجام شد.

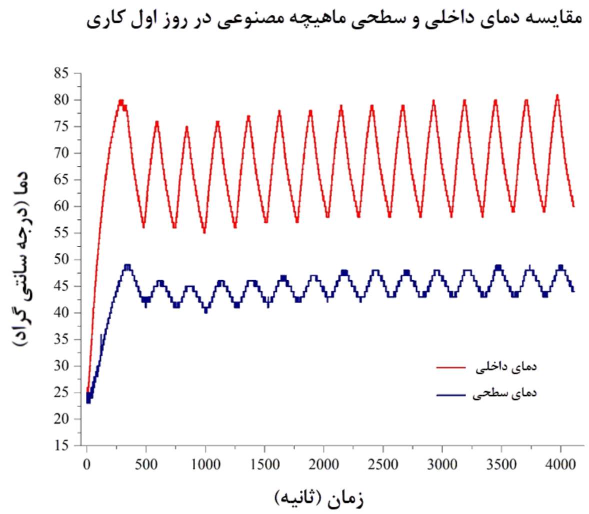
***سخت‌افزار ثبت داده.*** جهت بررسی مورفولوژی سطحی و بزرگی اندازه حفرات در کامپوزیت سیلیکون-اتانول، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی(FESEM)، تحت ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰kV استفاده شد. نمونه قبل از انجام آزمون، بصورت برودتی شکسته و سطح شکست با کند و پاش طلا (به منظور جلوگیری از تجمع بار سطحی و ایجاد تصویر با وضوح بالاتر) تحت پوشش‌دهی قرار گرفت. از منبع تغذیه آنالوگ مدل R&S NGPV ( Rohde & Schwarz) جهت تحریک الکتریکی ربات نرم استفاده شد. در هر سیکل تحریکی به نمونه‌ها ولتاژ و جریانی به ترتیب معادل با ۲۰V و ۰/٦A (۱۲ وات) اعمال شد. جهت بررسی تغییرات دمای سطحی عملگر در حین سیکل‌های تحریکی، از حسگر تشخیص دما LM35 و جهت بررسی تغییرات دمای داخلی آن از حسگر تشخیص دما مدل pt1000 استفاده گردید. هم‌چنین به منظور ثبت رفتار حرکتی ربات نرم از دوربین دیجیتالی (Canon-ژاپن) استفاده شد. بدین منظور دوربین در موقعیت عمود بر نمونه قرار گرفت و همزمان با شروع آزمایشات، تصاویری از تغییر شکل ماهیچه ثبت کرد. همچنین برای محاسبه دقیق مقدار تغییر ابعاد و جابجایی ماده از روش معرفی شده توسط زامیاد [27] استفاده شد. به دلیل عمود بودن دوربین بر نمونه، علاوه بر تغییر ابعاد طولی، تغییر ابعاد عرض ماده نیز قابل اندازه‌گیری است. البته در این پژوهش به دلیل محدود بودن تغییر ابعاد عرضی ماده، نمودارها و تفاسیر بیشتر به تغییر ابعاد طولی ماده معطوف شد.

## نتایج و بحث

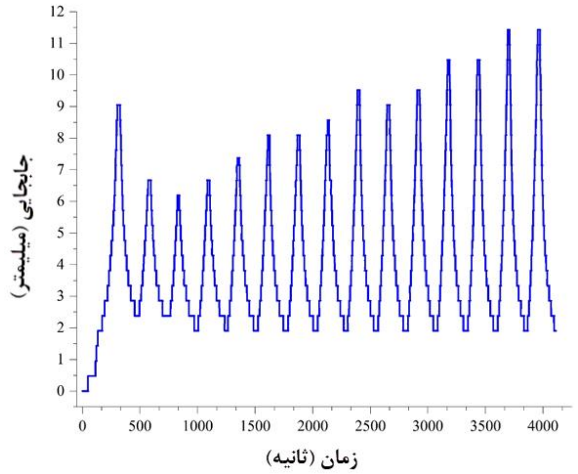
### بررسی رفتار حرکتی و پاسخ دمایی ربات نرم در اولین روز کاری

در کامپوزیت ساخته شده، تغییر فاز مایع-گاز اتانول درون میکرو حفرات سیلیکونی زمینه، به عنوان عاملی جهت تولید نیروی مکانیکی بواسطه ایجاد فشار داخلی معرفی می‌شود. جهت بررسی پاسخ دمایی و رفتار حرکتی ربات نرم، کامپوزیتی با ۳۰٪ حجمی اتانول ساخته و تحت تحریک الکتریکی (12W= ۲۰V× ۰/٦A) قرار گرفت. در اثر عبور جریان از درون سیم به شکل مارپیچ، سیم بواسطه مقاومت ذاتی خود شروع به گرم شدن نموده که عامل مذکور سبب گرم شدن کامپوزیت در اثر گرمای ژول از دمای اتاق(۲۵°C) شد. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، دمای سطح و هسته کامپوزیت بطور پیوسته از لحظه‌ی شروع تحریک الکتریکی توسط دو حسگر تشخیص دمای سطحی و داخلی ثبت شد. کامپوزیت در اثر گرمای ژول از دمای اتاق(۲۵°C) شروع به گرم شدن نموده و تا نقطه جوش اتانول (۷۸/۳۲°C =T) ادامه یافت. با قراردهی سنسور تشخیص دما بر روی سطح ماهیچه، تغییرات دمایی آن در بازه T=°۲۵C تا T=°٤۹C ثبت شد (شکل ۱). با رسیدن دمای هسته به حدود ۸۰°C انبساط ماده به علت جوشش اتانول با سرعت بیشتری انجام و مقدار جابه‌جایی ثبت شده متناظر با آن ۲۲mm(۲۵٪) ثبت شد(شکل ۲). در سیکل اول کاری با توجه به هم‌دما بودن کامپوزیت با محیط پیرامون (°۲۵C)، به منظور رسیدن دمای هسته به دمای ۷۸/۳۲°C، معادل با دمای تغییر فاز اتانول از حالت مایع به گاز و مشاهده جابه‌جایی برابر با ۲۰٪ (معادل با کشش عضلات طبیعی [۲۸])، مدت زمان تقریبی معادل با ۳۲۰s سپری شد. با توجه به انبارش انرژی حرارتی داخل ماده، دومین سیکل تحریکی از دمای داخلی معادل با ۵۵°C (دمای هسته) شروع که منجر به کاهش طول مدت تحریک به زمان حدودی ۱۱۰s برای رسیدن به مقدار جابه‌جایی یکسان گردید. لازم به ذکر است که زمان استراحت ماهیچه جهت رسیدن به طول اولیه خود (۹۰mm) در طول سیکل‌های تحریکی اول و دوم به ترتیب برابر با ۱۹۰ و ۱۵۰ ثانیه ثبت شد. در ادامه با ثابت نگه داشتن زمان تحریک (۱۱۰s) جهت یکسان‌سازی انرژی اعمالی به ربات نرم در تمامی سیکل‌های کاری و هم‌چنین زمان استراحت (۱۵۰s) جهت رسیدن به طول اولیه، آزمون انجام و پاسخ دمایی (شکل ۱) و رفتار حرکتی(شکل ۲) آن بررسی شد.

با توجه به شکل (۱)، دمای هسته ربات در اثر تحریک الکتریکی و گرمای ژول، در بازه ۸۰-۵۵ و دمای سطحی در بازه ٤۷-٤۰ درجه سانتی‌گراد تغییر می‌کند. علت بزرگتر بودن بازه تغییرات دمای هسته (°۲۵C) نسبت به دمای سطح کامپوزیت (°۷C) را می‌توان انتقال پیوسته حرارت از قسمت درونی ربات به وجوه بیرونی حتی در زمان استراحت ربات دانست. با رسیدن دمای هسته ماهیچه به °۷۸C، انبساط ماده به علت جوشش اتانول با سرعت بیشتری صورت گرفته و مقدار جابه‌جایی طولی ثبت شده متناظر با آن به طور میانگین ۸/۵mm است(شکل۲). به نظر می‌رسد با افزایش سیکل‌های کاری، بخش‌های مختلف نمونه گرم شده و مقدار بیشتری از اتانول (که در بسته‌ها و کپسول‌هایی با اندازه میکرونی در زمینه سیلیکونی توزیع شده است) به دمای انتقال فازی می‌رسد. این امر منجر به افزایش قابلیت جابه‌جایی ماده در هر سیکل کاری می‌گردد؛ به طوری که پس از گذشت ۱۵ سیکل تحریکی، مقدار جابه‌جایی طولی ربات به ۱۱mm افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است حداکثر جابجایی عرضی ماده حدود ۵/۵mm است که نشان می‌دهد جابجایی طولی ماده، دو برابر جابجایی عرضی است. یکی از دلایل اصلی این تفاوت، قرارگیری سیم‌پیچ (المنت فنری شکل) به صورت طولی در داخل نمونه است. پاسخ دمایی ربات به تحریک الکتریکی پس از گذشت ٤۰۰۰ ثانیه کاملا یکنواخت و پایدار بوده که مویدی بر رفتار مطلوب ماده است.




شکل ۱ پاسخ دمایی ربات نرم به تحریک الکتریکی در سیکل‌های متوالی در اولین روز کاری



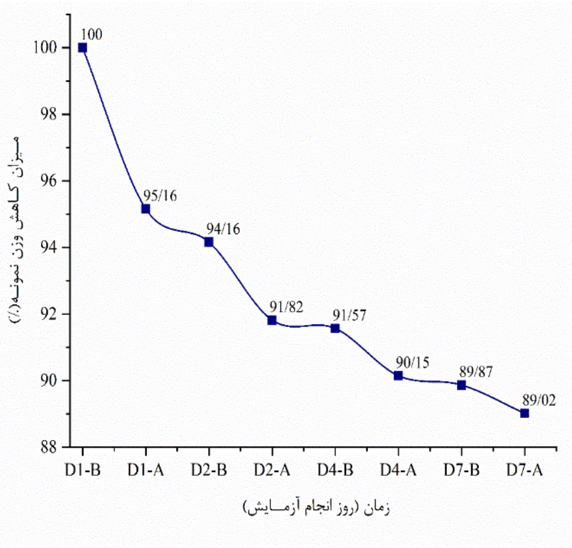

شکل ۲ عملکرد حرکتی (جابجایی طولی) ربات نرم در اثر تحریک الکتریکی در سیکل‌های متوالی و اولین روز کاری

## بررسی تأثیر متغیر زمان بر رفتار ربات نرم

تأثیر متغیر زمان بر عملکرد حرکتی، پاسخ دمایی و ترکیب شیمیایی ربات نرم، در سه بازه زمانی معادل با روز دوم، چهارم و هفتم پس از ساخت ربات بررسی شد. در هر روز کاری تعداد دوره های تحریک الکتریکی برابر ۱۵ در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که تحریک الکتریکی با ثابت نگه داشتن تمامی متغیرها از جمله جریان و ولتاژ، زمان تحریک و استراحت انجام و در ادامه دمای سطح و هسته، میزان جابه‌جایی و تغییرات وزنی کامپوزیت اندازه‌گیری شد.

***بررسی ترکیب شیمیایی و تغییرات وزنی کامپوزیت.*** به منظور بررسی تاثیر متغیر زمان و سیکل‌های متعدد کاری بر میزان حذف اتانول از ساختار کامپوزیت و تغییر ترکیب شیمیایی، نمونه ساخته شده پیش از آغاز هر دوره تحریکی و پس از پایان آن توزین شد (شکل ۳). به منظور سهولت، کامپوزیت مورد نظر بصورت D1-B و D1-A نام‌گذاری شد که به ترتیب بیانگر روز اول و قبل از آغاز تحریک و روز اول پس از اتمام تحریک است.

همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، نمونه پس از اتمام فرایند تحریک الکتریکی در پایان روز اول(D1-A)، ٤/٨٤٪ از وزن خود را از دست داده و وزن کل نمونه به ٩٥/١٦٪ کاهش یافته است. وزن از دست رفته مذکور، صرفا به علت هدر رفت اتانول از ساختار کامپوزیت است. در روز دوم تحریک، معادل با زمان D2-B، درصد جرم کل باقی‌مانده از نمونه برابر با ٩٤/١٦٪ بوده که نسبت به زمان D1-A، کامپوزیت به میزان ١٪ وزن خود را از دست داده است. علت کاهش جرم مذکور را می‌توان به خروج اتانول از ساختار کامپوزیت در مدت زمان نگهداری نسبت داد.




شکل ۳ تغییرات وزنی کامپوزیت در طی هفت روز کاری

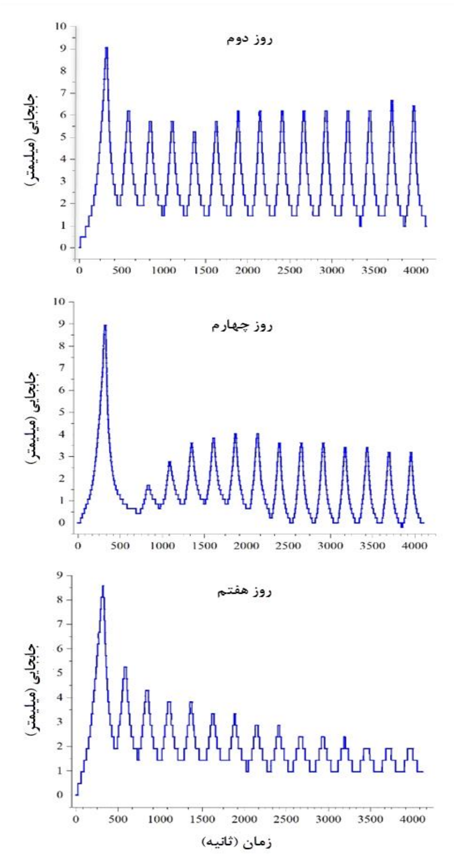
با توجه به جدول (۱)، اختلاف داده‌های وزنی در زمان‌های D2-B و D2-A برابر با ٪۲/۳٤ بوده که در مقایسه با کاهش جرم اتانول در اولین روز تحریک(٪٤/۸٤) کمتر است. در اولین روز تحریک، مقدار قابل ملاحظه سیال از دست رفته مربوط به اتانول‌های موجود در وجوه بیرونی کامپوزیت است. با خروج اتانول از ضخامت نازکی از وجوه بیرونی کامپوزیت، این ضخامت که اتانول خود را از دست داده به عنوان لایه غیرفعال عمل کرده و از خروج اتانول‌های موجود در میکروکپسول‌های قسمت درونی ماده جلوگیری می‌کند. با ادامه فرآیند تحریک تا روز هفتم، به تدریج ضخامت لایه غیرفعال مذکور بیشتر شده که در نتیجه این امر، خروج اتانول از داخل ساختار کامپوزیت به مقدار کمتری انجام می‌شود؛ به طوری که در روز هفتم تحریک، ماده تنها ٪۰/٦۷ از اتانول خود را از دست می‌دهد. علاوه‌بر این، با کاهش تدریجی مقدار اتانول باقی‌مانده در ساختار کامپوزیت، میزان اتانول از دست رفته در طول بازه‌های نگهداری و همچنین طول دوره تحریک کاهش می‌یابد.

جدول ۱ بررسی درصد کاهش جرم کامپوزیت در دوره‌های تحریکی مختلف

| زمان (روز) | اول | دوم | چهارم | هفتم |
|---|---|---|---|---|
| کاهش جرم نمونه (٪) | ٤/۸٤ | ۲/۳٤ | ۱/٤۲ | ۰/٦۷ |

***بررسی رفتار حرکتی کامپوزیت.*** در ادامه مقدار جابه‌جایی ربات نرم در روزها و سیکل‌های مختلف کاری بررسی و نتایج حاصله در شکل (٤) و جدول (۲) آمده است. همان‌طور که در شکل (٤) مشاهده می‌شود، مقدار جابه‌جایی ربات نرم با گذشت زمان کاهش می‌یابد.

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، به‌طور متوسط حداکثر مقدار جابه‌جایی ربات نرم در روز اول برابر با ۸/۵mm بوده که این عدد در روز هفتم به ۲/۸۵mm کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان در دو عامل مهم بررسی نمود: ۱. افزایش ضخامت لایه غیر فعال، ۲. کاهش حجم سیال تغییر فازدهنده. با حذف اتانول سطحی از وجوه بیرونی عملگر، لایه‌ای عاری از سیال تغییرفازدهنده در اطراف ماده تشکیل شده که به‌عنوان لایه غیرفعال عمل می‌کند. این لایه غیرفعال با اعمال نیروی الاستیک و کشسان، از حرکت آزادانه عملگر جلوگیری می‌کند. با گذشت روزهای متوالی و هم‌چنین اعمال سیکل‌های متعدد به ربات، به تدریج ضخامت لایه مذکور بیشتر شده و نقش آن در جلوگیری از رسیدن به مقدار جابه‌جایی حداکثری اولیه بیشتر می‌گردد. همچنین با کاهش حجم سیال تغییر فازدهنده و به دنبال آن کاهش تولید نیروی مکانیکی بواسطه ایجاد فشار مثبت داخلی در اثر تغییر فاز از مایع به بخار اتانول، عملکرد حرکتی ربات به تدریج تضعیف می‌شود.

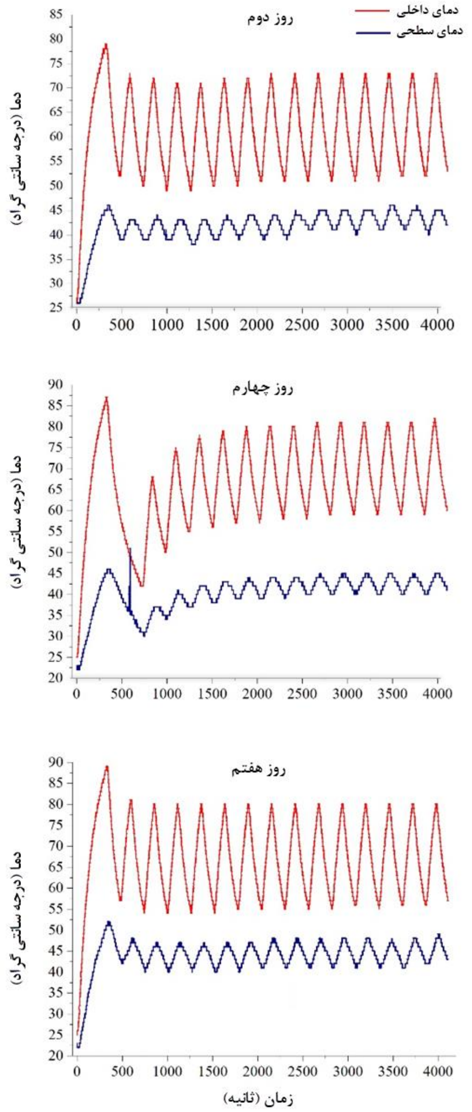



شکل ٤ بررسی عملکرد حرکتی ربات نرم در سیکل‌های متوالی و در روزهای کاری ۲ تا ۷

جدول ۲ بررسی متوسط حداکثر مقدار جابه‌جایی دست‌یافته در روزهای کاری مختلف

| زمان (روز) | اول | دوم | چهارم | هفتم |
|---|---|---|---|---|
| میانگین مقدار بیشینه جابجایی (میلیمتر) | ۸/۵۵ | ٦/۲ | ۳/٦۱ | ۲/۸۵ |

***بررسی پاسخ دمایی ربات نرم.*** در ادامه پاسخ دمایی ربات نرم در روزها و سیکل‌های مختلف کاری بررسی و نتایج حاصله در شکل (۵) و جدول (۳) نشان داده شده است.




شکل ۵ بررسی پاسخ دمایی ربات نرم در سیکل‌های متوالی و در روزهای کاری ۲ تا ۷

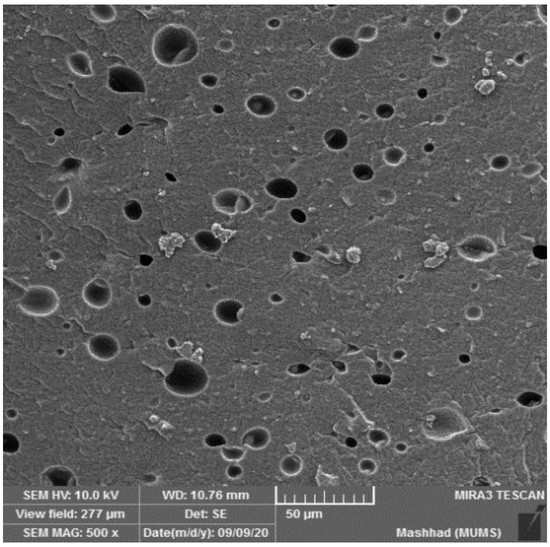
جدول ۳ بررسی متوسط حداکثر دمای داخلی در روزهای کاری مختلف

| زمان (روز) | اول | دوم | چهارم | هفتم |
|---|---|---|---|---|
| میانگین بیشینه دمای داخلی (°C) | ۷۸/۹ | ۷۳/۱ | ۸۱ | ۸۱ |

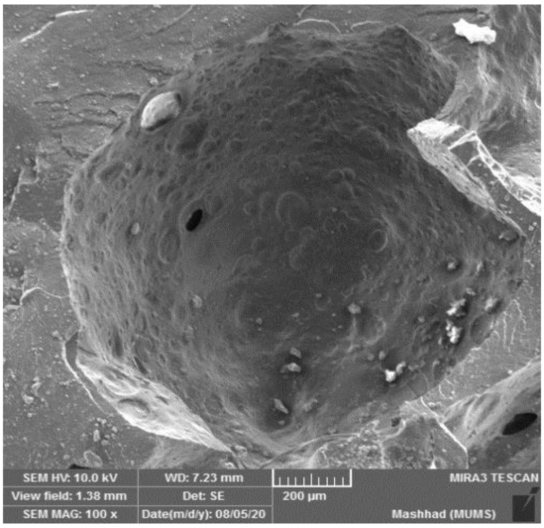
همان‌طور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، متوسط حداکثر دمای داخلی نسبت به روز اول تحریک به مقدار ۲°C افزایش یافته است. کاهش حجم اتانول عاملی جهت جذب و انبارش انرژی حاصل از تحریک الکتریکی و گرمایش ژول را می‌توان دلیل این پدیده دانست. علی رغم افزایش نسبی دمای هسته با گذشت سیکل‌های متعدد و روزهای کاری مختلف، دمای داخل ماده افزایش قابل توجهی از خود نشان نداده که نشان از پایداری حرارتی ماده در طول مدت زمان کاربری است.

## بررسی ساختار میکروسکوپی کامپوزیت

جهت بررسی ساختار میکروسکوپی ربات نرم، کامپوزیت پس از گذشت ۱۵ سیکل تحریکی در روز هفتم، بصورت برودتی شکسته شده و سطح شکست به کمک میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی مورد مشاهده قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (٦) مشاهده می‌شود، اتانول پس از اختلاط درون زمینه سیلیکونی در داخل کپسول‌هایی با سطوح صاف و صیقلی به بزرگی میکرون (شکل ٦- الف) و همچنین داخل حباب‌های هوایی با اندازه بزرگتر (شکل ٦- ب)، بصورت یکنواخت و همگن توزیع شده است. بسته‌های مذکور بصورت تفکیک شده و مجزا از یکدیگر بوده که امکان توزیع اتانول در مقادیر کوچک و کم را در سراسر حجم ماده زمینه فراهم می‌آورد.




(الف)




(ب)

شکل ٦ بررسی ساختار میکروسکوپی کامپوزیت سیلیکون/اتانول در روز هفتم و پس از ۱۵ سیکل تحریکی، (الف) میکروکپسول‌های صاف و صیقلی به بزرگی میکرون، (ب) حباب‌های هوایی به بزرگی میلی‌متر

پاسخ دمایی آن به عنوان دو مولفه کلیدی مورد بررسی قرار گرفت. با رسیدن دمای هسته ماهیچه به حدود $۷۸^\circ C$، انبساط ماده به علت جوشش اتانول با سرعت بیشتری انجام و حداکثر مقدار جابه‌جایی ثبت شده متناظر با آن در اولین روز تحریک برابر با ۸/۵mm ثبت شد. در ادامه با توزین نمونه در شروع و پایان هر دوره تحریکی مقدار هدر رفت اتانول به عنوان فاز پاسخگو به محرک مورد بررسی قرار گرفت. هرچند که در اولین دوره تحریکی، مقدار هدر رفت اتانول بیشترین مقدار(٪٤/٨٤) را داشت ولی با ادامه فرآیند تحریک تا روز هفتم، به تدریج ضخامت لایه غیرفعال بیشتر شده که در نتیجه این امر خروج اتانول از داخل ساختار کامپوزیت به حداقل مقدار خود(٠/٦٧) رسید. هم‌چنین به علت کاهش حجم اتانول، متوسط حداکثر دمای داخلی نسبت به اولین روز تحریک به مقدار $۲^\circ C$ افزایش یافت. لازم به ذکر است علی رغم افزایش نسبی دمای هسته کامپوزیت، ماده پایداری حرارتی مطلوبی را در طول مدت زمان کاربری از خود به نمایش گذاشت. هم‌چنین طبق مشاهدات انجام شده بر روی ساختار میکروسکوپی ماهیچه به کمک میکروسکوپ FESEM، مشخص شد که اتانول در سراسر زمینه سیلیکونی و داخل بسته‌هایی کروی شکل در اندازه میکرونی و هم‌چنین داخل حباب‌های هوایی بصورت یکنواخت و همگن توزیع شده است.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش کامپوزیت پلیمری متشکل از سیلیکون الاستومر به عنوان زمینه و اتانول به عنوان سیال تغییر فازدهنده ساخته شد. کامپوزیت حاصله به عنوان ربات نرم معرفی و خواص آن مورد ارزیابی قرار گرفت. کامپوزیت مذکور در درصد بهینه از اتانول ساخته و عملکرد حرکتی و

## مراجع


1. Hülse, M., Wischmann, S., & Pasemann, F., "The role of non-linearity for evolved multifunctional robot behavior", *In International Conference on Evolvable Systems*, pp. 108-118, Springer, Berlin, Heidelberg, September, (2005).
2. Trivedi, D., Rahn, C. D., Kier, W. M., & Walker, I. D., "Soft robotics: Biological inspiration, state of the art, and future research", *Applied bionics and biomechanics*, Vol. 5, NO. 3, pp. 99-117, (2008).
3. Laschi, C., & Cianchetti, M., "Soft robotics: new perspectives for robot bodyware and control", Frontiers in bioengineering and biotechnology, Vol. 2, (2014).
4. Rus, D., & Tolley, M. T., "Design, fabrication and control of soft robots", *Nature*, Vol. 521, NO. 7553, pp. 467-475, (2015).
5. Case, J. C., White, E. L., & Kramer, R. K., "Soft material characterization for robotic applications", *Soft*

*Robotics,* Vol. 2, NO. 2, pp. 80-87, (2015).

6. Ilievski, F., Mazzeo, A. D., Shepherd, R. F., Chen, X., & Whitesides, G. M., "Soft robotics for chemists", *Angewandte Chemie,* Vol. 123, NO. 8, pp. 1930-1935, (2011).
7. Seok, S., Onal, C. D., Cho, K. J., Wood, R. J., Rus, D., & Kim, S., "Meshworm: a peristaltic soft robot with antagonistic nickel titanium coil actuators", *IEEE/ASME Transactions on mechatronics,* Vol. 18, NO 5, pp. 1485-1497, (2012).
8. Lin, H. T., Leisk, G. G., & Trimmer, B., "GoQBot: a caterpillar-inspired soft-bodied rolling robot", *Bioinspiration & biomimetics,* Vol. 6, NO. 2, (2011).
9. Laschi, C., Cianchetti, M., Mazzolai, B., Margheri, L., Follador, M., & Dario, P., "Soft robot arm inspired by the octopus", *Advanced robotics,* Vol. 26, NO. 7, pp. 709-727, (2012).
10. Lee, C., Kim, M., Kim, Y. J., Hong, N., Ryu, S., Kim, H. J., & Kim, S., "Soft robot review", *International Journal of Control, Automation and Systems,* Vol. 15, NO.1, pp. 3-15, (2017).
11. Chen, F. J., Dirven, S., Xu, W. L., & Li, X. N., "Soft actuator mimicking human esophageal peristalsis for a swallowing robot", *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics,* Vol. 19, NO. 4, pp. 1300-1308, (2013).
12. Renda, F., Cianchetti, M., Giorelli, M., Arienti, A., & Laschi, C. "A 3D steady-state model of a tendon-driven continuum soft manipulator inspired by the octopus arm", *Bioinspiration & biomimetics,* Vol. 7, NO.2, (2012).
13. Cianchetti, M., Ranzani, T., Gerboni, G., Nanayakkara, T., Althoefer, K., Dasgupta, P., & Menciassi, A., "Soft robotics technologies to address shortcomings in today's minimally invasive surgery: the STIFF-FLOP approach", *Soft robotics,* Vol. 1, NO.2, pp. 122-131, (2014).
14. Deimel, R., & Brock, O., "A novel type of compliant and underactuated robotic hand for dexterous grasping", *The International Journal of Robotics Research*, Vol. 35, NO. 1-3, pp. 161-185, (2016).
15. Ilievski, F., Mazzeo, A. D., Shepherd, R. F., Chen, X., & Whitesides, G. M., "Titelbild: Soft robotics for chemists (angew. chem. 8/2011)", *Angewandte Chemie,* Vol. 123, NO. 8, pp. 1765-1765, (2011).
16. Mirfakhrai, T., Madden, J. D., & Baughman, R. H., "Polymer artificial muscles", *Materials today,* Vol. 10, NO. 4, pp. 30-38, (2007).
17. Katzschmann, R. K., Marchese, A. D., & Rus, D., "Hydraulic autonomous soft robotic fish for 3D swimming", *In Experimental Robotics*, pp. 405-420, Springer, Cham, (2016).
18. Polygerinos, P., Wang, Z., Galloway, K. C., Wood, R. J., & Walsh, C. J., "Soft robotic glove for combined assistance and at-home rehabilitation", *Robotics and Autonomous Systems,* Vol. 73, pp. 135-143, (2015).
19. Otero, T. F., & Sansieña, J. M., "Soft and wet conducting polymers for artificial muscles", *Advanced Materials,* Vol. 10, NO. 6, pp. 491-494, (1998).
20. Miriyev, A., Stack, K., & Lipson, H., "Soft material for soft actuators", *Nature communications,* Vol. 8, NO. 1, pp. 1-8, (2017).
21. Miriyev, A., Xia, B., Joseph, J. C., & Lipson, H., "Additive manufacturing of silicone composites for soft

actuation", *3D Printing and Additive Manufacturing,* Vol. 6, NO. 6, pp. 309-318, (2019).

22. Miriyev, A., Trujillo, C., Caires, G., & Lipson, H., "Rejuvenation of soft material–actuator", *MRS Communications,* Vol. 8, NO. 2, pp. 556-561, (2018).
23. Cui, H., Zhao, Q., Wang, Y., & Du, X., "Bioinspired actuators based on stimuli- responsive polymers", *Chemistry–An Asian Journal,* Vol. 14, NO. 14, pp. 2369-2387, (2019).
24. Haines, C. S., Lima, M. D., Li, N., Spinks, G. M., Foroughi, J., Madden, J. D., ... & Baughman, R. H., "Artificial muscles from fishing line and sewing thread", *science,* Vol. 343, NO. 6173, pp. 868-872, (2014).
25. Hu, W., Lum, G. Z., Mastrangeli, M., & Sitti, M., "Small-scale soft-bodied robot with multimodal locomotion", *Nature,* Vol. 554, NO. 7690, pp. 81-85, (2018).
26. Lipton, J. I., Angle, S., Banai, R. E., Peretz, E., & Lipson, H., "Electrically actuated hydraulic solids", *Advanced Engineering Materials,* Vol. 18, NO. 10, pp. 1710-1715, (2016).
27. Zamyad, H., & Naghavi, N., "Behavior identification of IPMC actuators using Laguerre-MLP network with consideration of ambient temperature and humidity effects on their performance", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement,* Vol. 67, NO.11, pp. 2723-2732, (2018).
28. Mirvakili, S. M., & Hunter, I. W., "Artificial muscles: Mechanisms, applications, and challenges", *Advanced Materials,* Vol. 30, NO.6, 1704407, (2018).

# پیش‌بینی رفتار شارش داغ فولاد میکروآلیاژی با استفاده از مدل جانسون-کوک اصلاح‌شده*

مقاله پژوهشی

حمید احمدی[۱]		حمیدرضا رضایی آشتیانی[۲]		محمد حیدری[۳]


## چکیده

*مدل‌های رفتاری به‌عنوان ابزاری قدرتمند برای پیش‌بینی رفتار پیچیدهٔ ماده در شرایط پیچیده تغییر شکل استفاده می‌شوند. این معادلات می‌توانند رفتار شارشی مواد را با دقت مناسب در شرایط تغییر شکل مدل‌سازی و کنترل کنند. در این تحقیق یک مدل اصلاح‌شده از مدل رفتاری جانسون-کوک که در آن پارامترهای تغییر شکل دما، نرخ کرنش و کرنش در نظر گرفته شده است برای پیش‌بینی رفتار فولاد میکروآلیاژی L80 که دارای کاربرد گسترده در لوله‌های فولادی است، توسعه داده شده است. برای توسعهٔ این مدل از داده‌های آزمون‌های فشار داغ تک‌محوره در دماهای ۱۳۷۳-۱۱۷۳ کلوین و نرخ‌های کرنش ۱-۰/۰۰۱ بر ثانیه استفاده شده است. نتایج تحلیل ریزساختاری، رفتار شارشی ماده را به‌درستی توصیف می‌کند. بررسی نتایج نشان می‌دهد که مدل توسعه داده‌شده با درنظرگرفتن اثرات نرم‌شوندگی حاصل از دما و سخت‌شوندگی ناشی از کرنش و نرخ کرنش، پیش‌بینی مناسبی از رفتار کار داغ فولاد میکروآلیاژی ارائه کرده است و می‌توان از این مدل در شبیه‌سازی فرایندهای تولید این فولاد در دما بالا استفاده کرد.*


**واژه‌های کلیدی** معادلهٔ رفتاری، مدل جانسون-کوک اصلاح‌شده، تغییر شکل داغ، تنش شارش، ریزساختار.

# Predication of Hot Flow Behavior of Micro-Alloy Steel Using Modified Johnson-Cook Model

H. Ahmadi		H. R. Rezaei Ashtiani		M. Heidari


## Abstract

*Constitutive models can be used as a powerful tool to predict the complex behavior of materials under different deformation conditions. These equations can model and control the flow behavior of materials with appropriate accuracy by considering the parameters affecting the behavior of the material. In this study, a modified Johnson-Cook model has been developed to predict the hot working behavior of L80 micro alloy steel at various deformation parameters such as temperature, strain rate, and strain. In order to develop this model, experimental data related to hot compression tests at a temperature range of 1173-1373 K and strain rates of 0.001-1 $s^{-1}$ have been used. The results of the microstructure correctly describe the flow behavior of the material. The results show that the developed model, taking into account the softening effects of temperature as well as strain and strain rate hardening, provides a good prediction of the hot working behavior of micro-alloy steel and this developed model can be used to simulate the production processes of this steel at high temperatures.*


**Keywords** Constitutive equation, Modified Johnson-Cook model, hot deformation, Flow stress, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۹/۸/۱۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۹/۱۲/۱۱ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری گروه مهندسی مکانیک، واحد الیگودرز دانشگاه آزاد اسلامی، الیگودرز، ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول: دانشیار دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران.

(۳) استادیار گروه مهندسی مکانیک، واحد الیگودرز دانشگاه آزاد اسلامی، الیگودرز، ایران.

**Email**: hr_rezaei@arakut.ac.ir

**DOI:** 10.22067/jmme.2021.67108.0

**مقدمه**

فولاد میکروآلیاژی به‌عنوان یکی از فولادهای کربن متوسط شناخته می‌شود که در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی به‌صورت لوله‌های بی‌درز استفاده می‌شود[1]. به‌طورکلی، روش‌های شکل‌دهی داغ مانند اکستروژن و نورد داغ در تولید لوله‌های بدون درز استفاده می‌شوند. در طول فرایندهای تولید، تغییرات ریزساختاری و استحاله‌های فاز در فولادها رخ می‌دهد که بر خواص مکانیکی و مقاومت خوردگی این لوله‌های فولادی اثر می‌گذارد[2]. بنابراین، شناخت رفتار کار داغ این فولادها می‌تواند به تولید لوله‌هایی با خواص مکانیکی و متالورژیکی مدنظر کمک کند.

یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش شکل‌دهی فلزات، شکل‌دهی داغ یعنی شکل‌دهی در دمای بالای تبلور مجدد است که درواقع یک فرایند پیچیده حرارتی‌مکانیکی محسوب می‌شود. فرایندهای حرارتی‌مکانیکی توصیف‌کنندهٔ مجموعه فرایندهای حرارتی و شکل‌دهی هستند که با آن‌ها مواد اولیه به اجزا و قطعاتی باکیفیت تبدیل می‌شود. به‌طوری‌که با کنترل مناسب پارامترهای دخیل، این فرایندها قابلیت ارائهٔ محصولاتی با دقت ابعادی و خواص مکانیکی و متالورژیکی مطلوب با حداقل انرژی مصرفی ممکن را فراهم می‌کنند. هدف عمده از به‌کارگیری روش‌های حرارتی‌مکانیکی دستیابی به تغییر شکل‌های حجمی بزرگ به‌همراه اصلاح خواص ریزساختاری قطعات به‌ویژه ریخته‌گری‌شده است. کنترل فرایندهای حرارتی‌مکانیکی برای دستیابی به ابعاد موردنیاز و خواص مکانیکی و متالورژیکی بهینه با حداقل انرژی لازم برای تغییر شکل، همواره مورد توجه محققان و صنعتگران قرارگرفته است[3].

یکی از اهداف مهم تغییر شکل فلزات و آلیاژها تولید محصولاتی بی‌عیب با ریزساختاری دلخواه، با حداقل انرژی و هزینه مصرفی است. این هدف می‌تواند از طریق طراحی و روش محاسبه بهتر و همچنین به وسیلهٔ کنترل مناسب پارامترهای فرایند تغییر شکل حاصل شود. این حالت بایستی بر پایهٔ یک دانش عمیق از پدیده‌هایی که در تغییر شکل ماده تأثیرگذار هستند و همچنین روابط بین خواص مواد تحت تغییر شکل و شرایط تغییر شکل باشد. از آنجا که رفتار سیلان ماده در حین فرایند تغییر شکل دمابالا اغلب پیچیده است، تخمین صحیح رفتار فلزات و آلیاژها در شرایط شکل‌دهی داغ، تأثیر مهمی بر طراحی مناسب فرایندهای شکل‌دهی فلزات و انتخاب بهینه پارامترهای آن دارد.

اغلب پژوهشگران برای مطالعهٔ رفتار سیلان فولادهای آلیاژی حین شکل‌دهی گرم از مدل‌های تئوری و تجربی برای پیش‌بینی این رفتار استفاده کرده‌اند. برای کنترل فرایندهای تغییر شکل داغ، مدل‌های توصیف‌کننده رفتار مادهٔ ارائه‌شده که بایستی توانایی پیش‌بینی رفتار تغییر شکل مادهٔ مدنظر را در طول فرایند تغییر شکل داشته باشند. درواقع مدل‌های رفتاری ارائه‌شده تشخیص بین انواع مختلفی از محیط‌های پیوسته را با روابط ریاضی ممکن می‌سازد. برای این منظور مدل‌های مختلفی پیشنهاد شده است که هرکدام از دیدگاهی سعی در پیش‌بینی رفتار ماده دارند. سعی و تلاش دانشمندان و محققان همواره در این جهت بوده است که بتوانند با ارائهٔ یک مدل رفتاری مناسب، رفتار ماده را در حین تغییر شکل داغ تا حد امکان به‌طور دقیق‌تر پیش‌بینی کنند. دقت مدل‌های ارائه‌شده به ساختار ریاضی مدل توسعه‌یافته و تخمین مناسب تجربی پارامترهای کلیدی و مؤثر مدل بستگی دارد. در سال‌های گذشته تحقیقات زیادی در زمینه مدل‌های رفتاری صورت گرفته و مدل‌های مختلفی ارائه و اصلاح شده است تا حداقل در محدودهٔ خاصی از شرایط آزمایشگاهی مدل‌های ارائه‌شده قادر به توصیف رفتار سیلان فلزات و آلیاژها بر اساس وابستگی‌شان به نرخ کرنش، کرنش و دما و همچنین ریزساختار باشند. مدل‌های مختلف تجربی، پدیدارشناختی، فیزیکی و عددی به وسیلهٔ محققان مختلف برای ارائهٔ مدل رفتاری مناسب برای پیش‌بینی رفتار فلزات و آلیاژهای مختلف ارائه شده است[3-6]. محققان زیادی برای توصیف رفتار تغییر شکل داغ فلزات و آلیاژها، از نتایج آزمایش‌های تجربی مدل‌های مختلفی ازجمله مدل جانسون-کوک برای پیش‌بینی رفتار دمابالای مواد استفاده کردند[7-9]. مدل جانسون-کوک یک مدل شناخته‌شده

است که اثرات دمای تغییر شکل، کرنش و نرخ کرنش در بخش‌های مختلف مدل در نظر گرفته‌شده است. بااین‌حال، به‌دلیل رفتار شارشی پیچیدهٔ مواد در دماهای بالای تغییر شکل، ناشی از فعال‌شدن مکانیسم‌های مختلف نرم‌شوندگی مانند تبلور مجدد و بازیابی دینامیکی، دقت این مدل در پیش‌بینی رفتار مواد چندان بالاست و بنابراین در برخی تحقیقات اصلاحاتی در بخش‌های مختلف مدل جانسون-کوک برای پیش‌بینی دقیق‌تر رفتار پیچیدهٔ سیلان این‌گونه مواد در نظر گرفته شده است[10-12]. عموما در مدل‌های توسعه‌یافتهٔ اصلاح‌شده، اثرات ترکیبی سخت‌شوندگی و نرم‌شوندگی در نظر گرفته می‌شود که سبب افزایش دقت پیش‌بینی رفتار کار داغ مواد نسبت به مدل اصلی شده است. هی و همکارانش[13] ، قابلیت پیش‌بینی مدل جانسون-کوک اصلاح‌شده با مدل اصلی را برای فولاد ۱۰٪Cr مقایسه کردند و نشان دادند که مدل اصلاح‌شده توانایی پیش‌بینی بهتری نسبت به مدل اصلی دارد. محققان دیگری نیز با توسعهٔ مدل‌های اصلاح‌شده برای فولادها به این موضوع اشاره کرده‌اند[14,15]. در بررسی اخیر به مطالعهٔ رفتار مکانیکی دمای بالای فولاد میکروآلیاژی و به پیش‌بینی این رفتار با استفاده از شبکه عصبی و توسعهٔ معادلات رفتاری مختلف پدیدارشناختی و فیزیکی یک نوع از جانسون-کوک اصلاح‌شده و زری-آرمسترانگ پرداخته و نشان داده شد شبکهٔ عصبی بهترین پیش‌بینی را از رفتار فولاد بررسی‌شده داراست[16].

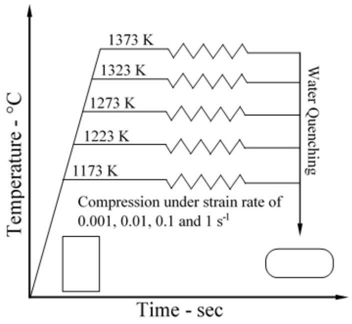
هدف از این پژوهش، بررسی رفتار سیلان فولاد میکروآلیاژی در دمای بالای تغییر شکل از طریق آزمون‌های فشار داغ در دماهای ۱۱۷۳ K تا ۱۳۷۳ K و نرخ‌های کرنش ۰/۰۰۱ $s^{-1}$ تا ۱ $s^{-1}$ با تغییرات ریزساختاری پس از تغییر شکل داغ هستند. برای پیش‌بینی رفتار شارشی این فولاد در دمای بالا باتوجه‌به پارامترهای فرایندی یک مدل اصلاح‌شدهٔ جدید جانسون-کوک توسعه داده شده است و تغییرات ریزساختاری قطعات تغییر شکل داده‌شده بررسی می‌شود.

## مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی فولاد میکروآلیاژی به‌کارگرفته‌شده در این بررسی در جدول (۱) ارائه شده است. به‌منظور بررسی رفتار تغییر شکل داغ ماده در آزمون فشار داغ تک‌محوره، نمونه‌های استوانه‌ای با ابعاد قطر و ارتفاع به‌ترتیب ۱۰ و ۱۵ میلی‌متر با فرایند ماشین‌کاری تهیه شد. به‌منظور تخمین رفتار تنش‌کرنش این آلیاژ با استفاده از آزمون‌های فشار داغ تک‌محوره از دستگاه آزمون یونیورسال Zwick Roell Z250 مجهز به کورهٔ مقاومت الکتریکی استفاده شده است که مقادیر تنش واقعی با یک لودسل با دقت بالا و قابلیت اندازه‌گیری نیروهای بارگذاری کمتر از ۱ کیلوگرم اندازه‌گیری شده است. به‌منظور حداقل‌کردن میزان اصطکاک و کاهش بشکه‌ای‌شدن نمونه‌ها از ورقه‌ای نازک از میکا که در بین فک دستگاه و نمونه قرار می‌گیرد به‌عنوان مادهٔ روان‌کار استفاده شده است. انجام آزمون‌های تغییر شکل داغ مطابق با برنامهٔ آزمون نشان‌داده‌شده در شکل (۱) انجام می‌شود، یعنی در ابتدا و به‌منظور یکنواخت‌شدن دمای قطعه، نمونه‌ها را در دماهای آزمون ۱۱۷۳، ۱۲۲۳، ۱۲۷۳، ۱۳۲۳ و ۱۳۷۳ کلوین به‌مدت پنج دقیقه حرارت می‌دهند و سپس در نرخ‌های کرنش مختلف ۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ بر ثانیه تا کرنش ۰/٦ به‌صورت هم‌دما فشرده می‌کنند.

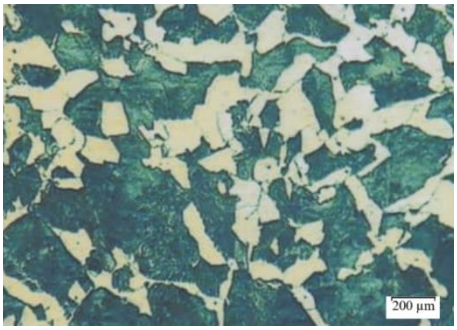
جدول ۱ ترکیب شیمیایی عناصر فولاد میکروآلیاژی L80 (wt%).

| عنصر | درصد |
|---|---|
| C | ۰/۳۱۳ |
| Si | ۰/۲۹٤ |
| Mn | ۱/۳۵ |
| P | ۰/۰۱٤ |
| Cr | ۰/۳۲٦ |
| Mo | ۰/۰۵۲ |
| Ni | ۰/۰۵۲ |
| Nb | ۰/۰۰۳ |
| Ti | ۰/۰۲ |
| V | ۰/۰۰٤ |
| Al | ۰/٦۲۱ |




شکل ۱ برنامهٔ حرارتی‌مکانیکی استفاده‌شده برای آزمون فشار در شرایط مختلف تغییر شکل.

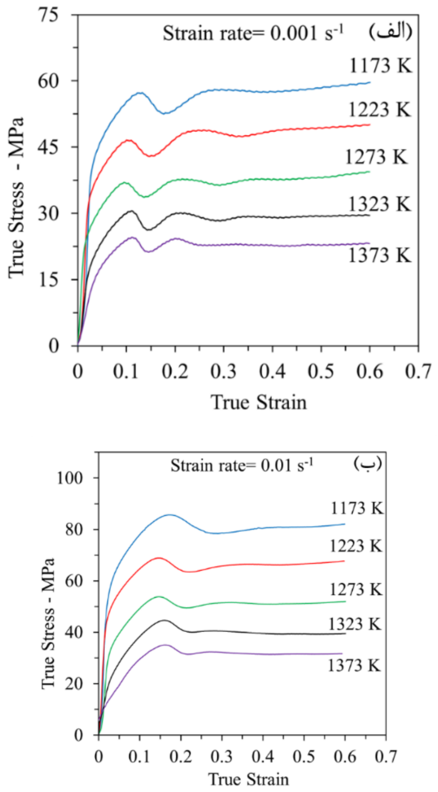
به‌منظور حفظ تغییرات ریزساختاری، نمونه‌های تغییرشکل‌یافته به‌سرعت در آب کوئنچ شده‌اند تا تغییرات ریزساختار در اثر تغییر شکل در حالت‌های مختلف فرایندی بررسی شود. برای مشاهدهٔ ریزساختار ماده از محلول نیتال ۱۰ درصد استفاده شد. ریزساختار اولیهٔ نمونه‌های فولادی میکروآلیاژی در شکل (۲) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که ساختار اولیهٔ این فولاد دارای فاز پرلیت با زمینهٔ قهوه‌ای‌رنگ و فاز فریت با زمینه روشن است. متوسط اندازهٔ دانه در حالت اولیه بدون تغییر شکل حدود ۲۲۰µm محاسبه شد.

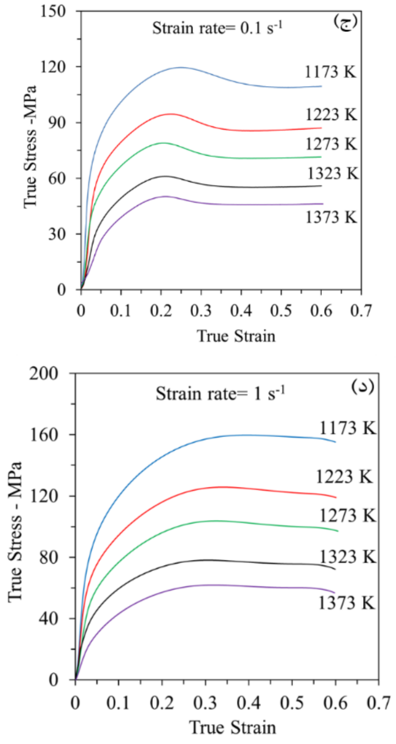



شکل ۲ ریزساختار اولیهٔ فولاد میکروآلیاژی با فازهای فریت و پرلیت.

## نتایج و بحث

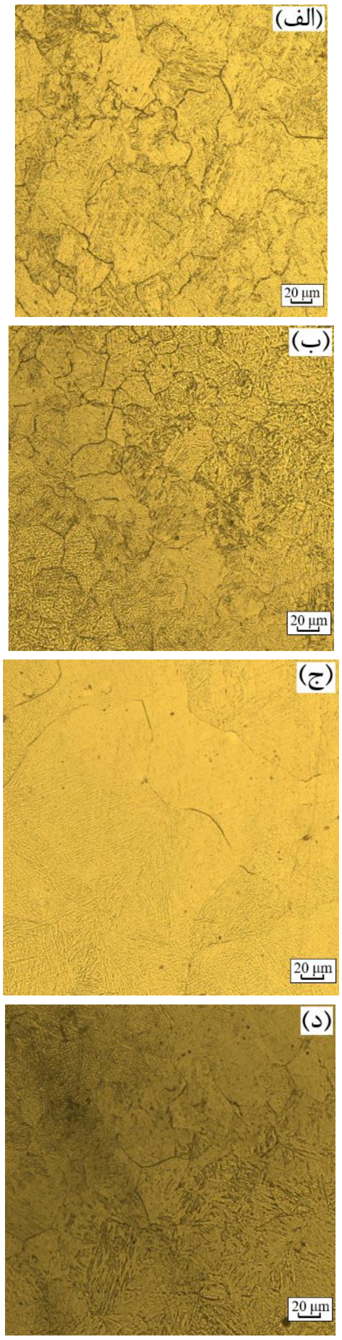
***نمودارهای تنش‌کرنش حقیقی.*** در دماهای بالاتر از تقریبا نصف دمای ذوب ماده، تغییر شکل پلاستیک مواد به‌طور عمده متأثر از فرایندهای فعال‌شونده حرارتی است و تنش سیلان ماده در این محدوده به‌طور مؤثری به دماها و نرخ‌های کرنش (ویسکوپلاستیک) اعمالی وابسته است[17]. شکل (۳) منحنی‌های تنش‌کرنش حقیقی به‌دست‌آمده از آزمون فشار داغ تک‌محوره در دماها و نرخ‌های کرنش مختلف تغییر شکل برای فولاد میکروآلیاژی را نشان می‌دهد، همان‌طور که از نمودارهای این شکل مشخص است، اثرات دما و نرخ کرنش تغییر شکل بر تنش شارشی این ماده چشمگیر است. روند عمومی بدین‌صورت است که در یک دمای مشخص با کاهش نرخ کرنش، تنش شارش کاهش می‌یابد. همچنین در یک نرخ کرنش ثابت با افزایش دما، تنش شارش ماده کاهش خواهد یافت. همان‌طور که از این نمودارها ملاحظه می‌شود، در مراحل اولیه تغییر شکل تنش شارش به‌دلیل غالب‌بودن پدیدهٔ سخت‌شوندگی به‌سرعت افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به تنش پیک رفتار ماده کاملا تغییر می‌کند، به‌گونه‌ای که در نرخ‌های کرنش پایین به‌ویژه در نرخ کرنش $0.001\ s^{-1}$ تا $0.1\ s^{-1}$، فولاد در دماهای مختلف رفتار کاملا نرم‌شونده دارد. به‌طوری‌که مکانیسم تغییر شکل داغ فولاد در این شرایط، پدیدهٔ تبلور مجدد دینامیکی خواهد بود[18].






شکل ۳ منحنی‌های تنش‌کرنش حقیقی فولاد میکروآلیاژی در دماهای مختلف تغییر شکل و نرخ‌های کرنش (الف) $s^{-1}$ ۰/۰۰۱، (ب) $s^{-1}$ ۰/۰۱، (ج) $s^{-1}$ ۰/۱ و (د) $s^{-1}$ ۱.

رفتار نرم‌شوندگی این فولاد را می‌توان به بخش رفتار شارشی چند قله‌ای، رفتار یک‌قله‌ای و حالت‌پایا تقسیم کرد. رفتار چندقله‌ای عموما در نرخ‌های کرنش پایین مشاهده می‌شود که به‌دلیل سیکل‌های مستقل از تبلور مجدد دینامیکی در هر تنش بیشینه رخ می‌دهد[19]. رفتار شارشی چندقله‌ای در منحنی تنش‌کرنش نشان‌دهندهٔ سیکل‌های متوالی تبلور مجدد دینامیکی و رشد دانه در طول یک سیکل است. بعد از این مرحله رفتار ماده به‌حالت‌پایا می‌رسد که نشان‌دهندهٔ تعادل بین مکانیسم‌های سخت‌شوندگی و نرم‌شوندگی در فولاد است. در نرخ‌های کرنش بالا، نرخ کرنش $s^{-1}$ ۱، رفتار این نوع فولاد یک رفتار حالت‌پایاست که ناشی از مکانیسم نرم‌شوندگی بازیابی دینامیکی است[18]. در این حالت رفتار ماده بعد از رسیدن به تنش بیشینه، با یک تنش حالت‌پایا تغییر شکل می‌دهد و ادامه پیدا می‌کند.




شکل ٤ ریزساختار فولاد تغییر شکل داده در نرخ کرنش $s^{-1}$ ۰/۰۰۱ و دماهای تغییر شکل (الف) K ۱۱۷۳ و (ب)K ۱۳۷۳ و در نرخ کرنش $s^{-1}$ ۱ و دماهای تغییر شکل (ج) K ۱۱۷۳ و (د) K ۱۳۷۳.

***بررسی ریزساختاری.*** شکل (٤) تغییرات ریزساختاری صورت‌گرفته در قطعهٔ تغییر شکل داده شده در آزمون فشار داغ قطعهٔ فولاد میکروآلیاژی در نرخ‌های کرنش $s^{-1}$ ۰/۰۰۱

و $1\ s^{-1}$ و دماهای تغییر شکل ۱۱۷۳ و ۱۳۷۳ K را نشان می‌دهد. نتایج ریزساختاری گویای اثرات مکانیسم‌های تغییر شکل داغ بر رفتار شارشی این فولاد است. در نرخ کرنش $0/001\ s^{-1}$ و در دماهای ۱۱۷۳ K به ۱۳۷۳ K، رفتار ماده یک رفتار کاملا نرم‌شونده به‌همراه قله‌های متعدد بعد از تنش بیشینه است. انتظار می‌رود که در ریزساختار فولاد، مکانیسم نرم‌شوندگی تبلور مجدد دینامیکی رخ دهد. همان‌طور در شکل‌های ٤ (الف) و (ب) نشان داده شده است، تشکیل دانه‌های محوری در ریزساختار فلز قابل مشاهده است، به‌طوری‌که درصد دانه‌های تبلور مجدد دینامیکی‌شده افزایش یافته و افزایش دما سبب تشکیل دانه‌های تبلورمجددیافته با اندازهٔ کوچک شده است. همان‌طورکه از بررسی وضعیت دانه‌ها در ریزساختار فولاد تغییر شکل داده شده مشخص است، اندازهٔ دانه‌های تبلورمجددیافته از حدود ۵۰ µm به کمتر از ۲۰ µm کاهش یافته است. همچنین، استحاله‌های فازی در فولادها نیز بر رفتار شارشی آن‌ها اثرگذارند، به‌گونه‌ای که فولادهای چندفازی، در فازها نیز پدیده‌های جوانه‌زنی و رشد فازهای دیگر مشاهده می‌شود [۲۰]. بنابراین، استحالهٔ فازی سبب تشکیل فاز مارتنزیت و فریت شده است که به‌صورت لایه‌های فازی کشیده (سوزنی‌شکل) در داخل دانه‌های تبلورمجددیافته مشاهده می‌شوند [۲۰]. نکته مهم در استحالهٔ فازی، تشکیل فازهای متبلورشده است که صفحات مارتنزیت کوچک‌تری در دمای ۱۳۷۳ K نسبت به دماهای کمتر ارائه می‌کنند. در مقابل در نرخ کرنش $1\ s^{-1}$ یک رفتار حالت پایدار در تنش شارش فولاد میکروآلیاژ مشاهده می‌شود، درنتیجه در این نرخ کرنش، دانه‌های تغییر شکل یافته به‌نسبت بزرگ‌تری در ریزساختار این فولاد تغییرشکل‌داده‌شده انتظار می‌رود. با توجه به شکل‌های ٤ (ج) و (د)، مشاهده می‌شود که پدیدهٔ بازیابی دینامیکی به‌عنوان مکانیسم غالب نرم‌شوندگی در نرخ کرنش $1\ s^{-1}$ رخ‌داده است [۲۰] که دمای تغییر شکل سبب تغییر فاز ماده از پرلیت به آستینیت و تشکیل دانه‌های سوزنی مارتنزیت شده است، به‌طوری‌که طول صفحات مارتنزیتی در دمای K ۱۱۷۳ به حدود ۱۰۰ µm می‌رسد. در مقابل در دمای K ۱۳۷۳، ریزساختاری با دانه‌ای ریزتر و مارتنزیت‌های کوچک‌تر با اندازهٔ بازوی حدود ۲۰ µm قابل مشاهده است. در این حالت نیز اندازهٔ دانه از حدود ۱۵۰ µm به حدود µm ۷۰ کاهش یافته است.

***مدل رفتاری جانسون-کوک اصلاح‌شده:*** به‌منظور تخمین تنش شارش ماده در طول تغییر شکل داغ از مدل‌های رفتاری استفاده می‌شود. همچنین از نتایج و داده‌های آزمون‌های فشار داغ در شرایط مختلف دمایی، کرنشی و نرخ کرنشی برای تخمین ثوابت مادی مدل‌های رفتاری استفاده می‌شود. باتوجه‌به اینکه در مدل جانسون-کوک اصلی، اثرات ترکیبی نرم‌شوندگی حرارتی، نرخ کرنش سخت‌شوندگی و کرنش سختی در نظر گرفته نشده است، مدل‌های اصلاح‌شده برای درنظرگرفتن این اثرات توسعه یافته‌اند. درواقع، اثرات دماها، نرخ‌های کرنش و کرنش بر رفتار سیلان ماده در مدل اولیهٔ جانسون-کوک در نظر گرفته شد. در رابطهٔ (۱) مدل اصلاح‌شدهٔ جانسون-کوک که از سوی لین و همکارانش [۲۱] توسعه یافته، ارائه شده است:

$$\sigma = (B_0 + B_1\varepsilon + B_2\varepsilon^2)(1 + C_0\ln\dot{\varepsilon}^*)\exp[(\lambda_1 + \lambda_2\ln\dot{\varepsilon}^*)T^*] \qquad (۱)$$

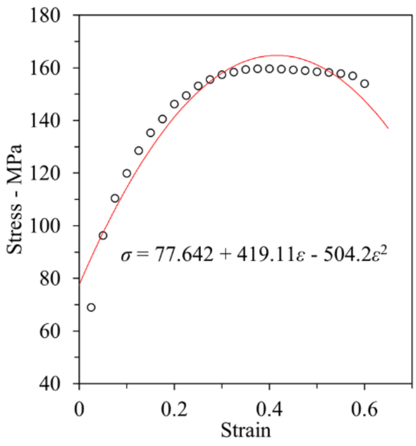
که در این معادله $\dot{\varepsilon}^*$ نرخ کرنش بی‌بعد است و به‌صورت $\dot{\varepsilon}^* = \dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0$ تعریف می‌شود که $\dot{\varepsilon}$ و $\dot{\varepsilon}_0$ به‌ترتیب نرخ کرنش تغییر شکل و نرخ کرنش مرجع می‌باشند. $T^*$ را می‌توان به‌صورت $T^* = T - T_r$ تعریف کرد که در آن $T_r$ دمای مرجع و T دمای تغییر شکل برحسب کلوین (K) است و $B_0$، $B_1$، $B_2$، $C_0$، $\lambda_1$ و $\lambda_2$ ثوابت مادی در مدل جانسون-کوک است. برای تعریف دما و نرخ کرنش مرجع می‌توان هر دما و نرخ کرنشی را که در بررسی وجود دارد، در نظر گرفت. بااین‌حال، هرکدام از حالت‌های درنظرگرفته‌شده اثر متفاوتی بر ثوابت مادی می‌گذارند که بر دقت پیش‌بینی مدل نهایی اثرگذار است. بنابراین در این پژوهش پس از

بررسی‌های اولیه بر پارامترهای مختلف فرایندی، دما و نرخ کرنش مرجع برای توسعهٔ معادلهٔ رفتاری جانسون –کوک اصلاح‌شده به‌ترتیب کمترین دما و بیشترین نرخ کرنش یعنی ۱۱۷۳ K و $1\ s^{-1}$، انتخاب شدند.

برای تعیین ثوابت مادی مدل جانسون–کوک اصلاح‌شده، ابتدا در شرایط مرجع معادلهٔ رفتاری توسعه و بازنویسی می‌شود، سپس معادلهٔ رفتاری در رابطهٔ (۱) به‌صورت تابعی از کرنش و به‌صورت رابطهٔ (۲) حاصل می‌شود:

$$\sigma = B_0 + B_1\varepsilon + B_2\varepsilon^2 \quad (۲)$$

همان‌طور که در شکل (۵) نشان داده شده است، با جاگذاری مقادیر کرنش و تنش شارش تجربی حاصل آزمون فشار داغ در دمای ۱۱۷۳ K و نرخ کرنش $1\ s^{-1}$ در معادلهٔ (۲)، مقادیر ثوابت مادی می‌توان از رابطهٔ به‌دست‌آمدهٔ حاصل از تطبیق یک چندجمله‌ای درجهٔ دوم به‌دست آورد. در پایان، مقادیر ثوابت مادی $B_0$، $B_1$ و $B_2$ به‌ترتیب ۷۷/٦٤۲ MPa، ٤۱۹/۱۱ MPa و ٥۰٤/۲– MPa به‌دست می‌آید.

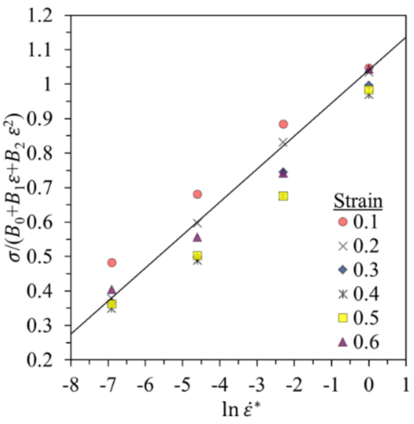



شکل ٥ رابطهٔ بین تنش و کرنش در دما و نرخ کرنش مرجع.

در دمای تغییر شکل ۱۱۷۳ K (دمای مرجع)، رابطهٔ (۱) را برای محاسبهٔ ثابت مادی $C_0$، می‌توان به‌صورت رابطهٔ (۳) بازنویسی کرد:

$$\frac{\sigma}{(B_0 + B_1\varepsilon + B_2\varepsilon^2)} = 1 + C_0\ln\dot{\varepsilon}^* \quad (۳)$$

در کرنش‌های مختلف، با جاگذاری نرخ‌های کرنش تغییر شکل و متعاقب آن تنش شارش مربوطه در معادلهٔ (۳)، رابطهٔ بین $\sigma/(B_0 + B_1\varepsilon + B_2\varepsilon^2)$ و $\ln\dot{\varepsilon}^*$ را می‌توان با تطبیق خطی نقاط به‌دست‌آمده در کرنش‌های مختلف، همان‌طور که در شکل (٦) نشان داده شده است، محاسبه کرد. سپس، ثابت مادی $C_0$ حاصل از میانگین شیب خطوط تطبیق خطی در کرنش‌های ۰/۱ تا ۰/٦، مقدار ۰/۰۸٥ محاسبه شد.



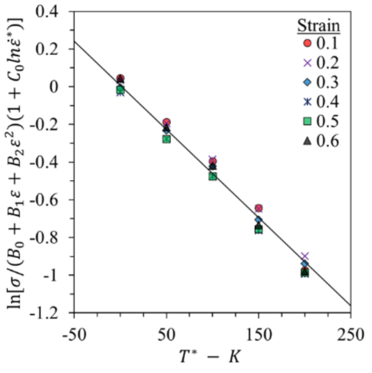

شکل ٦ رابطهٔ بین $\sigma/(B_0 + B_1\varepsilon + B_2\varepsilon^2)$ و $\ln\dot{\varepsilon}^*$ برای محاسبه ضریب $C_0$.

در پایان، برای تعیین ثوابت مادی موجود در بخش سوم مدل اصلاح‌شده جانسون–کوک، یعنی $\lambda_1$ و $\lambda_2$، در ابتدا پارامتر جدید $\lambda$ را تعریف کرده که برابر است با $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2\ln\dot{\varepsilon}^*$. مشخص است که $\lambda$، فقط تابعی از نرخ کرنش است، بنابراین با لگاریتم‌گرفتن از دو طرف معادلهٔ (۱) رابطهٔ (٤) حاصل می‌شود:

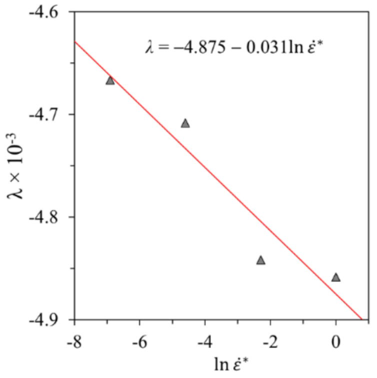
$$\ln\left[\frac{\sigma}{(B_0 + B_1\varepsilon + B_2\varepsilon^2)(1 + C_0\ln\dot{\varepsilon}^*)}\right] = \lambda T^* \quad (٤)$$

مقدار $\lambda$ را می‌توان به‌وسیلهٔ انطباق خطی از رابطهٔ خطی بین $\ln[\sigma/(B_0 + B_1\varepsilon + B_2\varepsilon^2)(1 + C_0\ln\dot{\varepsilon}^*)]$ و $T^*$ در نرخ‌های کرنش و دماهای تغییر شکل مختلف مطابق شکل (۷) به‌دست آورد. برای چهار نرخ کرنش مختلف استفاده‌شده در این پژوهش مقادیر ۰/۰۰٤٦۷–، ۰/۰۰٤۷۱–، ۰/۰۰٤۷۷– و ۰/۰۰٤۸٦– به‌عنوان مقادیر $\lambda$ اصل شد.

همان‌طور که در شکل (۸) نشان داده شده است، مقادیر $\lambda_1$ و $\lambda_2$ از شیب‌خط حاصل ترسیم $\lambda$ - $\ln\dot{\varepsilon}^*$ به‌دست می‌آید که ۰/۰۰۴۷- و ۰/۰۰۰۰۳۱ به‌ترتیب نشان‌دهنده $\lambda_1$ و $\lambda_2$ هستند.




شکل ۷ رابطهٔ بین $\ln[\sigma/(B_0 + B_1\varepsilon + B_2\varepsilon^2)(1 + C_0\ln\dot{\varepsilon}^*)]$ و $T^*$ برای محاسبهٔ $\lambda$ در نرخ کرنش $s^{-1}$ ۰/۰۰۱.

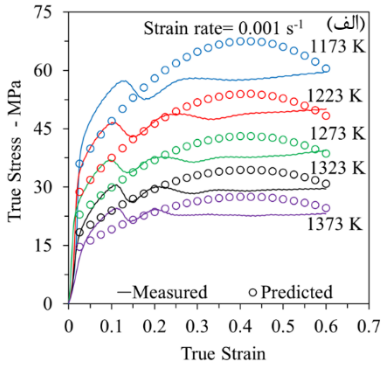


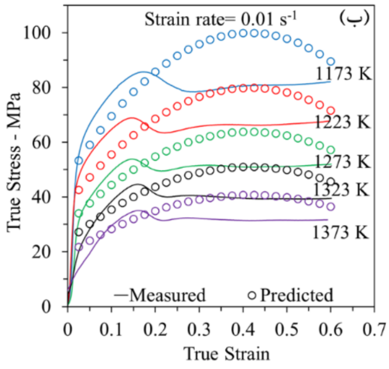

شکل ۸ رابطهٔ بین $\lambda$ و $\ln\dot{\varepsilon}^*$ برای محاسبهٔ مقادیر $\lambda_1$ و $\lambda_2$

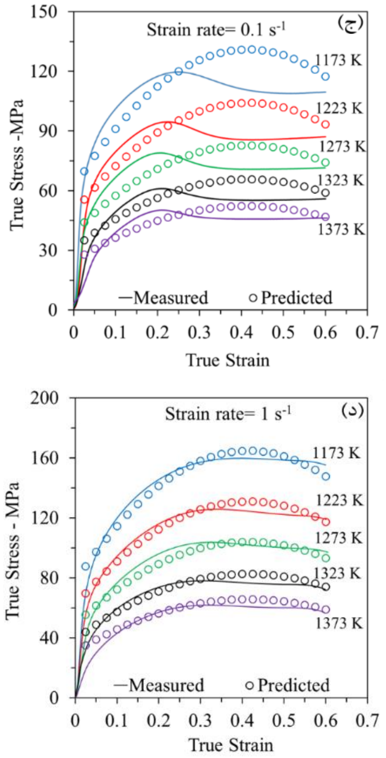
بنابراین، در پایان محاسبه همهٔ ثوابت مادی، مدل رفتاری توسعه‌یافته جانسون-کوک اصلاح‌شده برای فولاد میکروآلیاژی تحت بررسی به‌صورت رابطهٔ (۵) بیان می‌شود:

$$\sigma = (77.642 + 419.11\varepsilon - 504.2\varepsilon^2)(1 + 0.085\ln\dot{\varepsilon}^*)\exp[-(0.0047 + 0.000031\ln\dot{\varepsilon}^*)T^*] \quad (۵)$$

مقایسه‌ای بین نتایج پیش‌بینی‌شده از مدل رفتاری توسعه‌یافتهٔ جانسون-کوک اصلاح‌شده در این پژوهش و نتایج تنش و کرنش حقیقی حاصل از آزمایش‌های تجربی فشار داغ در شکل (۹) نشان داده شده است. همان‌طور که از مقایسهٔ این نمودارها مشخص است، معادلهٔ توسعه‌یافتهٔ توانایی پیش‌بینی قابل‌قبول رفتار شارشی این فولاد را داراست. به‌طوری‌که در شکل (۹)(د) در نرخ کرنش $s^{-1}$ ۱ و در همهٔ دماهای تغییر شکل دقت پیش‌بینی مدل مذکور بسیار خوب است و یک همبستگی مناسب بین نتایج تجربی و نتایج پیش‌بینی حاصل از مدل توسعه‌یافته برقرار است؛ یعنی مدل رفتاری توسعه‌یافته قادر خواهد بود رفتار نرم‌شوندگی ماده را به‌درستی نمایش دهد. بااین‌حال بررسی نتایج نشان می‌دهد که با کاهش نرخ کرنش، دقت پیش‌بینی مدل توسعه‌یافته نیز کاهش می‌یابد. در شکل (۹- ج) در نرخ کرنش $s^{-1}$ ۰/۱، محدودهٔ دمایی با این مدل به‌خوبی نشان داده شده است و در مراحل اولیهٔ تغییر شکل رفتار ماده به‌خوبی پیش‌بینی‌شده است؛ اما در نرخ‌های کرنش ۰/۰۰۱ و $s^{-1}$ ۰/۰۱، به‌دلیل پیچیدگی رفتار شارشی فولاد میکروآلیاژی L80، همبستگی بین داده‌های پیش‌بینی‌شده و نتایج تجربی کمتر است (شکل (۹- الف و ب)).





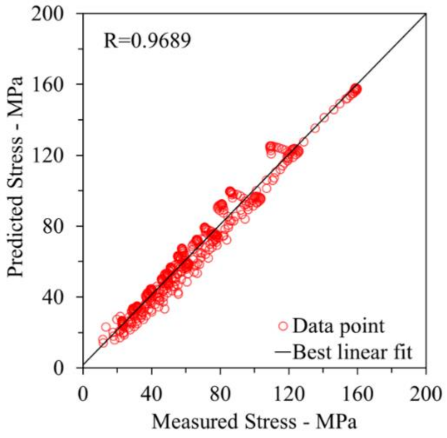

شکل ۹ مقایسهٔ بین منحنی‌های تنش شارش اندازه‌گیری و پیش‌بینی‌شده فولاد میکروآلیاژی در نرخ‌های کرنش مختلف (الف)۰/۰۰۱، (ب)۰/۰۱، (ج) ۰/۱ و (د) ۱ بر ثانیه.

برای بررسی بهتر قابلیت و دقت پیش‌بینی مدل رفتاری جانسون-کوک اصلاح‌شده توسعه داده‌شده از پارامترهای آماری استاندارد شامل ضریب هم‌بستگی ($R$) و درصد میانگین خطای نسبی مطلق (AARE) که به‌ترتیب در رابطه‌های (٦) و (٧) ارائه شده است، استفاده می‌شود:

$$R = \frac{\sum_{N}^{i=1}(E_i - \bar{E})(P_i - \bar{P})}{\sqrt{\sum_{N}^{i=1}(E_i - \bar{E})^2 \sum_{N}^{i=1}(P_i - \bar{P})^2}} \quad (٦)$$

$$\text{AARE}(\%) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{E_i - P_i}{E_i}\right| \times 100 \quad (٧)$$

که در روابط فوق $E_i$ و $P_i$ به‌ترتیب تنش تجربی و تنش پیش‌بینی‌شده هستند، همچنین، $\bar{E}$ و $\bar{P}$ مقادیر تنش متوسط تجربی و پیش‌بینی‌شده هستند. N تعداد داده‌های بررسی‌شده در این پژوهش است. شکل (۱۰) مقایسه‌ای بین مقادیر تنش حقیقی از آزمایش‌های تجربی و نتایج پیش‌بینی‌شده از مدل رفتاری ارائه‌شده را نشان می‌دهد که حاکی از دقت مناسب مدل رفتاری ارائه‌شده است. مقدار ضریب هم‌بستگی بین مقادیر تنش شارش اندازه‌گیری‌شده و پیش‌بینی‌شده در این حالت نزدیک به ۰/۹۶۸۹ است. درصد میانگین خطای نسبی مطلق کل داده‌های پیش‌بینی‌شده و تجربی حدود ۱۰/۸۵ درصد است که نشان‌دهنده خطای نسبتا خوب و قابل‌قبول در پیش‌بینی است. به‌طورکلی، مقادیر ضریب هم‌بستگی و خطای مطلق، مؤید این مطلب است که مدل رفتاری ارائه‌شده و معادلهٔ رفتاری توسعه‌داده‌شده از تخمین نسبتا مناسبی برای پیش‌بینی تنش شارش فولاد میکروآلیاژی L80 در تغییر شکل داغ برخوردار است. بنابراین می‌توان از این مدل رفتاری با اطمینان قابل‌قبولی برای تحلیل مسائل شکل‌دهی داغ این فولاد استفاده کرد.




شکل ۱۰ ارتباط بین داده‌های تنش شارش آزمایشی و پیش‌بینی‌شده از مدل رفتاری توسعه‌داده‌شده.

## نتیجه‌گیری

در این بررسی، تحلیل رفتار فولاد میکروآلیاژی L80 در دمای بالای تغییر شکل با استفاده از آزمون فشار داغ تک‌محوره در گسترهٔ وسیعی از دماها و نرخ‌های کرنش انجام گرفت. نتایج نشان داد رفتار شارشی این فولاد یک رفتاری کاملا پیچیده است که مکانیسم‌های نرم‌شوندگی بر تنش

شارش اثر قابل‌توجهی گذاشتند و اینکه با افزایش دما یا کاهش نرخ کرنش، تنش شارش ماده کاهش می‌یابد، درحالی‌که مقادیر تنش شارش به میزان تغییر شکل یا کرنش اعمالی نیز حساس است، به‌طوری‌که نمی‌توان از اثر آن بر رفتار تغییر شکل داغ این آلیاژ فولادی صرف‌نظر کرد. مشاهدات ریزساختاری نیز رفتار نرم‌شوندگی ماده را به‌خوبی توصیف کرد و نشان داد که در نرخ‌های کرنش پایین، مکانیسم تبلور مجدد دینامیکی، مکانیسم غالب در فرایند تغییر شکل این فولاد است. همچنین، مدل رفتاری توسعه‌داده‌شده جانسون-کوک اصلاح‌شده با درنظرگرفتن اثرات کرنش، نرخ کرنش و دمای پیش‌بینی قابل‌قبولی از رفتار شارشی فولاد میکروآلیاژی نشان داد. مقایسه بین نتایج پیش‌بینی‌شده از معادلهٔ رفتاری توسعه‌داده‌شده و نتایج آزمایش‌های تجربی حاکی از دقت مناسب مدل ارائه‌شده برای پیش‌بینی رفتار این ماده در محدودهٔ کار داغ است. بنابراین از مدل رفتاری توسعه‌داده‌شده در این تحقیق می‌توان با اطمینان قابل‌قبولی در پیش‌بینی رفتار دمابالا و همچنین شبیه‌سازی‌ها کار داغ فولاد میکروآلیاژی استفاده کرد.

## مراجع


1. Faria, G.L., Paula, J.M.A. and Lima, M.S.F., "Characterization of phase transformations and microstructural changes in an API 5CT L80 steel grade during Ni alloy laser cladding", *Materials Research*, Vol. 21, NO. 5, pp. 1-9, (2018).
2. Kennedy, J.R., Wiskel, J.B., Ivey, D.G. and Henein, H., "L80 pipe steel microstructure assessment using ultrasonic testing", *Materials Science and Technology*, Vol. 35, NO. 16, pp. 1942–1949, (2019).
3. Rezaei Ashtiani, H.R., Parsa, M.H. and Bisadi, H., "Constitutive equations for elevated temperature flow behavior of commercial purity aluminum", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 545, pp. 61-67, (2012).
4. Lin, Y.C. and Chen, X.M., "A review of experimental results and constitutive description for metals in hot working", *Materials and Design*, Vol. 32, NO. 4, pp.1733-1759, (2011).
5. Mandal, S., Rakesh, V., Sivaprasad, P.V., Venugopal, S. and Kasiviswanathan, K.V., "Constitutive equations to predict high temperature flow stress in a Ti-modified austenitic stainless steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 500, NO. 1, pp. 114-121, (2009).
6. Rezaei Ashtiani, H.R. and Shahsavari, P., "Strain-dependent constitutive equations to predict high temperature flow behavior of AA2030 aluminum alloy", *Mechanics of Materials*, Vol. 100, pp. 209-218, (2016).
7. Lin, Y.C., Li, Q.F, Xia. Y.C. and Li, L.T., "A phenomenological constitutive model for high temperature flow stress prediction of Al-Cu-Mg alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 534, pp. 654–62, (2012).
8. Mohanraj, M. and Dong, W.D., "Johnson Cook material and failure model parameter estimation of AISI-1045 medium carbon steel for metal forming application", *Materials*, Vol. 12, No. 4, pp. 1-18, (2019).
9. Rezaei Ashtiani, H.R. and Shahsavari, P., "A comparative study on the phenomenological and artificial neural network models to predict hot deformation behavior of AlCuMgPb alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 687, pp. 263–273, (2016).
10. Wang, Y.P., Han, C.J., Wang, C. and Li, S.K., "A modified Johnson-Cook model for 30Cr2Ni4MoV rotor steel over a wide range of temperature and strain rate", *Journal of Materials Science*, Vol. 46, pp. 2922–2927,

(2011).

11. Xu, L., Chen, L., Chen, G. and Wang, M., "Hot deformation behavior and microstructure analysis of 25Cr3Mo3NiNb steel during hot compression tests", *Vacuum*, Vol. 147, pp. 8–17, (2018).
12. He, A., Xie, G., Zhang, H. and Wang, X., "A comparative study on Johnson-Cook, modified Johnson-Cook and Arrhenius-type constitutive models to predict the high temperature flow stress in 20CrMo alloy steel", *Materials and Design*, Vol. 52, pp. 677–685, (2013).
13. He, J., Chen, F., Wang, B. and Zhu, L.B., "A modified Johnson-Cook model for 10%Cr steel at elevated temperatures and a wide range of strain rates", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 715, pp. 1–9, (2018).
14. Bobbili, R. and Madhu, V., "Constitutive modeling of hot deformation behavior of high-strength armor steel", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 25, pp.1829–1838, (2013).
15. Li, H.Y., Wang, X.F., Duan, J.Y. and Liu, J.J., "A modified Johnson Cook model for elevated temperature flow behavior of T24 steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 577, pp. 138–146, (2013).
16. Ahmadi, H., Rezaei Ashtiani, H.R. and Heidari, M., "A comparative study of phenomenological, physically-based, and artificial neural network models to predict the Hot flow behavior of API 5CT-L80 steel", *Materials Today Communications*, Vol. 25, pp. 101528, (2020).
17. Verlinden, B., Driver, J., Samajdar, I. and Doherty, D., "Thermo-mechanical processing of metallic materials", Elsevier Science publication, Amsterdam, pp. 57-105, (2007).
18. Lin, Y.C., Wu, X.Y., Chen, X.M., Chen, J., Wen, D.X., Zhang, J.L. and Li, L.T., "EBSD study of a hot deformed nickel-based superalloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 640, pp. 101–113, (2015).
19. Saadatkia, S., Mirzadeh, H. and Cabrera, J.M., "Hot deformation behavior, dynamic recrystallization, and physically-based constitutive modeling of plain carbon steels", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 636, pp.196–202, (2015).
20. Zhao, L., Park, N., Tian, Y., Shibata. A. and Tsuji, N., "Combination of dynamic transformation and dynamic recrystallization for realizing ultrafine-grained steels with superior mechanical properties", *Scientific Reports*, Vol. 6, pp. 1-11, (2016).
21. Lin, Y.C., Chen, X.M. and Liu, G., "A modified Johnson-Cook model for tensile behaviors of typical high-strength alloy steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 6980–6986, (2010).

# بررسی رفتار خستگی قطعات آلیاژ اینکونل ۶۲۵ تولیدشده با فرایند ساخت افزایشی مبتنی بر سیم و قوس الکتریکی*

مقاله پژوهشی

قاسم پیروزمنش[۱] محمود شریفی‌تبار[۲] مهدی شفیعی‌آفارانی[۳]

## چکیده

*در این پژوهش دیوارهٔ آلیاژ اینکونل ۶۲۵ با فرایند ساخت افزایشی مبتنی بر سیم و قوس تولید شد. سپس ریزساختار، سختی، خواص کششی در دمای محیط و دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس و استحکام خستگی در محدودهٔ پرچرخه در دو راستای جوشکاری و رسوب‌دهی بررسی شد. مطالعات ریزساختاری نشان داد که دیوارهٔ حاوی دندریت‌های محلول جامد و فازهای بین‌دندریتی کاربید نیوبیوم، لاوه و دلتا ($Ni_3Nb$) بود. با افزایش ارتفاع دیواره مقدار سختی از محدودهٔ ۳۸۰ ویکرز در نزدیکی زیرلایه تا حدود ۳۰۰ ویکرز در بالای آن کاهش یافت. استحکام تسلیم و کششی دیوارهٔ تولیدی در راستای جوشکاری به‌ترتیب در حدود ۶/۶ و ۸/۶ درصد بالاتر و قابلیت تغییر طول ۲۳ درصد کمتر از خواص دیواره در راستای رسوب‌گذاری به‌دست آمد. نتایج آزمون خستگی با نسبت تنش ۰/۱ نشان داد که میانگین تعداد سیکل منجر به شکست آلیاژ در راستای جوشکاری بالاتر از راستای رسوب‌گذاری بود. شکست‌نگاری نمونه‌ها جوانه‌زنی سطحی ترک خستگی را نشان داد و تولید دیواره‌های سالم و بدون عیب با فرایند ساخت افزایشی مبتنی بر سیم و قوس را تأیید کرد.*

**واژه‌های کلیدی** اینکونل ۶۲۵، خستگی سیکل بالا، ساخت افزایشی، کشش دمابالا

# Fatigue Properties of Inconel 625 Alloy Parts Manufactured by Wire Arc Additive Manufacturing Method

G. Pirouzmanesh M. Sharifitabar M. Shafiee Afarani

## Abstract

*In the present study, Inconel 625 alloy walls were fabricated by wire arc additive manufacturing method. Microstructure, hardness, tensile properties at room temperature and 700 ˚C, and high-cycle fatigue strength in both welding and building directions of samples were evaluated. The microstructure of the wall contained dendritic Ni-based solid solution along with MC carbide, Laves, and delta inter-dendritic phases. Moreover, the Vickers hardness value decreased from 380 HV near the substrate to 300 HV in the top layer. Also, yield and tensile strengths along the welding direction were 6.6 and 8.6% higher and the elongation was 23% lower than the building direction, respectively. Furthermore, fatigue test results with the stress ratio of 0.1 showed that the number of cycles to failure was slightly higher in the welding direction. Fractography of the samples illustrated that all fatigue cracks initiated from the surface. This confirmed the soundness of the walls manufactured by this method.*

**Key words** *Inconel 625; high-cycle fatigue; Additive manufacturing; high-temperature strength*.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۹/۱۰/۳۰ و تاریخ پذیرش آن ۰۰/۱/۲۱ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

(۲)نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

(۳) استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

**Email:** msharifitabar@eng.usb.ac.ir

**DOI**: 10.22067/jmme.2021.68429.1005

## مقدمه

فرایند ساخت افزایشی یکی از روش‌های نوین تولید قطعات مختلف مهندسی از جنس پلیمرها، سرامیک‌ها و فلزات است [10-1]. در این فرایند معمولا قطعه از طریق رسوب‌گذاری لایه روی لایۀ مادۀ مدنظر و براساس مدلی سه‌بعدی ساخته می‌شود[۲, ۳, ۵]. به‌منظور ساخت قطعات فلزی از یک منبع حرارتی مانند لیزر، پرتو الکترونی یا قوس الکتریک برای ذوب و اتصال مواد بهره گرفته می‌شود[11,9,6,5,3-1].

مادۀ اولیه فلزی به‌صورت پودر یا سیم به محل مدنظر تغذیه می‌شود. امروزه ذوب بستر پودر از طریق پرتوهای پرانرژی لیزر و الکترونی به‌عنوان رایج‌ترین روش‌های تولید قطعات ساخت افزایشی شناخته می‌شود[2,12,13]. کیفیت بالای سطحی قطعات، امکان تولید قطعات پیچیده و ساختار مناسب نهایی قطعات پس از تولید ازجمله مهم‌ترین مزایای این فرایندهاست؛ اما نرخ پایین رسوب‌گذاری مهم‌ترین محدودیت آن‌هاست[14]. برای برطرف‌کردن این محدودیت می‌توان از روش‌های جایگزین مانند روش‌های جوشکاری قوسی با الکترود فلزی و گاز محافظ (GMAW)، جوشکاری قوسی با الکترود تنگستنی و گاز محافظ (GTAW) و جوشکاری پلاسما (PAW) با نرخ رسوب بسیار بالا استفاده کرد[14]. این روش‌ها به‌علت استفاده هم‌زمان از قوس و سیم با عنوان روش‌های ساخت افزایشی مبتنی بر سیم و قوس نامیده می‌شوند. از بین آن‌ها، روش GMAW به‌دلیل نرخ رسوب بسیار بالا و حفاظت حوضچه با گاز محافظ برای تولید آلیاژهای مختلف استفاده شده است[15,16]. باید خاطرنشان کرد که علاوه بر دقت ابعادی پایین و کیفیت سطحی کم، حرارت ورودی بالا از مهم‌ترین معایب این روش است، زیرا افزایش حرارت ورودی سبب تغییر شدید ریزساختار و خواص مکانیکی قطعه تولیدی می‌شود[17,18]. بنابراین در هنگام تولید قطعات از جنس آلیاژهای مختلف با فرایند ساخت افزایشی GMAW باید خواص آلیاژ تولیدی به‌دقت بررسی شود.

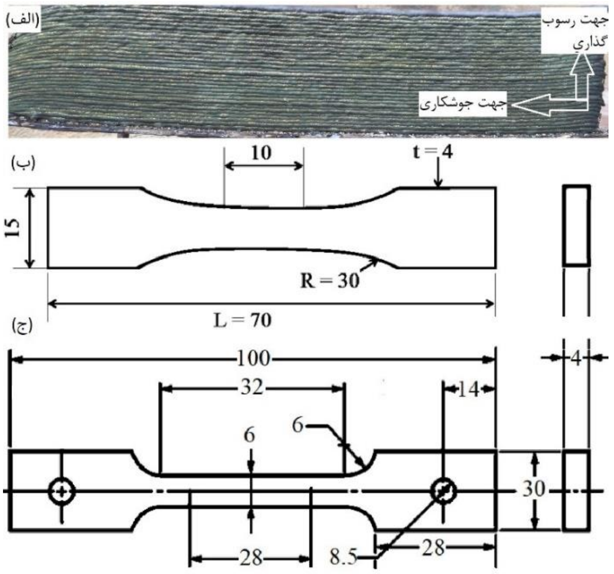
از بین آلیاژهای مختلف مهندسی، اینکونل ٦٢٥ یکی از آلیاژهای پایه نیکل است که در صنایع هوافضا و نظامی برای کاربردهای دمابالا استفاده می‌شود[19-17]. تاکنون تحقیقات مختلفی در زمینۀ بررسی خواص قطعات تولیدشده از جنس این آلیاژ به‌وسیلۀ فرایندهای ساخت افزایشی مانند ذوب بستر پودر با لیزر[20] ، پلاسما [19] و جوشکاری GTAW [21] انجام شده است. با مقایسۀ نتایج این تحقیقات می‌توان دریافت که تغییر در نوع فرایند تولید سبب تغییر شدید در خواص مکانیکی قطعات تولیدی شده است. اخیرا صفرزاده و همکاران [18] تأثیر عملیات حرارتی بر ریزساختار و خواص مکانیکی دیواره‌های تولیدی از جنس اینکونل ٦٢٥ با فرایند ساخت افزایشی GMAW را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که تغییر متغیرهای فرایند و همچنین انجام عملیات حرارتی همگن‌سازی و پیرسازی سبب تغییر قابل توجه در ریزساختار و خواص مکانیکی دیواره شد. در ادامۀ پژوهش مذکور، رفتار خستگی و کشش دمابالای دیواره‌های تهیه‌شده در شرایط پس از تولید و بدون انجام عملیات حرارتی بررسی شد که نتایج آن در این مقاله ارائه شده است.

## مواد و روش تحقیق

***مواد.*** به‌منظور تولید دیواره‌های آلیاژ اینکونل ٦٢٥، سیم‌جوش Ni-Cr-Mo3 با قطر ۰/۸ میلی‌متر ساخت شرکت ESAB خریداری شد. همچنین ورقی از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰٤ به ابعاد ٤۰۰×۲۰×٤ میلی‌متر مکعب نیز به‌عنوان زیرلایه به‌کار رفت. برای جلوگیری از ورود ناخالصی‌ها به دورن حوضچه مذاب، سطح زیرلایه کاملا تمیز و خشک شد. ترکیب شیمیایی زیرلایه، سیم‌جوش و ترکیب شیمیایی اینکونل ٦٢٥ مطابق استاندارد ASTMB443 در جدول (۱) آمده است[22].

***ساخت دیواره‌ها.*** رسوب‌گذاری لایه‌لایۀ مذاب برای ساخت دیواره‌ها با دستگاه جوشکاری قوسی و الکترود فلزی و گاز محافظ ساخت شرکت جوشا (JOUSHA S-MIG-303C) با قطبیت معکوس انجام شد. متغیرهای انتخابی برای فرایند جوشکاری در جدول (۲) ذکر شده است. این متغیرها بر اساس پژوهش پیشین همین گروه تحقیقاتی انتخاب شد

[۱۸]. سه عدد دیواره با ارتفاع ۸۰، عرض ۷ و طول ۴۰۰ میلی‌متر با استفاده از ۳۲ پاس روی هم تولید شد. عرض ۷ میلی‌متری دیواره فقط با رسوب‌گذاری یک پاس جوشکاری ایجاد شد. بیشینه دمای بین‌پاسی ۱۵۰ درجه سلسیوس بود و هر لایه در خلاف جهت لایهٔ قبلی رسوب‌گذاری شد. از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹ درصد و دبی ۱۵ لیتر بر دقیقه برای حفاظت حوضچه و قوس الکتریک استفاده شد. شکل (۱-الف) تصویر یکی از دیواره‌های تولیدی را نشان می‌دهد.




شکل ۱ الف: تصویر دیوارهٔ تولیدشده از جنس آلیاژ اینکونل ٦٢٥، ب: طرح‌واره ابعاد نمونه‌های آزمون کشش و خستگی، ج: طرح‌واره نمونهٔ آزمون کشش دمابالا مطابق با استاندارد ASTME21 [23] (واحد ابعاد: میلی‌متر)

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سیم‌جوش اینکونل ٦٢٥، زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ٣٠٤ و ترکیب شیمیایی آلیاژ اینکونل ٦٢٥ مطابق با استاندارد ASTM B443 [18]

| عنصر | P | S | V | Fe | Ti | Al | Cu | Mo | Ni | Cr | Mn | Si | C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| سیم اینکونل ٦٢٥ | --- | --- | --- | 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | <0.5 | Bal. | 21.5 | <0.5 | <0.5 | <0.1 |
| فولاد زنگ‌نزن ٣٠٤ | 0.03 | 0.01 | 0.1 | Bal. | --- | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 8.2 | 18.4 | 1.5 | 0.3 | 0.02 |
| ترکیب آلیاژ اینکونل ٦٢٥ | --- | --- | --- | <5.0 | --- | --- | --- | 8.0-10.0 | >58 | 20.0-23.0 | <0.5 | <0.5 | <0.1 |

جدول ۲ متغیرهای فرایند جوشکاری [18]

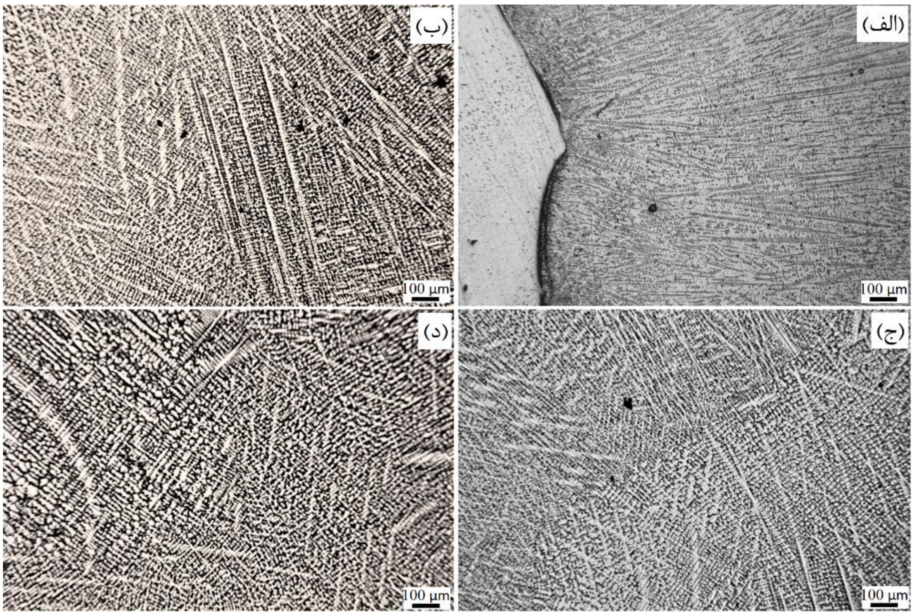
| متغیر جوشکاری | مقدار |
|---|---|
| جریان (آمپر) | ۱۰۰ |
| ولتاژ (ولت) | ۱۸ |
| سرعت جوشکاری (میلی‌متر بر ثانیه) | ۴/۶ |
| دبی جریان گاز (لیتر بر دقیقه) | ۱۵ |
| سرعت تغذیه سیم (متر بر دقیقه) | ۹/۵ |

***بررسی ویژگی‌های دیواره‌ها.*** به‌منظور بررسی‌های ریزساختاری، آماده‌سازی اولیه سطح نمونه‌های متالوگرافی با استفاده از سنباده‌های مختلف و پرداخت نهایی با خمیر الماسه با اندازۀ ذرات ۱ میکرون انجام شد. سپس، آشکارسازی فازها با استفاده از فرایند حکاکی الکترولیتی در محلول تری‌اکسید کروم (۹۰ میلی‌لیتر آب و ۱۰ گرم $CrO_3$) به‌مدت ۲۰ ثانیه صورت گرفت. درنهایت، نمونه‌ها با الکل شسته و خشک شدند. تصاویر ریزساختاری با میکروسکوپ نوری مدل Olympus و میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی FESEM MIRA3 TESCAN تهیه شد. ترکیب شیمیایی فازها نیز با آنالیز طیف‌سنج انرژی (EDS SMAX) تعیین شد. به‌علاوه، برای شناسایی فازها در ساختار دیواره از آنالیز پراش پرتو ایکس (دستگاه Bruker Advanced D8) با طول موج مس در محدودۀ ۲۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد.

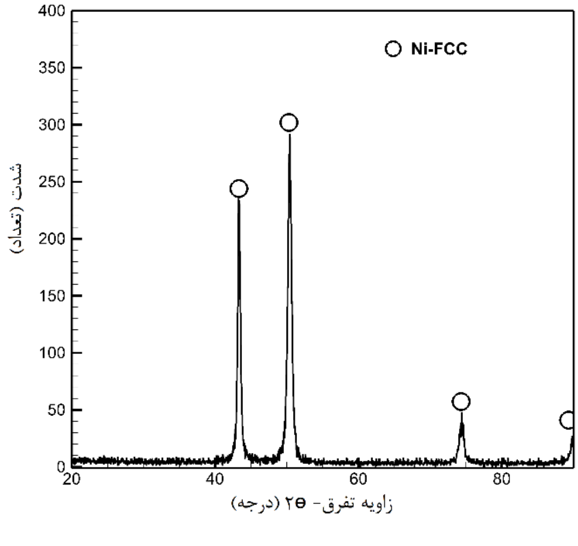
مقدار سختی در بخش‌های مختلف دیواره با دستگاه سختی‌سنج ویکرز مدل INNOVA TEST با بار اعمالی ۱ کیلوگرم و زمان آزمون ۱۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. در هر مکان مقدار سختی در ۵ نقطه اندازه‌گیری و مقدار میانگین سختی گزارش شد. به‌منظور بررسی خواص کششی و خستگی، نمونه‌های کوچک با ابعاد نشان‌داده‌شده در شکل (۱-ب) با دستگاه وایرکات آماده شد. این نمونه‌ها در دو جهت مختلف از دیواره استخراج شد. در دستۀ اول، محور طولی نمونه‌ها در راستای جوشکاری و در دستۀ دوم محور طولی نمونه‌ها عمود بر جهت جوشکاری بود. در طول این مقاله خواص نمونه‌ها برای دستۀ دوم با عنوان راستای رسوب‌گذاری معرفی شده است. ابعاد نمونه‌ها نیز مطابق پژوهش کوتیری و همکاران انتخاب شد[24]. برای هر جهت تولید، دو نمونه با دستگاه آزمون کشش Dartec با سرعت حرکت فک ۵ میلی‌متر بر دقیقه در دمای محیط کشیده شد. سپس، بر اساس نتایج آزمون کشش، آزمون خستگی کشش‌کشش با نسبت تنش ۰/۱ و فرکانس ۳۰ هرتز با دستگاه Dartec انجام شد. مقدار دامنه تنش در محدودۀ ۲۱۲ تا ١٧٦ مگاپاسکال تغییر داده شد و تعداد سیکل منجر به شکست در هر نمونه اندازه‌گیری شد. شایان ذکر است که سطح تمامی نمونه‌ها قبل از انجام آزمون تا بیشینه زبری ۱ میکرومتر (Ra= 1µm) پولیش شده بود. حین آزمون، تغییر دمای نمونه‌ها در قسمت سنجه با استفاده از دوربین حرارتی FLIR C3-X ثبت شد. علاوه بر این، استحکام دمابالای دیواره در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس در جهت جوشکاری به‌دست آمد. شکل (۱-ج) طرح واره نمونۀ کشش دمابالا مطابق استاندارد ASTM E21 را نشان می‌دهد. سرعت حرکت فک دستگاه در این آزمون ۰/۲ میلی‌متر بر دقیقه بود و قبل از شروع آزمون، هر نمونه برای هم‌دماشدن با کوره در دمای ذکرشده ۲۰ دقیقه نگهداری می‌شد. درنهایت سطح شکست تمامی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی بررسی شد.

## نتایج و بحث

تصویر ریزساختار بخش‌های مختلف دیواره در شکل (۲-الف) تا (۲-د) آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، انجماد در تمامی بخش‌ها از نوع دندریتی بوده و برای رشد دندریت‌ها عمود بر زیرلایه است. میانگین فاصلۀ بازوهای ثانویه در نزدیکی زیرلایه (شکل (۲-الف) حدود ٦ میکرومتر به‌دست آمد. با افزایش ارتفاع دیواره (شکل‌های ۲-ب تا ۲-د)، فاصلۀ بازوها بیشتر شد تا اینکه در آخرین لایه به حدود ۱۵ میکرومتر رسید. این نتایج بیانگر افزایش اندازۀ دانه با افزایش ارتفاع دیواره است. شکل (۲-ج) نیز نشان می‌دهد که در فصل مشترک دو لایۀ متوالی، برخی از دندریت‌ها به‌صورت رونشستی(Epitaxial) رشد کرده و اندازۀ آن‌ها در لایۀ بعدی اندکی کاهش یافته است. نوع دانه‌های حاصل از انجماد در فرایند جوشکاری به نسبت $\left(\frac{G}{R}\right)$ و اندازۀ دانه‌ها به مقدار حاصل‌ضرب G×R بستگی دارد[25]. در این روابط $G$ شیب گرادیان دمایی و R سرعت انجماد است. با افزایش G×R اندازۀ دانه‌ها کاهش می‌یابد. در هنگام رسوب‌دهی پاس‌های اولیه، به‌علت جذب گرما با زیرلایه، سرعت سردشدن بالا بوده که سبب تشکیل دندریت‌های ریز شده است. اما با افزایش ارتفاع دیواره و کاهش گرادیان دمایی و سرعت سردشدن، اندازۀ دندریت‌ها افزایش یافته است. شکل (۳) الگوی پراش اشعۀ ایکس دیواره را نشان می‌دهد. در طیف حاصل، فاز محلول جامد نیکل-کرم با ساختار مکعبی با وجوه مرکزدار (شماره کارت ۰۴۷-١٤١٧) به‌عنوان تنها فاز موجود در ساختار دیواره شناسایی شد.

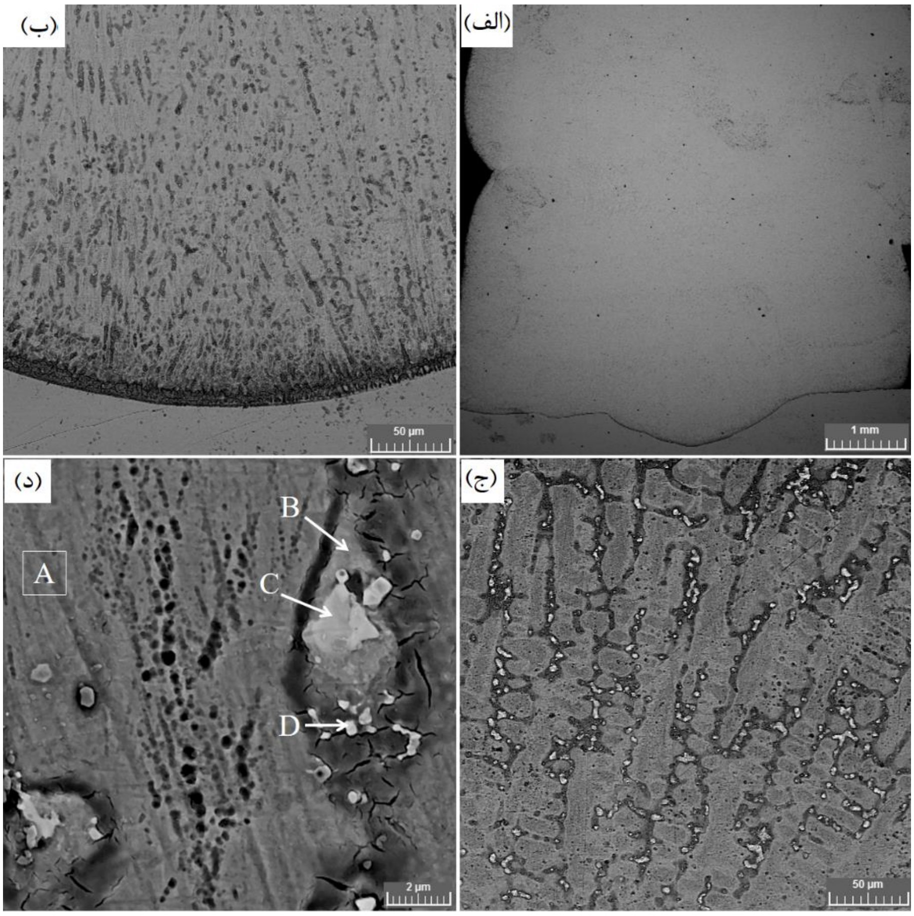



شکل ۲ ریزساختار قسمت‌های مختلف دیوارهٔ تولیدی، الف: نزدیکی زیرلایه، ب: پاس سوم، ج: فصل‌مشترک بین دو پاس، د: پاس نهایی




شکل ۳ الگوی پراش اشعهٔ ایکس دیوارهٔ آلیاژ اینکونل ۶۲۵

شکل (۴- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی درشت‌ساختار دو لایهٔ اول رسوب‌داده‌شده به‌همراه زیرلایه را نشان می‌دهد. این تصویر نشان‌دهندهٔ برقراری اتصال قابل قبول بین زیرلایه و لایهٔ اول و همچنین بین لایه‌ها بوده و دیواره عاری از عیوب جوشکاری مانند ترک و حفره است. تصاویر با بزرگ‌نمایی بالاتر بخش‌های مختلف دیواره در شکل‌های(۴-ب) و (۴-ج) نشان‌دهنده تشکیل فازهای ثانویه در نواحی بین‌دندریتی است. درصد این فازها در نزدیکی زیرلایه شکل (۴- ب) بسیار کمتر از آخرین لایه شکل (۴- ج) است. تصویر بزرگ‌نمایی‌شده فازهای بین‌دندریتی در شکل (۴-د) نشان داده شده است. علاوه بر این، ترکیب شیمیایی فازهای مختلف نشان‌داده‌شده روی شکل (۴-د) در جدول (۳) آمده است. شایان ذکر است که غلظت کربن به‌علت محدودیت روش آنالیز طیف‌سنج انرژی در نتایج نیمه‌کمی ذکر نشده است.




شکل ٤الف تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی الف: درشت‌ساختار دو لایهٔ اول رسوب‌داده‌شده به‌همراه زیرلایه، ب: ریزساختار دیواره در نزدیکی زیرلایه، ج: ریزساختار دیواره در لایهٔ آخر و د: تصویر بزرگ‌نمایی‌شده فازهای ثانویه در ناحیه بین‌دندریتی در لایهٔ آخر

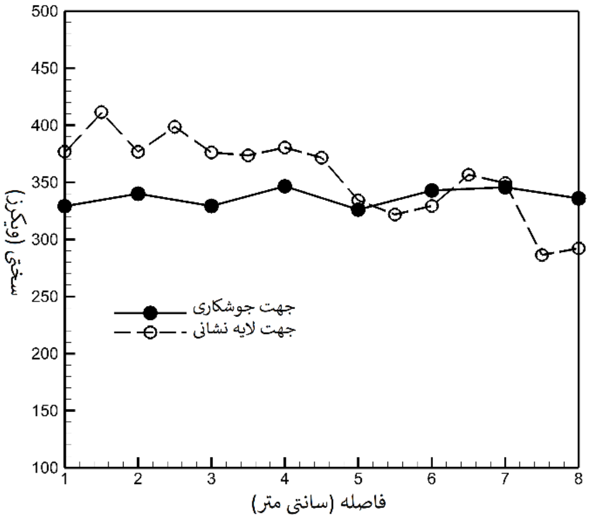
ملاحظه می‌شود که زمینه (نقطه A) غنی از نیکل، کرم، مولیبدن و مقدار اندکی آهن است. بنابراین باتوجه‌به نتایج دو آزمون پراش اشعهٔ ایکس و طیف‌سنجی انرژی می‌توان نتیجه گرفت که زمینهٔ آلیاژ از نوع فاز محلول جامد پایه نیکل است. در مقابل، فازهای ثانویه دارای شکل‌ها و کنتراست‌های مختلف هستند. در این میان ذرات ریز سفیدرنگ (نقطه D با غلظت بالای نیوبیوم، مولیبدن، کرم و کربن به‌احتمال فراوان ذرات کاربید (Nb,Cr,Cr)C هستند. علاوه‌بر این، یک فاز سفیدرنگ (نقطه C) با یک فاز خاکستری‌رنگ با علامت مشخصه B احاطه شده است. به‌منظور شناسایی ماهیت این فازها، مسیر انجمادی آلیاژ بررسی شد. تحقیقات ژو و همکاران [19] نشان داد که ترکیبات میانی مانند فاز لاوه با ساختار $A_2B$ (A: Ni,Cr,Fe; B: Nb, Mo, Ti)، فاز دلتا با ترکیب $Ni_3Nb$ و فاز کاربید MC در حین رسوب‌گذاری آلیاژ اینکونل ۶۲۵ با فرایند ساخت افزایشی قوس پلاسما تشکیل شد. این محققان بیان کردند که انجماد آلیاژ اینکونل ۶۲۵ با تشکیل فاز آستنیت آغاز می‌شود. در ادامه، فاز کاربید و آستنیت طی یک واکنش یوتکتیک دوتایی از فاز مذاب به‌وجود می‌آید. درنهایت، مذاب باقی‌مانده در یک واکنش یوتکتیک سه‌تایی به فازهای آستنیت، دلتا و لاوه تبدیل می‌شود. از آنجا که آخرین مرحلهٔ انجماد در نواحی بین‌دندریتی اتفاق می‌افتد، فازهای ثانویه نیز در این ناحیه تشکیل شده‌اند. با افزایش ارتفاع دیواره و کاهش سرعت انجماد و همچنین افزایش اندازهٔ دندریت‌ها، میزان جدایش عناصر بیشتر شد، بنابراین غلظت فازهای ثانویه در نواحی بین‌دندریتی افزایش یافت.

تشکیل فاز لاوه در ساختار دیوارهٔ تولیدشده با فرایند جوشکاری قوسی با الکترود تنگستنی و گاز محافظ با وانگ و همکارانش [17] نیز تأیید شده است. باتوجه‌به آنچه بیان شد، می‌توان مشاهده کرد که مجموع درصد اتمی عناصر کرم، نیکل و آهن در نقطه C برابر با ٦٤/٤ و مجموع درصد اتمی عناصر نیوبیم، مولیبدن و تیتانیم ۳۵/٦ درصد است. نسبت این دو مقدار مطابق نسبت آن‌ها در فاز لاوه با فرمول $A_2B$ است. از سوی دیگر، این دو مقدار در نقطه B به‌ترتیب برابر با ۸۱/۷ و ۱۸/۳ درصد اتمی بود که مشابه ترکیب فاز دلتا با فرمول $(Ni,Cr,Fe)_3(Nb,Mo)$ است. درصد حجمی فازهای ثانویه با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصاویر متالوگرافی Image J در شکل (٤ – ج) در حدود ۳/۵ درصد محاسبه شد که کمتر از حد تشخیص آنالیز پراش اشعهٔ ایکس است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که علاوه بر فاز محلول جامد پایه نیکل، فازهای دلتا، لاوه و کاربید نیز در ساختار دیواره تشکیل شده است؛ اما به‌دلیل پایین‌بودن درصد آن‌ها از طریق آنالیز پراش اشعهٔ ایکس شناسایی نشدند.

جدول ۳ ترکیب شیمیایی فازهای مختلف نشان‌داده‌شده روی شکل (٤–د)

| ناحیه آنالیزشده | ترکیب شیمیایی (درصد اتمی) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cr | Fe | Ni | Nb | Mo | Ti |
| نقطه A | ۲۴/۸ | ۲/۴ | ۶۰/۶ | ۵/۱ | ۷/۱ | --- |
| نقطه B | ۲۲/۸ | ۰/۴ | ۵۸/۵ | ۹/۴ | ۸/۹ | --- |
| نقطه C | ۱۸/۷ | ۱/۶ | ۴۴/۱ | ۲۰/۴ | ۱۵/۲ | |
| نقطه D | ۱۲/۴ | ۰/۸ | ۲۷/۴ | ۴۹/۱ | ۵/۹ | ۳/۴ |

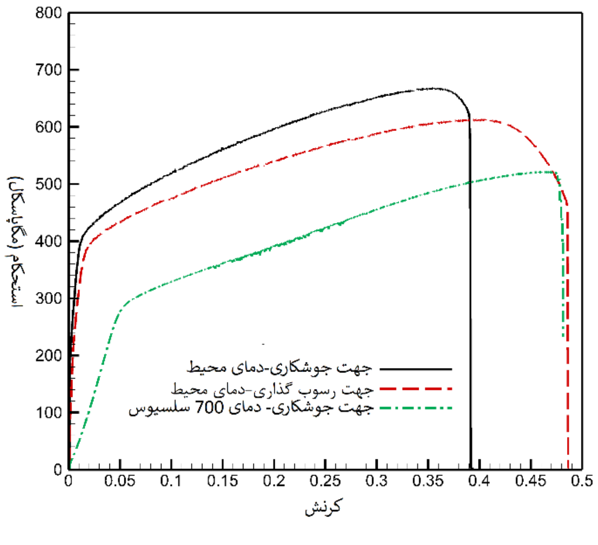
شکل (۵) تغییرات سختی در دو راستای جوشکاری و رسوب‌گذاری را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در راستای جوشکاری، به‌دلیل یکنواخت‌بودن ریزساختار، مقدار سختی نیز ثابت است. اما در راستای رسوب‌گذاری، مقدار سختی نوسانات بیشتری داشته و با افزایش فاصله از زیرلایه کاهش یافته است. نوسانات سختی را می‌توان به تغییر ریزساختار در هر پاس نسبت داد. علاوه‌بر این، استحکام‌دهی آلیاژ اینکونل ٦۲۵ عموما با مکانیسم محلول جامد انجام می‌شود. همان‌طور که نشان داده شد، سرعت بالای سردشدن در نزدیکی زیرلایه سبب تشکیل دندریت‌های ریز شد. علاوه‌بر این، انجماد سریع مانع از جدایش عناصر آلیاژی و تشکیل گستردهٔ فازهای بین‌دندریتی در این ناحیه شد؛ اما، با افزایش فاصله از زیرلایه علاوه بر افزایش اندازهٔ دانه، درصد فازهای ثانویهٔ بین‌دندریتی نیز افزایش یافت. صفرزاده و همکاران[18] نشان دادند که با انجام عملیات حرارتی همگن‌سازی و انحلال فازهای ثانویهٔ لاوه و دلتا در زمینه، سختی دیواره آلیاژ اینکونل ٦۲۵ افزایش یافت. بنابراین، کاهش سختی با افزایش ارتفاع دیواره را می‌توان به افزایش اندازهٔ دانه و همچنین خروج عناصر آلیاژی از درون دندریت‌ها و جدایش آن‌ها در نواحی بین‌دندریتی و در نتیجه، تشکیل غیریکنواخت فازهای ثانویه نسبت داد.




شکل ۵ تغییرات سختی ویکرز با بار اعمالی ۱ کیلوگرم در دو راستای جوشکاری و رسوب‌گذاری

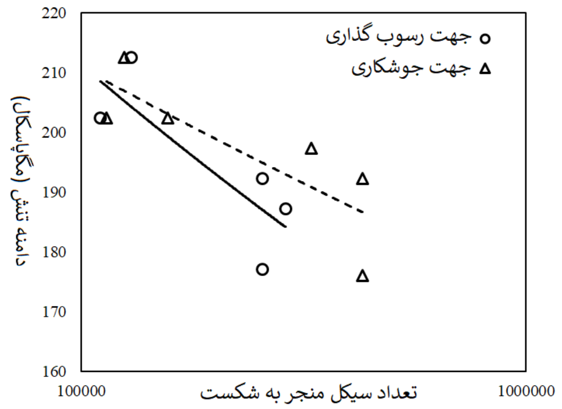
منحنی تنش‌کرنش نمونه‌های استخراج‌شده در راستای جوشکاری و راستای رسوب‌گذاری در دمای محیط، در شکل (٦) آمده است. ملاحظه می‌شود که مقدار استحکام تسلیم، استحکام کششی و قابلیت تغییر طول در راستای جوشکاری به‌ترتیب ٤۱۳و ٦۷۷ مگاپاسکال و ۳۹ درصد است. از سوی دیگر مقدار این خواص در راستای رسوب‌گذاری به‌ترتیب برابر با ۳۸۷ و ٦۲۳ مگاپاسکال و ٤۸درصد اندازه‌گیری شد. با مقایسهٔ این نتایج مشاهده می‌شود که مقدار استحکام تسلیم و استحکام کششی در جهت جوشکاری به‌ترتیب در حدود ٦/۷ و ۸/٦ درصد بالاتر از راستای رسوب‌گذاری است. با

افزایش دمای آزمون تا ۷۰۰ درجه سلسیوس، مقدار استحکام تسلیم و استحکام کششی در راستای جوشکاری تا مقادیر ۲۷۵ و ۵۲۱ مگاپاسکال کاهش و مقدار قابلیت تغییر طول تا ٤٧درصد افزایش یافت. علاوه بر این، افزایش دما سبب کاهش قابل‌توجه مدول الاستیک شد. شایان ذکر است که حداقل استحکام تسلیم، استحکام کششی و قابلیت تغییر طول مورد نیاز آلیاژ اینکونل ٦٢٥ تولیدشده با فرایند ساخت افزایشی ذوب انتخابی لیزر مطابق استاندارد ASTM F3056 [26] به‌ترتیب برابر با ۲۷۵ و ٤٨٥ مگاپاسکال و ۳۰ درصد است. بنابراین، همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، خواص کششی دیواره تولیدی نه‌تنها در دمای محیط، بلکه در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس نیز بالاتر از حداقل‌های موردنیاز در این استاندارد است. بنابراین، اگر استاندارد ASTM F3056 مبنای کاربرد آلیاژ اینکونل ٦٢٥ تولیدشده با فرایند ساخت افزایشی باشد، با اطمینان کامل می‌توان از دیواره‌های تولیدی در این پژوهش استفاده کرد.




شکل ٦ منحنی تنش‌کرنش نمونه‌های استخراج‌شده در راستای جوشکاری و راستای رسوب‌گذاری در دمای محیط و دمای ۷۰۰درجه سلسیوس

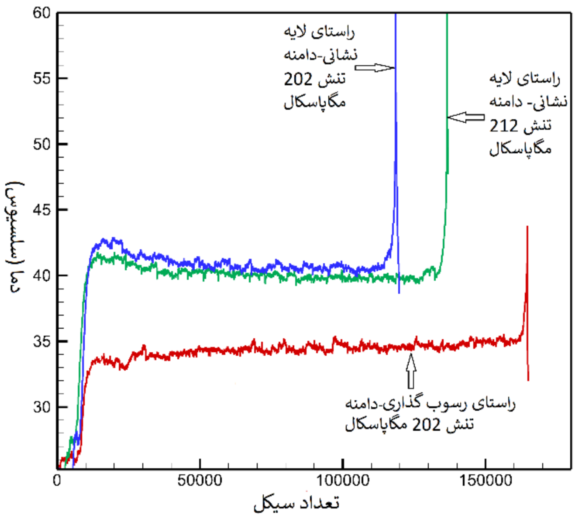
نتایج آزمون خستگی دیوارهٔ تولیدی، در دو جهت راستای جوشکاری و راستای رسوب‌گذاری، در قالب منحنی تنش‌تعداد سیکل منجر به شکست (S-N) در شکل (۷) ارائه شده است. به‌دلیل آنکه مقدار دامنهٔ تنش انتخابی کمتر از ۲/۳ تنش تسلیم دیواره بود، تعداد سیکل منجر به شکست در تمامی نمونه‌ها بیشتر از ۱۰⁵ و در محدودهٔ خستگی سیکل بالا قرار گرفت. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، در محدودهٔ دامنه تنش انتخابی، رفتار خستگی دیواره در دامنهٔ تنش‌های بالا تفاوت چندانی ندارد و تعداد سیکل‌های منجر به شکست در هر دو جهت تقریبا یکسان است. اما با کاهش دامنهٔ تنش، تعداد سیکل‌های منجر به شکست در راستای جوشکاری افزایش می یابد و دیواره از خود رفتار خستگی بهتری نشان می‌دهد. این امر احتمالا به‌دلیل استحکام تسلیم بالاتر و بنابراین پایین‌تربودن مقدار تغییر شکل پلاستیک در هر سیکل در راستای جوشکاری است که درنهایت سبب افزایش مجموع تعداد سیکل منجر به شکست شده است. به‌منظور تأیید دلیل بیان‌شده، مقدار دمای نمونه‌ها در ناحیهٔ سنجه در سرتاسر آزمون خستگی اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری دما با این فرض انجام شد که اگر در حین انجام آزمون در نمونه‌ها تغییر شکل پلاستیک اتفاق می‌افتد، بخشی از انرژی تغییر شکل به‌صورت گرما آزاد و سبب افزایش دمای نمونه‌ها می‌شود.




شکل ۷ نتایج آزمون خستگی دیوارهٔ تولیدی در دو جهت راستای جوشکاری و راستای رسوب‌گذاری در قالب منحنی تنش‌تعداد سیکل منجر به شکست (S-N)

شکل (۸) منحنی تغییرات دمای نمونه‌های استخراج‌شده در راستای جوشکاری و عمود بر راستای جوشکاری بارگذاری‌شده در دو دامنهٔ تنش مختلف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با گذشت حدود ۱۰ هزار سیکل، دمای

نمونه‌های راستای رسوب‌گذاری تا محدوده ۴۰ تا ۴۳ درجهٔ سلسیوس افزایش یافته و تقریبا تا انتهای فرایند ثابت مانده است. علاوه‌بر این، تغییر دامنهٔ تنش تأثیر چندانی بر دمای نمونه‌ها نداشته است.

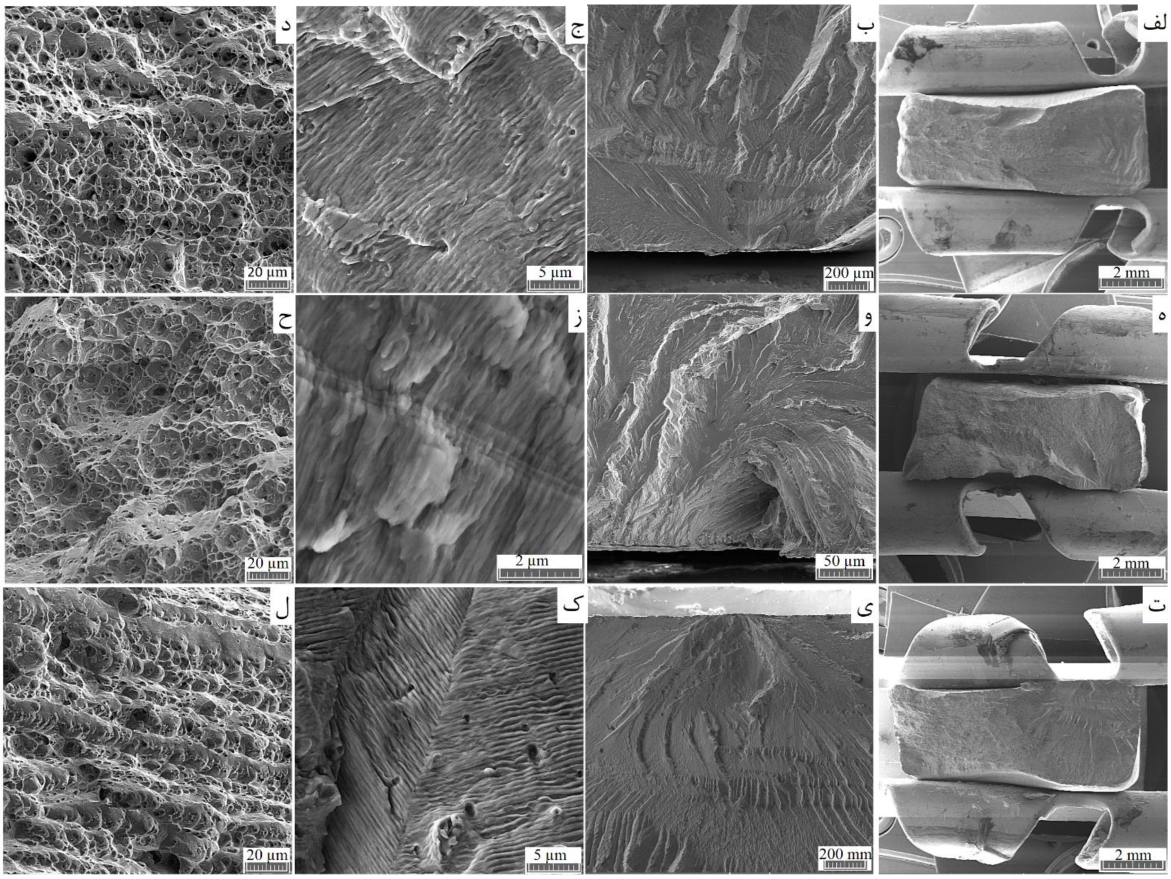



شکل ۸ منحنی تغییرات دمای نمونه‌های استخراج‌شده در راستای جوشکاری و عمود بر راستای جوشکاری در حین آزمون خستگی دو دامنهٔ تنش مختلف

شایان ذکر است که تمامی آزمون‌های خستگی در زمان ۲۰ روز و در بازه زمانی ۱۷ فروردین‌ماه تا ٦ اردیبهشت‌ماه در تهران انجام شد و به‌طور میانگین، مدت آزمون هر نمونه یک روز کاری بود. دمای هوا نیز در روزهای مختلف و در بازه زمانی آزمون بین ۱۲ تا ۱۷ درجه سلسیوس متغیر بود. بنابراین اختلاف اندک در دمای اندازه‌گیری‌شده در نمونه‌های راستای رسوب‌گذاری احتمالا به‌دلیل تغییر دمای هوا در روزهای مختلف بوده است. به‌علاوه، افزایش شدید دما در انتهای آزمون احتمالا به‌دلیل تغییر شکل شدید ایجادشده در مرحلهٔ شکست نهایی آزمونه‌هاست. ازسوی دیگر، بیشینه دمای نمونه در راستای جوشکاری در حدود ۳۳ درجه سلسیوس ثبت شد که به‌میزان قابل‌توجهی کمتر از نمونه‌های قبلی است. همان‌گونه که بیان شد، این اختلاف دما احتمالا به‌دلیل بالاتربودن تنش تسلیم دیوارهٔ تولیدی در راستای جوشکاری و تغییر شکل پلاستیک کمتر در مرحله رشد پایدار ترک است.

شکل (۹) سطوح شکست نمونه‌های آزمون خستگی را نشان می‌دهد. نمای کلی از سطح شکست نمونهٔ استخراج‌شده در راستای رسوب‌گذاری که در دامنه تنش ۲۰۲ مگاپاسکال شکسته شده است، در شکل (۹-الف) آمده است. نواحی مختلف شکست شامل ناحیهٔ جوانه‌زنی، رشد پایدار و شکست نهایی به‌وضوح در تصویر قابل تشخیص است. تصاویر با بزرگ‌نمایی بالاتر این نواحی در شکل‌های ۹ب تا ۹د ارائه شده است. تصاویر سطح شکست نمونه‌های بارگذاری‌شده با دامنهٔ تنش ۱۷۵ مگاپاسکال در راستای رسوب‌گذاری و راستای جوشکاری نیز به‌ترتیب در شکل‌های ۹ه تا ۹ح و ۹ت تا ۹ل آمده است. ملاحظه می‌شود که در تمامی نمونه‌ها، جوانه‌زنی ترک از سطح و یک نقطه انجام شده است. جوانه‌زنی سطحی ترک‌ها بیانگر عاری‌بودن دیوارهٔ تولیدی از عیوبی مانند ترک و حفره است. زیرا حضور این عیوب می‌تواند به‌عنوان منشأ جوانه‌زنی ترک عمل کند. نتایج تحقیقات پیشین در زمینهٔ بررسی رفتار خستگی دیواره‌های تولیدی آلیاژ اینکونل ٦۲۵ با فرایند ذوب بستر پودر با لیزر نشان داد که حضور عیوب مانند حفرات به جوانه‌زنی ترک در نواحی داخلی آزمونه‌ها منجر شده بود [24]. پس از جوانه‌زنی، رشد پایدار ترک با تشکیل خطوط ساحلی (Striations) انجام شده و با رسیدن اندازهٔ آن به حد بحرانی، شکست نهایی با مکانیسم شکست نرم و تشکیل حفرات در سطح شکست اتفاق افتاده است. با جمع‌بندی نتایج، ملاحظه می‌شود که ریزساختار دیواره‌های تولیدی از جنس آلیاژ اینکونل ٦۲۵ به‌روش ساخت افزایشی مبتنی بر سیم و قوس در جهات مختلف دارای اندکی ناهمگنی است که سبب تغییر خواص کششی، سختی و مقاومت به خستگی شده است. در تحقیقات پیش رو این ناهمگنی را می‌توان به روش‌های مختلف مانند کنترل متغیرهای تولید یا عملیات حرارتی پس از تولید برطرف کرد

.




شکل ۹ سطح شکست نمونه‌های آزمون خستگی به‌همراه تصاویر با بزرگ‌نمایی مختلف نواحی مختلف شکست شامل ناحیهٔ جوانه‌زنی ترک، رشد پایدار و شکست نهایی در نمونه‌های الف تا د: استخراج‌شده در راستای رسوب‌گذاری و بارگذاری‌شده با دامنهٔ تنش ۲۰۲ مگاپاسکال، ه تا ح: استخراج‌شده در راستای رسوب‌گذاری و بارگذاری‌شده با دامنهٔ تنش ۱۷۵ مگاپاسکال، ت تا ل: استخراج‌شده در راستای جوشکاری و بارگذاری‌شده با دامنهٔ تنش ۱۷۵ مگاپاسکال

## نتیجه گیری

۱- در فرایند ساخت افزایشی مبتنی بر سیم و قوس آلیاژ اینکونل ٦٢٥، ریزساختار پس از انجماد حاوی دانه‌های دندریتی بود و با افزایش ارتفاع دیواره و فاصله‌گرفتن از زیرلایه، اندازهٔ دندریت‌ها افزایش یافت. علاوه‌بر این، جدایش عناصر نیکل، کروم، نیوبیوم و کربن در نواحی بین‌دندریتی سبب تشکیل فازهای ثانویهٔ کاربید نیوبیوم، لاوه و دلتا شد.

۲- خواص مکانیکی دیوارهٔ تولیدشده شامل استحکام کششی، استحکام تسلیم و سختی در راستای جوشکاری و رسوب‌گذاری متفاوت است. نتایج آزمون کشش دمابالا نشان داد که افزایش دما سبب کاهش استحکام کششی و استحکام تسلیم و افزایش شکل‌پذیری آلیاژ شد.

۳- با مقایسهٔ نتایج آزمون کشش با استاندارد مربوط به حداقل خواص قابل‌قبول قطعات ساخت افزایشی از جنس آلیاژ اینکونل ٦٢٥ با فرایند ذوب بستر پودر با پرتو لیزر مشخص شد که قطعات تولیدشده از طریق روش ساخت افزایشی مبتنی بر سیم و قوس امکان کاربرد صنعتی دارد.

٤- نتایج آزمون خستگی نشان داد که رفتار خستگی آلیاژ در راستای جوشکاری اندکی بهتر از راستای رسوب‌گذاری

است. بررسی‌های سطوح شکست خستگی نیز نشان داد که شکست در تمامی نمونه‌ها از سطح آغاز شد و پس از رشد پایدار ترک، شکست نهایی با مکانیسم نرم اتفاق افتاد.

## مراجع


1. Altıparmak, S.C., Yardley, V.A., Shi, Z. and Lin, J., "Challenges in additive manufacturing of high-strength aluminium alloys and current developments in hybrid additive manufacturing", *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, Vol. 4, pp. 246-261, (2021).
2. Huang, W., Chen, S., Xiao, J., Jiang, X. and Jia, Y., "Laser wire-feed metal additive manufacturing of the Al alloy", *Optics & Laser Technology*, Vol. 134, 106627, pp. 1-9, (2021).
3. Mishra, G.K., Paul, C.P., Rai, A.K., Agrawal, A.K., Rai, S.K. and Bindra, K.S., "Experimental investigation on Laser Directed Energy Deposition based additive manufacturing of $Al_2O_3$ bulk structures", *Ceramics International*, Vol. 47, pp. 5708-5720, (2021).
4. Molina, C., Araujo, A., Bell, K., Mendez, P.F. and Chapetti, M., "Fatigue life of laser additive manufacturing repaired steel component", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 241, 107417, pp. 1-11, (2021).
5. Ning, J., Yu, Z.S., Sun, K., Hu, M.J., Zhang, L.X., Zhang, Y.B. and Zhang, L.J., "Comparison of microstructures and properties of X80 pipeline steel additively manufactured based on laser welding with filler wire and cold metal transfer", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 10, pp. 752-768, (2021).
6. Oliveira, J.P., LaLonde, A.D. and Ma, J., "Processing parameters in laser powder bed fusion metal additive manufacturing", *Materials & Design*, Vol. 193, 108762, pp. 1-12, (2020).
7. Rovira, D.S., Nielsen, H.M., Taboryski, R. and Bunea, A.I., "Additive manufacturing of polymeric scaffolds for biomimetic cell membrane engineering", *Materials & Design*, Vol. 201, 109486, pp. 1-11, (2021).
8. Wei, W., Zhang, Q., Wu, W., Cao, H., Shen, J., Fan, S. and Duan, X., "Agglomeration-free nanoscale TiC reinforced titanium matrix composites achieved by in-situ laser additive manufacturing", *Scripta Materialia*, Vol. 187, pp. 310-316, (2020).
9. Yu, Q., Wang, C., Zhao, Z., Dong, C. and Zhang, Y., "New Ni-based superalloys designed for laser additive manufacturing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 86, 157979, pp.1-12, (2020).
10. Zhang, K., He, R., Ding, G., Bai, X. and Fang, D., "Effects of fine grains and sintering additives on stereolithography additive manufactured $Al_2O_3$ ceramic", *Ceramics International*, Vol. 47, pp. 2303-2310, (2021).
11. Todaro, C.J., Easton, M.A., Qiu, D., Brandt, M., StJohn, D.H. and Qian, M., "Grain refinement of stainless steel in ultrasound-assisted additive manufacturing", *Additive Manufacturing*, Vol. 37, 101632, (2021).
12. Tarasov, S.Y., Filippov, A.V., Shamarin, N.N., Fortuna, S.V., Maier, G.G. and Kolubaev, E.A., "Microstructural evolution and chemical corrosion of electron beam wire-feed additively manufactured AISI 304 stainless steel", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 803, pp. 364-370, (2019).
13. Zhang, G., Xiong, H., Yu, H., Qin, R., Liu, W. and Yuan, H., "Microstructure evolution and mechanical properties of wire-feed electron beam additive manufactured Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr alloy with different

subtransus heat treatments", *Materials & Design*, Vol. 195, 109063, pp. 1-12, (2020).

14. Bhuvanesh Kumar, M. and Sathiya, P., "Methods and materials for additive manufacturing: A critical review on advancements and challenges", *Thin-Walled Structures*, Vol. 159, 107228, pp. 1-42, (2020).
15. Fu, R., Tang, S., Lu, J., Cui, Y., Li, Z., Zhang, H., Xu, T., Chen, Z. and Liu, C., "Hot-wire arc additive manufacturing of aluminum alloy with reduced porosity and high deposition rate", *Materials & Design*, Vol. 199, 109370, pp. 1-13, (2021).
16. Jafari, D., Vaneker, T.H.J. and Gibson, I., "Wire and arc additive manufacturing: Opportunities and challenges to control the quality and accuracy of manufactured parts", *Materials & Design*, Vol. 202, 109471, pp. 1-50, (2021).
17. Yangfan, W., Xizhang, C. and Chuanchu, S., "Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 fabricated by wire-arc additive manufacturing", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 374, pp. 116-123, (2019).
18. Safarzade, A., Sharifitabar, M. and Shafiee Afarani, M., "Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy fabricated by wire arc additive manufacturing process", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 30, pp. 3016-3030, (2020).
19. Xu, F., Lv, Y., Liu, Y., Shu, F., He, P. and Xu, B., "Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Inconel 625 Alloy during Pulsed Plasma Arc Deposition Process", *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 29, pp. 480-488, (2013).
20. Dhinakaran, V., Ajith, J., Fathima Yasin Fahmidha, A., Jagadeesha, T., Sathish, T. and Stalin, B., "Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) process of nickel based superalloys – A review", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 21, pp. 920-925, (2020).
21. Wang, J.F., Sun, Q.J., Wang, H., Liu, J.P. and Feng, J.C., "Effect of location on microstructure and mechanical properties of additive layer manufactured Inconel 625 using gas tungsten arc welding", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 676, pp. 395-405, (2016).
22. ASTM B443-19, "Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy and Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy Plate, Sheet, and Strip", ASTM International, West Conshohocken, PA, (2019).
23. ASTM E21-20, "Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials", ASTM International, West Conshohocken, PA, (2020).
24. Koutiri, I., Pessard, E., Peyre, P., Amlou, O. and De Terris, T., "Influence of SLM process parameters on the surface finish, porosity rate and fatigue behavior of as-built Inconel 625 parts", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 255, pp. 536-546, (2018).
25. Kou, S. "Welding Metallurgy: Basic Solidification Concepts", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 143-169, (2002).
26. ASTM, ASTM F3056-14e1, "Standard Specification for Additive Manufacturing Nickel Alloy (UNS N06625) with Powder Bed Fusion", ASTM International, West Conshohocken, PA, (2014).

# مطالعه تاثیر نوع و مقدار کاتالیست بر روند تبلور، خلوص و مورفولوژی ذرات مولایت تهیه شده به روش سل – ژل*

مقاله پژوهشی

سید مرتضی حسینی حسین آباد(۱)　فائزه درویشیان حقیقی(۲)　سحر ملازاده بیدختی(۳)　علیرضا کیانی رشید(۴)

## چکیده

*در پژوهش حاضر، تاثیر مقدار و نوع کاتالیست بر روند تبلور فازی سیستم $Al_2O_3$-$SiO_2$ مورد بررسی قرار گرفت. به منظور فرآوری ذرات از روش سل – ژل استفاده شد. ترکیب انتخاب شده جهت بررسی روند تبلور ترکیب شیمیایی مولایت استوکیومتری و یا $3Al_2O_3$-$2SiO_2$ بود. سل ابتدایی با استفاده از آلومینیوم نیترات نوناهیدرات (ANN)، تترااتیل اورتوسیلیکات(TEOS)، آب و اتانول تهیه گردید. ژل حاصل از این سل، ابتدا خشک شده و سپس با برنامه عملیات حرارتی خاص در بازه دمایی ۹۰۰ الی ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد مورد گرمایش قرار گرفت. به منظور تعیین نوع واکنش‌هایی که با افزایش دما در نمونه‌ها اتفاق می‌افتد، آنالیز حرارتی افتراقی (DSC/TG) انجام‌شد. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نیز با هدف تعیین تبلور فازی و یا ساختار آمورف ذرات انجام گرفت. مورفولوژی فازهای متبلور شده نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید. نتایج آنالیز XRD نشان داد که مولایت تک فاز تنها در حضور مقادیر بهینه ای از کاتالیزور اسیدی یا بازی متبلور شده است. تصویربرداری توسط میکروسکوپ SEM نیز نشان داد نمونه‌های فرآوری شده در pH اسیدی مورفولوژی صفحه ای دارند در حالی‌که فرآوری در محیط بازی، منجر به تشکیل ذراتی با مورفولوژی کروی گردید. علاوه براین، نتایج به دست آمده نشان داد که نوع و مقدار کاتالیست، تاثیر قابل توجهی بر شروع روند تبلور فاز مولایت دارد.*

**واژه‌های کلیدی** سل–ژل، مولایت، کاتالیست.

## Characterization of the Effect of Type and Amount of Acid and Base Catalyst on the Crystallization and Morphology of Mullite Particles Synthesized by the Sol - Gel Method

S. M. Hosseini Hosseinabad　F. Darvishian Haghighi,　S. Mollazadeh Beidokhti
A.R. Kiani Rashid

**Abstract**

*The current study aims to investigate the effect of the type and amount of acid and base catalyst on the microstructural properties of mullite phase particles prepared by the sol-gel method (3Al2O3-2SiO2). Nona-hydrated aluminum nitrate (ANN), Tetraethyl orthosilicate (TEOS), ethanol, and water were used as starting materials. After the precise preparation method, obtained gels were dried in an inert atmosphere and heated with specific heat treatment (cycles or temperatures). DSC analysis was used to identify the proper (crystallization temperature of the particles). X-ray diffraction pattern (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses were utilized to investigate the phase crystallization and morphology of the created phases, respectively. XRD analysis showed that mullite is crystallized in all samples with acidic or basic catalyst. However, based on the results, single-phase mullite crystallized only in the presence of the optimal amount of acidic or basic catalyst. According to the SEM results, the samples synthesized at acidic pH had plate-like morphology, while basic samples had spherical morphology. Furthermore, increasing the concentrations of the catalysts did not affect the morphology of the particles. However, the type and the concentration of the catalyst had an impressive effect on the crystallization of the mullite phase.*

**Key words** Sol-gel, Mullite, Catalyst.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۰۰/۴/۵ و تاریخ پذیرش آن ۰۰/۶/۲۹ می‌باشد.

(۱) فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد ، دانشگاه صنعتی شریف

(۲) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

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

**Email**: Mollazadeh.b@um.ac.ir

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

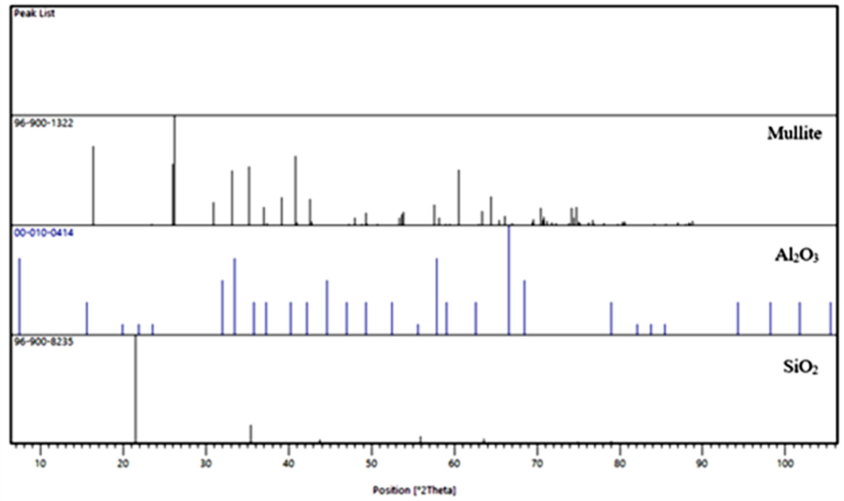
**DOI:** 10.22067/jmme.2021.71179.1018

**مقدمه**

سرامیک های دما بالا با خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، به عنوان موادی پیشرفته در علوم و تکنولوژی مورد استفاده قرار می‌گیرند. چنین تقاضایی مسیرهای نوینی جهت سنتز مواد با خلوص بالا از مواد غیرآلی را به روی ما می‌گشاید. مولایت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) یکی از مهمترین اکسیدهای دما بالاست که تشکیل آن به صورت طبیعی نیازمند درجه حرارت بالا و فشار پایین می‌باشد. به همین جهت به ندرت در طبیعت یافت می‌شود[1]. مولایت متعلق به خانواده آلومینوسیلیکات و یک ساختار اصلاح شده از سیلیمانیت ($Al_2O_3.SiO_2$) توصیف می‌شود[2]. علاوه بر ساختمان پایدار مولایت یعنی ساختار اورتورومبیک، این ماده به شکل نیمه پایدار تتراگونال کاذب نیز یافت می‌شود[3]. مولایت تنها ترکیب پایدار در سیستم آلومینا – سیلیس در دمای اتاق می‌باشد و به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مطلوب از قبیل استحکام، مقاومت در برابر خزش، مقاومت به شوک حرارتی، ضریب انبساط حرارتی کم، پایداری شیمیایی خوب، رسانایی حرارتی و مقدار ثابت دی‌الکتریک پایین و مقاومت به خوردگی مناسب در مقابل اسیدها، محلول‌های قلیایی و گازهای خورنده، یکی از شاخص‌ترین مواد برای مصرف در دمای بالا محسوب می‌شود[4-6]از این رو به سبب خواص منحصر به فرد مولایت، کاربردهای تکنولوژیکی و مهندسی متنوعی از قبیل ساخت کامپوزیت‌ها و بدنه‌های مولایتی، کاربرد در سیستم‌ها و پوشش‌های محافظتی نظیر کاربرد در محفظه احتراق موتور هواپیما[7-9]، آستر محافظ حرارتی کوره و لوله‌ها[7]، پنجره‌های مادون قرمز و سرامیک‌های شفاف مولایتی در کاربردهای اپتیکی[10,11] ، کاربرد در صنایع الکترونیک[12] و بایومواد و پوشش‌های بیولوژیکی[13] را دارا می‌باشد. به همین سبب دسترسی به مولایت خالص از اهداف مهم در علم سرامیک به شمار می‌رود و می‌بایست روشی برای فرآوری این ماده اتخاذ گردد که بازدهی مناسب همراه با ترکیب فازی یکنواخت را به همراه داشته باشد. روش های متنوعی برای فرآوری مولایت وجود دارد که به سه دسته کلی می‌توان اشاره نمود:

۱) مولایت زینتری ۲) مولایت حاصل از ذوب مواد اولیه ۳) مولایت شیمیایی (مولایت با خلوص بالا). مولایت در حالت عادی از طریق زینتر فرآوری می‌شود و به مولایت زینتری معروف است. اصطلاح زینتر در اینجا به معنای فرآوری مولایت به کمک واکنش‌های کنترل‌شده نفوذ حالت جامد می‌باشد. اکسیدها، هیدروکسیدها، نمک‌ها و سیلیکات‌ها به عنوان مواد اولیه در این روش استفاده می‌شوند. در این روش فرآوری، تشکیل مولایت طی وقوع واکنش‌های جامد–جامد در مواد اولیه و توسط نفوذ داخلی اتم‌های آلومینیوم، سیلیکن و اکسیژن رخ می‌دهد. به دلیل وابسته بودن مکانیزم تشکیل مولایت به نفوذ، استفاده از ذرات ریزتر و اختلاط بهتر ذرات، سبب تسهیل تشکیل مولایت می‌گردد. با این‌وجود، به دلیل ابعاد میکرومتری پیش‌ماده‌های آلومینا و سیلیکا در این روش و نیز وجود ضرایب نفوذ مرزدانه‌ای کم معمولا دمای فرآوری مولایت به روش زینتر بسیار بالا می‌باشد. به عنوان مثال، هنگامی‌که اندازه ذرات کوارتز و $\alpha$-$Al_2O_3$ (پیش‌ماده‌های مورد نیاز تشکیل مولایت) به ترتیب کم‌تر از ۲ و ۰,۵ میکرون باشد، به دمایی بالاتر از$^\circ$C ۱۴۰۰ برای فرآوری نیاز است. همچنین نوع دیگری از مولایت به دمای فرآوری در محدوده $^\circ$C ۱۷۰۰–۱۶۰۰ نیاز دارد.

در فرآوری مولایت به روش ذوبی نیز مواد اولیه در یک کوره الکتریکی و در دمایی بالاتراز$^\circ$C۲۰۰۰ قرار داده می‌شوند. آلومینیوم‌سیلیکات به دست‌آمده از این روش به قالب‌های شمش منتقل و در دمای محیط سرد می‌شود. در فرآوری مولایت به روش ذوبی نیز مواد اولیه در یک کوره الکتریکی و در دمایی بالاتر $^\circ$C۲۰۰۰ قرار داده می‌شوند. یکی از روش‌های مطلوب به منظور کاهش دمای مورد نیاز برای تشکیل فاز مولایت، به کاربردن سیستم‌هایی است که در آن‌ها آلومینیوم و سیلیسیم به صورت اتمی ترکیب می‌شوند. در واقع زمانی‌که مولایت توسط روش‌های فرآوری پیشرفته مانند سل‌ژل، رسوب شیمیایی بخار (CVD)، و... تهیه می‌شود، مولایت از طریق روش مولایت شیمیایی حاصل شده است. طی روش‌های یادشده، یون‌های $Al^{3+}$ و $Si^{4+}$ در محدوده اتمی ترکیب می‌شوند. از مهمترین روش‌های سنتز مولایت به روش شیمیایی، می‌توان به روش‌های ترسیب، اسپری گرمایی، روش هیدرولیز، نشاندن بخار شیمیایی (CVD)، روش خود احتراقی و روش سل ژل اشاره نمود. هر روش، ویژگی های خاص خود را داراست که متناسب با کاربرد و مقدار خلوص محصولات نهایی به کار بردن آن توجیه می‌شود[14-18].




شکل ۱ کارت های مرجع مربوط به نمونه های مولایت، اکسید آلومینیوم و اکسید سیلیسیوم.

سل ژل یکی از روش‌های شیمیایی تهیه این ماده با امکان کنترل دقیق ترکیب شیمیایی است که به منظور تهیه ژل‌های تک فازی و دوفازی برای تولید نانو پودرهای سرامیکی با خلوص بالا، مزایایی از قبیل امکان به دست آوردن ترکیب شیمیایی همگن، کنترل راحت‌تر و دقیق‌تر ساختار مواد با امکان تنظیم متغیرها در مرحله تشکیل سل و شبکه، افزایش سرعت واکنش به علت همگنی بسیار خوب در توزیع اجزای سازنده و در نتیجه سنتز در دمای پایین، راندمان تولید بسیار بالا، سرمایه گذاری کم و در عین حال کیفیت بالای محصول را دارا می‌باشد[19]. یکی از محدودیت هایی این روش جدایش بین ذرات می‌باشد. برای جلوگیری از اثرات جدایش در محلول بایستی سرعت هیدرولیز و تراکم تحت کنترل باشد. به عنوان مثال سرعت هیدرولیز را می‌توان با میزان آب در مراحل اولیه هیدرولیز کنترل کرد. علاوه بر کنترل غلظت‌های واکنش می‌توان سرعت هیدرولیز و تراکم را با اضافه کردن اسید یا باز تغییر داد. به عنوان مثال، واکنش تراکمی بین گروه‌های سیلانول، با افزایش pH محلول، شدیدا افزایش می‌یابد. نوع پیش ماده‌های مورد استفاده برای سنتز مولایت، نقشی کلیدی در ویژگی‌های شکلی و مورفولوژی، سایش‌پذیری و خواص نهایی محصول دارد[18]. در فرآیند سل ژل، مواد اولیه در مقیاس نانو به طور کاملا یکنواخت با هم مخلوط می‌گردند. این موضوع باعث همگنی بسیار مطلوب در توزیع اجزاء سازنده در مقیاس اتمی برای تولید ژل تک فاز می‌شود. به دلیل درجه بالای همگنی پیش ماده، دمای لازم برای تشکیل مولایت در این روش بین ۱۱۰۰ تا۱۲۵۰ درجه سانتی گراد می‌باشد[20,21] که نسبت به روش مخلوط پودرها، دمای فرآوری پایین تری دارد. ژل دوفازی با این روش برای نخستین بار توسط هافتمن و همکاران تهیه گردید[17]. امروزه به منظور فرآوری این ماده از ترکیب منابع سیلیس و آلومینیوم متفاوتی نظیر تترااتیل اورتوسیلیکات و آلومینیوم نیترات،[24-22] تئوس و اتیل استات آلومینیوم[22] کلوئید سیلیس و آلومینیوم نیترات[25]، کلوئید سیلیس و بوهمیت[26]، تترامتیل اورتوسیلیکات و آلومینیوم نیترات که با مقادیر آلومینای مختلف جهت حصول ژل‌های دوفازی استفاده گردیده است [27] و انواع نیترات‌ها، سولفات‌ها، کلریدها و آلکوکسیدهای آلومینیوم همراه با انواع کلریدها ، استات‌ها و آلکوکسیدهای سیلیسیم استفاده می‌گردد. فرآوری مولایت به روش سل ژل علاوه بر نوع مواد اولیه به کار رفته، به عوامل مختلفی از جمله مقدار، هموژنیته و pH مواداولیه، نوع و مقدار کاتالیست به کار رفته، سرعت هیدرولیز و تراکم، مدت زمان پیرسازی و خشک شدن، برنامه عملیات حرارتی اعمال شده، دمای تشکیل مولایت و غیره بستگی دارد[25,28,29]. همان‌طور که گفته شد یکی از مهم‌ترین مواردی که در فرآوری ذرات حاوی مولایت به روش سل ژل ، بایستی توجه نمود میزان pH فرآیند است. تغییرات pH در فرآیند سل ژل بسیار حائز اهمیت است و می‌تواند منجر

به تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات شود. درحالی‌که تاکنون، مقادیر اسید یا باز استفاده شده، ثابت یا متغیر بودن pH و این که pH تا چه مرحله‌ای از فرآیند ثابت بوده، مورد بررسی قرار نگرفته است.

معمولا دمای تشکیل مولایت بالاتر از ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد می‌باشد. تلاش‌های بسیاری توسط پژوهشگران با هدف کاهش دمای تشکیل مولایت انجام شده است که از این میان می‌توان به کاهش دما تا۱۴۰۰ درجه سانتی گراد با استفاده از هسته‌گذاری در محلول اشاره نمود[30]. همچنین می‌توان به تحقیقاتی که توسط Barseng و همکاران انجام پذیرفت اشاره کرد که ذرات گاما آلومینا با پوششی از سیلیس پوشانده شد و درنهایت دمای زینتر تا ۱۳۰۰درجه سانتی گراد کاهش یافت[31]. پژوهش‌های اخیر نشان داده است که وجود کاتالیست‌های اسیدی و بازی تاثیر قابل توجهی بر مورفولوژی نهایی مولایت به دست آمده از روش سل ژل خواهد داشت. درواقع فرآوری مولایت در محیطی با pH کمتر از ۲، ژلی نسبتا شفاف و یکنواخت همراه با ذراتی با نسبت طول به قطر بزرگ را در دماهای بالای زینتر نشان داد و مورفولوژی ذرات به سمت سوزنی شدن پیش رفت. درحالی که در نمونه‌های فرآوری شده در محیط قلیایی (pH بزرگتر از ۸)، ژل اولیه ماهیتی مات داشت .همچنین با افزایش دمای زینتر، مورفولوژی به دست آمده به سمت میله‌ای و یا توده‌ای شدن پیش رفته و در صورت عدم استفاده از کاتالیست، جدایش در محصول حاصل می‌گردد[4,25]. طبق برخی مطالعات، ممکن است سل‌ها در طول زمان پایدار نباشند و این ناسازگاری در سینتیک هیدرولیز و ناپایداری سل باعث ایجاد مناطق ناهمگن در ژل می‌شود که منجر به تشکیل فاز اسپینل در ۱۰۰۰°Cمی‌شود[4,32,33]. همچنین در طول فرآیند، همگنی شیمیایی محلول می‌تواند تحت تاثیر وجود هیدروکسیل‌های باقیمانده و مواد ارگانیکی نیز قرار بگیرد[39]. عوامل شیمیایی و نمک‌های اضافی و غیر یونی، ویژگی‌های خاصی دارند که منجربه فعل و انفعال بین آلومینوسیلیکات و پیوندهای هیدروژنی پلیمر شده، میزان خلوص و تخلخل را تحت الشعاع قرار داده و می‌تواند ترکیبات همگنی را فراهم آورد[40,41]. براین‌اساس و با توجه به مطالعات صورت گرفته، هدف از تحقیق حاضر، مطالعه تاثیر نوع، مقدار و ثابت یا متغیر بودن کاتالیست‌های اسیدی و بازی بر مورفولوژی و نوع فازهای متبلورشده و درصد خلوص فاز مولایت می‌باشد.

## مواد و روش تحقیق

دراین پژوهش از TEOS (MERCK) به عنوان منبع سیلیس، آلومینیوم نیترات نوناهیدراته (MERCK) به عنوان منبع آلومینا، اتانول و آب مقطر به عنوان مواد اولیه و از اسید نیتریک (MERCK) و آمونیوم هیدروکسید (MERCK) به عنوان کاتالیست استفاده گردید. مواد اولیه و مقادیر مورد نیاز برای هر آزمایش در جدول(۱) نشان داده شده است[23].

جدول شماره ۱ مواد اولیه و مقادیر مورد نیاز برای هر آزمایش

| نام ماده | مقدار |
|---|---|
| **اتانول** | ۱۹/۷۳ میلی لیتر |
| **آب** | ۱۳/۵۴ میلی لیتر |
| **آلومینیوم نیترات نوناهیدراته** | ۱۰/۱۴ گرم |
| **تترااتیل اورتوسیلیکات** | ۲ میلی لیتر |

برای تهیه سل سیلیس، ابتدا آب مقطر و اتانول به مدت ۲۰ دقیقه به کمک هم زن مغناطیسی مخلوط شدند. سنتز نانوذرات مولایت به روش سل ژل ، طی شش آزمایش انجام پذیرفت. چهار آزمایش نخست مربوط به سنتز مولایت در محیط اسیدی و بازی با نرمالیته ثابت می‌باشد. در آزمایش های مذکور، مقادیر ۰/۱۵ ،۱، ۳ و ۹ سی سی اسید و باز با نرمالیته ۰/۱ و ۱ استفاده گردید. در پایان نیز TEOS به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه گردیده و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸۰ دقیقه هم زده شد. در آزمایش-های پنجم و ششم، باهدف بررسی تاثیر ثابت یا متغیر بودن pH، پس از افزودن کاتالیست، pH محیط ثابت نگه داشته شد. بدین صورت که برای محیط اسیدی pH صفر و برای محیط بازی pH سیزده درنظر گرفته شده است. لازم به ذکر است که pH مذکور، از ابتدا تا انتهای فرآیند ثابت نگه داشته شد. پس از افزودن کاتالیست، TEOS به صورت قطره قطره در زمان و دمای مذکور اضافه گردید. گفتنی است که در کل فرآیند هیدرولیز TEOS، هم زدن درون یک بشر شیشه ای با درب بسته و به دور از تماس مخلوط با هوا صورت گرفت.

پس از افزودن محلول به سل اولیه، هم زدن تمامی سل تحت شرایط یکسان و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد صورت پذیرفت تا در نهایت سل تبدیل به ژل گردید. عملیات پیرسازی بر روی ژل به دست آمده طی ۱۰ روز انجام شد. خشک کردن ژل‌ها نیز به مدت ۲۲ ساعت انجام پذیرفت تا مایعات اضافی آن خارج شده و ژل خشک (xerogel) به دست آید. به منظور تبلور فاز مولایت در تمام نمونه‌ها، ژل خشک شده تحت عملیات حرارتی با سیکل معین قرار داده شد. بدین ترتیب ژل یادشده با نرخ دمایی ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه، به دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد رسیده و در این دما به مدت ۳ ساعت نگهداری شد. سپس با همان نرخ دمایی به دماهای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰، ۱۳۵۰ و ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد رسیده و به مدت ۳ ساعت دیگر نیز در دماهای یادشده مورد عملیات حرارتی قرار گرفته و در نهایت در کوره خاموش سرد شد.

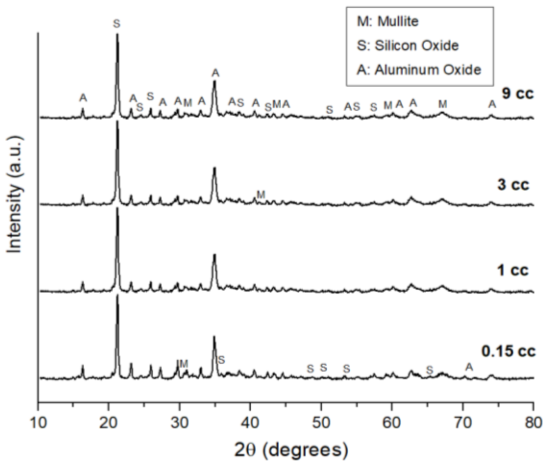
آنالیز XRD به منظور تعیین تبلور فازی و نیز آمورف بودن نمونه‌ها، توسط دستگاه پرتو پراش (PHILIPS X-ray PW1730) Tube:Cu LFF λ=1.540598 Å) انجام شد. آزمون DSC-TGA با هدف تعیین پایداری حرارتی و دمای تغییرات فازی، میزان جذب یا از دست دادن رطوبت و تعیین تغییرات وزنی نمونه ها توسط دستگاه (SETSYS Evolution-1750) انجام گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی مولایت پس از عملیات حرارتی نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی (VP1450 LEO- Germany) استفاده گردید.

جدول شماره ۲: نام گذاری نمونه‌ها

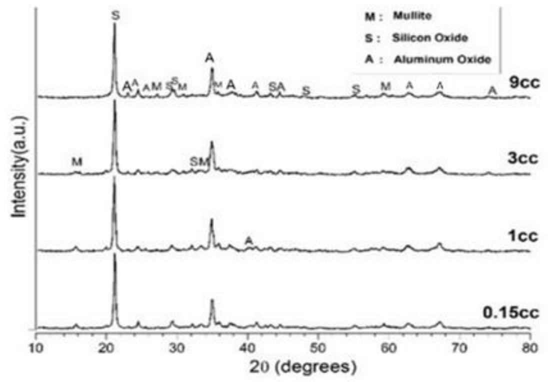
| نمونه | شرایط |
|---|---|
| NA | نمونه سنتز شده در محیط اسیدی یک نرمال |
| NB | نمونه سنتز شده در محیط بازی یک نرمال |
| W0 | نمونه سنتز شده در محیط اسیدی با pH=0 |
| W13 | نمونه سنتز شده در محیط بازی با pH=13 |

## نتایج و بحث

***نتایج XRD.*** ابتدا تاثیر مقدار اسید و باز با نرمالیته های ۰/۱ و ۱ مورد بررسی قرارگرفت. لازم به ذکر است که جهت تسریع در تشکیل مولایت و تماس نزدیک اجزای آلومینا و سیلیس، نمونه های پودری قبل از انجام عملیات حرارتی به صورت قرص درآمدند و سپس عملیات حرارتی بر روی آن ها صورت پذیرفت. اشکال ۱ الی ٤ الگوی پراش اشعه ایکس پودر مولایت حاصل از ژل دوفازی برای مقادیر مختلف اسیدنیتریک و آمونیوم هیدروکسید ۰/۱ و ۱ نرمال را که در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است را نشان می‌دهند. با توجه به دو شکل ۲ و ۳، پیک قوی سیلیس و آلومینا درکنار سایر پیک‌های ضعیف‌تر و جوانه های اولیه مشاهده گردید. همچنین پیک‌های مقادیر مختلف حاصل از پراش اشعه ایکس در نمونه های سنتز شده در محیطی اسیدی با نرمالیته ۰/۱ و ۱ نرمال ، غالبا بر یکدیگر منطبق بوده و تاثیر خاصی بر روند سنتز نداشت.

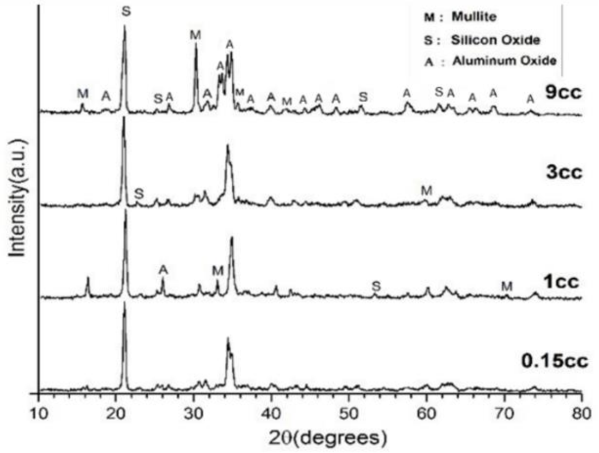



شکل۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰/۱ نرمال اسید با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰درجه‌سانتی‌گراد

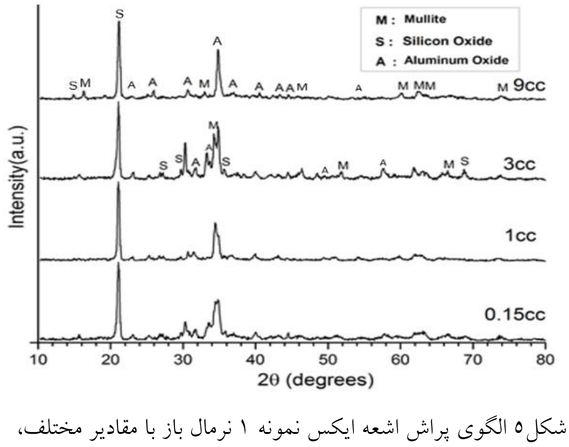



شکل۳ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال اسید با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰درجه‌سانتی‌گراد .

به این معنا که تنها افزودن مقادیر اسید با نرمالیته ثابت در ابتدای واکنش کافی نبوده و می‌بایست این عمل تا انتهای فرآیند ژل شدن نیز ادامه پیدا می‌کرد تا اسید به عنوان کاتالیست به صورت کامل بتواند نقش خود را ایفا کند. با توجه به شکل‌های٤ و٥ در یک نرمالیته خاص، مقادیر متفاوت باز، اثر متفاوتی بر تشکیل فازهای مختلف گذاشته است. به این ترتیب که در شکل ٤ و در نمونه های سنتز شده در محیط قلیایی با نرمالیته ۰/۱، با افزایش مقدار باز، تمایل آلومینا و سیلیس جهت تشکیل فاز مولایت بیشتر شده است.




شکل٤ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰/۱ نرمال باز با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰درجه‌سانتی‌گراد.




شکل٥ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال باز با مقادیر مختلف، عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰درجه‌سانتی‌گراد

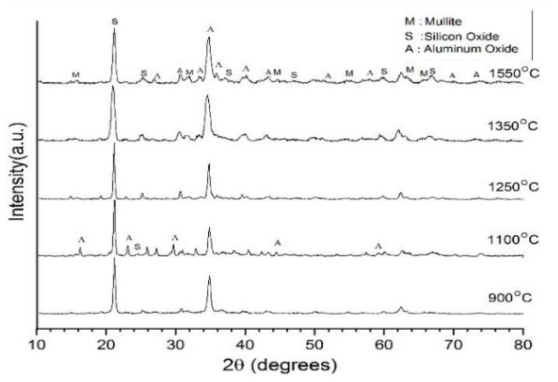
نتایج به دست آمده از آنالیز XRD نمونه مذکور، دو احتمال را بیان می‌کند. احتمال اول این است که پیک‌های چند فاز از جمله فازهای آلومینا و مولایت با یکدیگر در برخی زوایا اختلاف بسیار کمی دارند. بنابراین، پیک های دو فاز یادشده، روی هم افتاده و همپوشانی اتفاق افتاده که به صورت دندانه دار قابل مشاهده است. احتمال دوم است که در این زاویه خاص، احتمال وجود مولایت با ساختار شبکه نیمه‌پایدار تتراگونال وجود دارد. در ادامه فرض براین شد که عدم تشکیل مناسب ذرات مولایت به دلیل عدم تنظیم pH سیستم است. برای دستیابی به ذرات مولایت با خلوص بالاتر می بایست pH در ترکیب ثابت بماند که بدین منظور، سیستمی با pH اسیدی صفر و pH قلیایی سیزده تهیه گردید که pH در کل فرآیند از لحظه هیدرولیز تا اتمام لحظه تراکم ثابت ماند. نمونه های فرآوری شده در محیطی با pH ثابت صفر و سیزده در دماهای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰، ۱۳۵۰و۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد عملیات حرارتی گردیدند. نتایج تحقیقات گذشته، نشان می‌دهد درصورتی که محلول سیلیکا در شرایط بازی تهیه گردد، واکنش هسته دوست اتم سیلیسیم با رادیکال OH قابل انتظار است. این واکنش مستعد است تا به جای $Si(OR)_4$ توسط $Si(OR)_3OH$ مورد حمله قرار گیرد(R نماینده گروه قلیایی است)[42]. بنابراین براساس واکنش‌های هیدراتاسیون و پلیمریزاسیون زیر، واکنش دوم بر کل واکنش پلیمریزاسیون اول مقدم است و محصول یک ساختار شبکه ای سه بعدی است.

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow Si(OR)_3OH \rightarrow \ldots \rightarrow Si(OH)_4$$

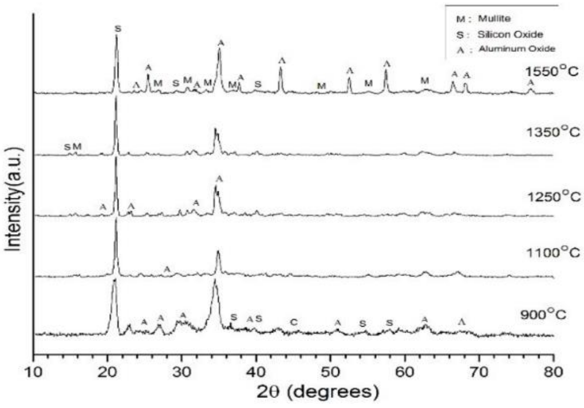
$$Si(OR)_3OH + Si(OR)_3OH \rightarrow (OR)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_3 \rightarrow \ldots \rightarrow [\text{-}Si\text{-}O\text{-}Si]_n$$

اما در صورتی که محلول اسیدی باشد، انتظار می‌رود یک واکنش هسته دوست براساس پروتون اتفاق بیفتد. از آنجا که $Si(OR)_4$ نسبت به $Si(OR)_3OH$ دانسیته الکترونی بیشتری در اطراف اتم سیلیسیوم دارد، $Si(OR)_4$ آمادگی بیشتری برای مورد حمله واقع شدن به وسیله OH را داراست. بنابراین واکنش اول بر واکنش دوم مقدم بوده و یک واکنش هیدرولیتیک انجام می شود[4]. شکل‌های (٦ الی۹)، نتایج XRD نمونه‌های حاوی کاتالیست اسیدی و بازی با نرمالیته‌های ۰/۱ و ۱ را پس از انجام عملیات حرارتی در دماهای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه سانتی گراد، نشان می‌دهد. جوانه‌های مولایت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد تشکیل شده و بایستی زمان و دمای کافی در اختیار سیستم قرار گیرد تا پیک‌های ضعیف مولایت شروع به رشد کنند. از طرفی با توجه به شکل‌های(۱۰ و ۱۱) همان طور که انتظار

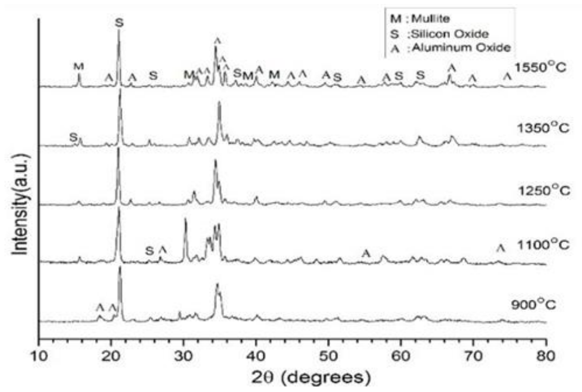
می‌رفت نمونه‌های آمورف ملاحظه گردید به گونه‌ای که تنها چند پیک آمورف آلومینا و سیلیس و پیک‌های ضعیف مولایت قابل مشاهده است.



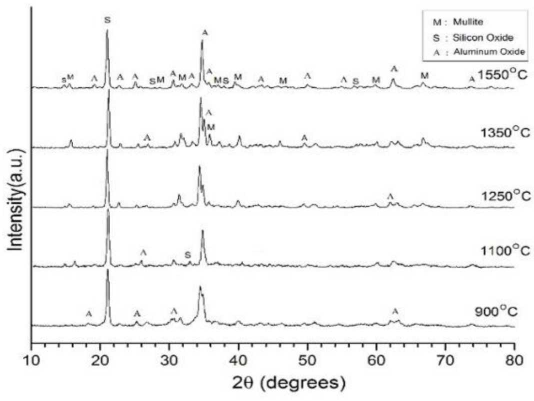

شکل٦ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰/۱ نرمال اسیدی عملیات حرارتی شده دردمای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد



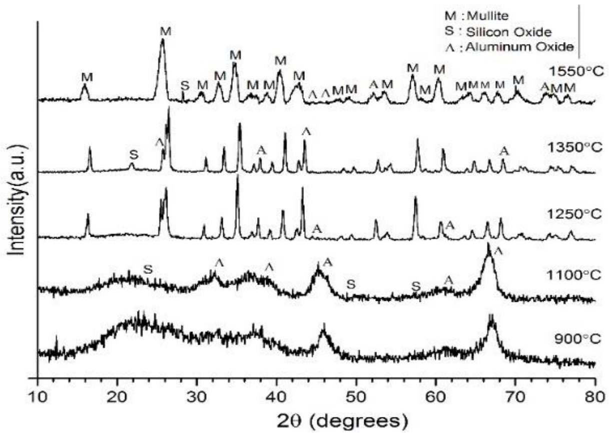

شکل۷ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال اسیدی عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد



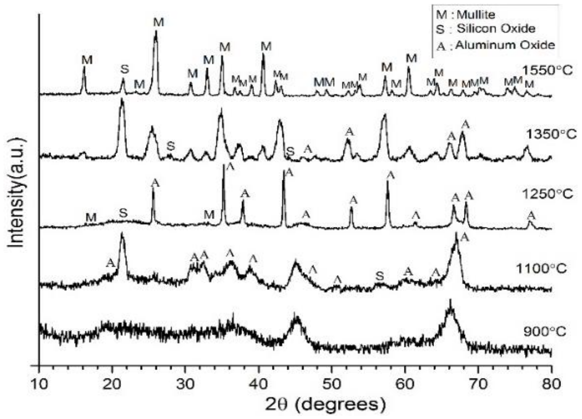

شکل۸ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۰/۱ نرمال بازی عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد




شکل۹ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ نرمال بازی عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد




شکل۱۰ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده در pH=0 عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰،۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد




شکل۱۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده درpH=13 عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد

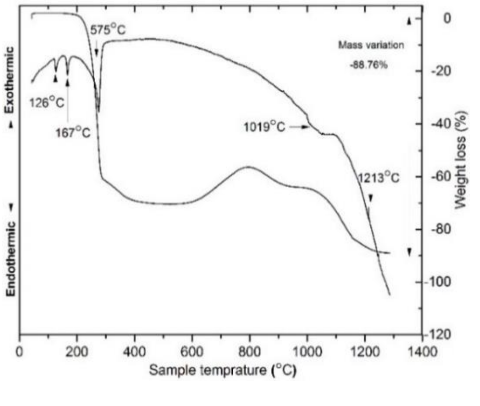
در واقع سیلیس به دلیل ساختار آمورف خود از کریستاله شدن اکسید آلومینیوم جلوگیری می‌کند که در این صورت اکسید آلومینیوم با پیک پهن در الگوی پراش ظاهر می‌شود. در محدوده دمایی ۱۰۰۰-۹۰۰درجه سانتی گراد نمونه‌های سنتز شده در محیطی با pH ثابت عملکرد ضعیف‌تری در مقایسه با نمونه‌های سنتز شده در محیطی با با نرمالیته ثابت داشتند. عدم تشکیل مولایت در نمونه‌های سنتز شده در محیطی با pH ثابت در این دما را می‌توان ناشی از عدم فرصت کافی یا دمای کم برای نفوذ دانست. افزایش دمای عملیات حرارتی، سبب بهبود عملکرد نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با pH ثابت نسبت به نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با نرمالیته ۰/۱ و شده زیرا فرآیند جوانه‌زنی و رشد برای ذرات مولایت تسهیل گردیده است. با توجه به اشکال ٦ الی ۹، با افزایش دمای عملیات حرارتی پیک‌های کوچک و ناپایدار مولایت که در دمای ۹۰۰ درجه‌سانتی‌گراد مشاهده گردید، درحال از بین رفتن هستند. درواقع با افزایش دما از رشد جوانه‌های اولیه مولایت جلوگیری شده است و فازهای آلومینا و سیلیس جایگزین فاز مولایت شده است. این رخداد باعث مشاهده جدایشی مختصر در سیستم شده است. با تغییر pH اسید یا باز، قدرت یونی محیط واکنش و در نتیجه سرعت هیدرولیز و تراکم تغییر پیدا کرده و پایداری سل نیز دگرگون می‌شود. به طور مثال با توجه به تحقیقات صورت گرفته در حدود pH=۲، پایداری سل یک بیشینه داشته و با افزایش pH کاهش پیدا کرده و در pH حدود ۵-٦ به کمترین مقدار خود می‌رسد اما پایداری سل سیلیس در pH بالاتر از ۷ دوباره افزایش پیدا می‌کند که این شرایط برای نمونه‌های ۰/۱ و ۱ نرمال همواره در حال تغییر است و هرچه واکنش پیش می‌رود نقش کمتری را در فرآیند ایفا می‌کنند[32]. با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۹۰۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد در نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با نرمالیته ثابت، کاتالیست نقشی در پیشبرد واکنش نداشته و همچنان پیک‌های مربوط به تبلور فازهای سیلیس و آلومینا و تعدادی پیک ضعیف مولایت در نمونه مشاهده می‌گردد. آلومینا انرژی آزاد تشکیل زیادی داشته و بنابراین انرژی زیادی برای شکست اتصالات آن لازم است. مایعات آلومینوسیلیکاتی همگن اتصالات کووالانت قوی دارند و ورود مولکول‌های آلومینا به داخل ساختمان این مایعات، باعث افزایش انرژی آزاد منفی (انرژی تشکیل) می‌گردد. بنابراین وقتی آلومینا و مایع سیلیکاتی به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرند با افزایش دما واکنش نفوذ به داخل لایه تعادلی آلومینوسیلیکات در سطح مشترک پیش می‌رود تا اینکه انرژی های اتصالی سیستم به تعادل برسند. در این مقطع مایع آلومینوسیلیکاتی به علت استحکام بالای آلومینا از مولکول‌های آن اشباع نخواهد شد و واکنش صورت گرفته وابسته به نفوذ بلندبرد خواهد بود. با کاهش pH اسید و افزایش اسیدیته سیستم، سرعت واکنش هیدرولیز و تراکم افزایش یافته و در نتیجه در ابتدای واکنش، هسته زایی با سرعتی بالا شروع به پیشرفت می‌کند که محصول آن به وجود آمدن هسته های بسیار ریز و تقریبا پایدار اولیه است. مسئله‌ای که در مورد نمونه‌های با نرمالیته ۰/۱ و ۱ دیده نشد [4,32] در واقع در این نمونه‌ها در ابتدا هسته‌های اولیه به خوبی تشکیل گردیدند اما به دلیل عدم تنظیم pH، جوانه‌های مذکور از بین رفته و سیلیس و آلومینا به صورت مجزا در سیستم باقی ماندند. مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با نرمالیته ثابت در دمای ۱۳۵۰ نشان داد که مشکل جدایش فازی و عدم تشکیل پیک‌های مولایت قوی در این نمونه ها همچنان وجود دارد. تشکیل پیک‌های ضعیف مولایت نیز حاکی از نفوذ آلومینا و سیلیس در دمای بالای عملیات حرارتی است. درنتیجه نقش نفوذ بسیار پررنگ‌تر از کاتالیست می‌باشد. همان‌طور که در تصاویر ٦ تا ۹ مشاهده است، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های اسیدی و بازی فرآوری شده در محیطی با نرمالیته‌های ثابت ۰/۱ و ۱ تفاوت قابل توجهی با یکدیگر ندارند.

شکل(۱۰)، الگوی پراش اشعه ایکس ذرات مولایت فرآوری شده در محیطی با pH=0 را نشان می‌دهد که به ترتیب در دماهای ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰، ۱۳۵۰ و ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت عملیات حراراتی شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل، ژل اسیدی کلسینه شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار آمورف خود را حفظ کرده است و نمونه نیازمند دمای بالاتری جهت تبلور فازهای سیلیس و آلومینا و نفوذ فازهای مذکور در یکدیگر به منظور جوانه زنی و رشد فاز مولایت می‌باشد. لذا با عبور از دمای ۱۱۰۰درجه سانتی‌گراد و پیش از دمای ۱۲۵۰درجه سانتی گراد به دمای مولایتی شدن رسیده و با

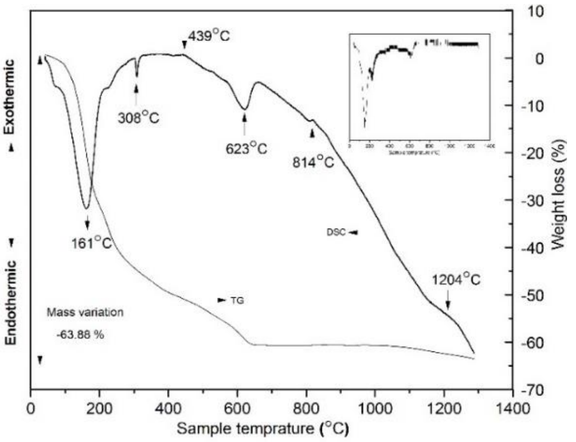
افزایش دمای عملیات حرارتی تا دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد، پیک‌های شارپ مولایت قابل مشاهده است. این در حالی است که همچنان تعدادی پیک مربوط به فاز $\alpha-Al_2O_3$ وجود دارد که در اثر افزایش دما طی تحول $\gamma-Al_2O_3$ تشکیل شده است، وجود دارد. فائق آمدن بر انرژی پیوندی و وادار کردن فاز مذکور به قرارگیری در کنار سیلیس و تشکیل مولایت نیاز به افزایش دما و دادن فرصت کافی می‌باشد که تقریبا با افزایش دمای عملیات حرارتی تا ۱۵۵۰درجه سانتی گراد تحقق یافته است. در نتیجه، تبلور نسبتا کامل مولایت برای نمونه W0 در دمای مذکور به وقوع پیوسته است. مولایت تشکیل شده در نمونه W0 در دمای ۱۲۵۰درجه سانتی‌گراد و ۱۳۵۰درجه سانتی‌گراد، دارای شبکه نیمه پایدار تتراگونال می‌باشد که با افزایش دمای عملیات حرارتی، تحول کامل گشته و مولایت پایدار اورتورومبیک شکل خواهد گرفت. در دماهای ۱۲۵۰، ۱۳۵۰ و ۱۵۵۰درجه سانتی‌گراد شدت پیک‌های کریستوبالیت و آلومینا درحال تغییر بوده و دچار افزایش و یا کاهش شده‌اند. شدت پیک‌هایی که با افزایش دمای عملیات حرارتی کاهش پیدا کرده‌اند و نیز فاز مورد نظری که در ساختار حل شده و تشکیل محلول جامد داده است را می‌توان ناشی از نفوذ مناسب آلومینا و سیلیس به صورت مناسب در یکدیگر دانست. اما پدیدار شدن و افزایش تعدادی از پیک‌های آلومینا و سیلیس در دمای بالاتر از ۱۳۵۰درجه سانتی‌گراد می‌تواند ناشی از جدایش موضعی در نمونه باشد.

احتمال می‌رود که در دمای مذکور، ذرات باقی‌مانده آلومینا و سیلیس که در دماهای پایین به صورت جوانه درآمده‌اند، در این دما به صورت بلوری رشد کنند. با افزایش دمای عملیات حرارتی تا بالای دمای ۱۳۵۰درجه سانتی‌گراد، پیک‌ها پهن‌تر شده که این مسئله می‌تواند حاکی از درشت شدن دانه‌های مولایت و تشکیل آگلومره‌های سخت از طریق تشکیل و رشد در هنگام پخت باشد. شکل(۱۱)، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه مولایت فرآوری شده در محیطی با pH=13 را نشان می‌دهد که به ترتیب در دماهای ۱۱۰۰،۱۲۵۰،۱۳۵۰،۱۵۵۰ ، ۹۰۰درجه‌سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل، ژل بازی کلسینه شده، نشان می‌دهد که در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰درجه سانتی گراد، ساختار آمورف بوده و نمونه در حال تبدیلات فازی به خصوص انتقال‌های فازی آلومینا و تبدیل فازهای نیمه پایدار $\theta-Al_2O_3$ و $\gamma-Al_2O_3$ به فاز پایدار $\alpha-Al_2O_3$ می‌باشد. در حالی‌که در دمای ۱۲۵۰درجه سانتی گراد، تمام پیک‌های قوی $\alpha-Al_2O_3$ به همراه پیک‌های ضعیف و اولیه مولایت، ناشی از شروع تبلور مولایت و دمای مولایتی شدن است. پس از تشکیل جوانه‌های مولایت، بایستی دما و زمان در اختیار سیستم قرار گیرد تا پیک های ضعیف مولایت شروع به رشد کنند. با افزایش دما تا دمای ۱۳۵۰درجه سانتی گراد، فضا جهت رشد ترجیحی فاز مولایت به وجود آمده و جوانه‌های شکل گرفته در دمای پایین‌تر، فرصت رشد پیدا کرده و متبلور شده‌اند. فاز اصلی تشکیل شده در دمای ۱۱۰۰و ۱۲۵۰درجه سانتی‌گراد، آلومینا و سیلیس خواهد بود و برای تبلور کامل مولایت درون سیستم، به دمای بالاتری برای این نمونه نیاز است.

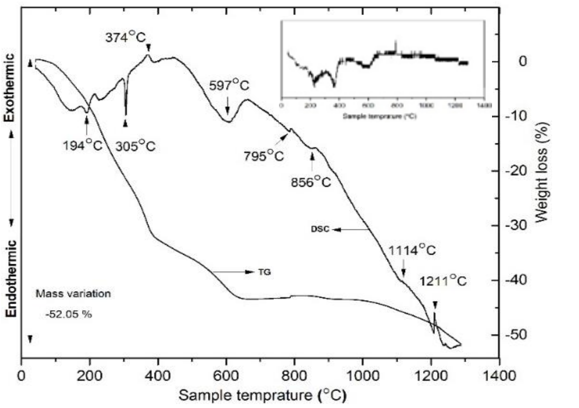
***نتایج DSC-TGA*** به منظور تعیین نوع واکنش‌هایی که با افزایش دما در نمونه‌ها اتفاق می‌افتد آنالیز حرارتی DSC/TG انجام‌شد. بنابراین ذرات فرآوری شده حاوی با استفاده از شرایط نرمالیته ثابت و pH ثابت در محیط اسیدی و یا بازی، توسط آنالیز DSC/TG مورد بررسی قرار گرفتند. شکل های (۱۲ الی ۱۵) به ترتیب مربوط به نمودارهای DSC/TG نمونه‌های NA، NB، W13 و W0 می‌باشد. همچنین مشتق منحنی TG (DTG) در کنار نمودارهای DSC/TG رسم شده است. میزان کاهش وزن کلی برای نمونه های NA، NB، W13 و W0 به ترتیب ۶۳/۸۸، ۵۲/۰۵، ۸۸/۷۹ و ۵۳/۷۲ درصد می‌باشد.



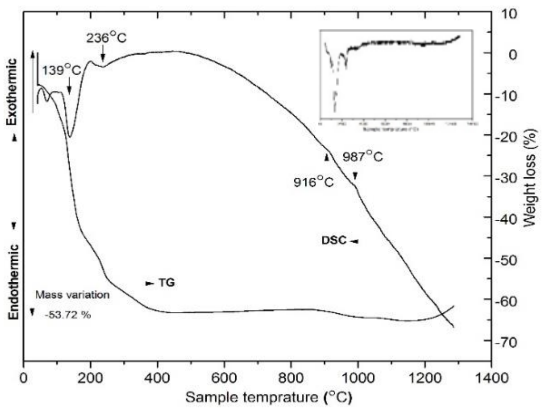

شکل ۱۲ نمودارهای DSC/TG/DTG مربوط به نمونه سنتز شده در محیط بازی با pH=13 (W13).




شکل ۱۳ نمودارهای DSC/TG/DTG مربوط به نمونه سنتز شده در محیط اسیدی یک نرمال (NA)



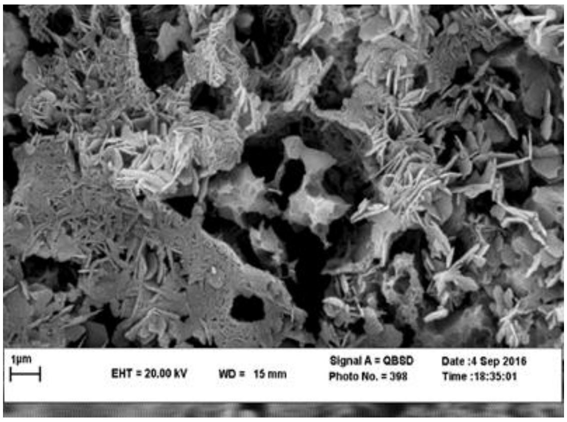

شکل ۱٤ نمودارهای DSC/TG/DTG مربوط به نمونه سنتز شده در محیط بازی یک نرمال (NB).




شکل ۱۵ نمودارهای DSC/TG/DTG مربوط به نمونه سنتز شده در محیط اسیدی با pH=0 ($W_0$)

طبق شکل (۱۲، ۱۳ و ۱٤)، منحنی TG نمونه‌ها شامل ۳ مرحله و مطابق شکل(۱۵) منحنی TG مربوط به نمونه W13 شامل پنج مرحله می‌باشد. نخستین مرحله کاهش وزن برای تمامی نمونه‌ها در محدوده ۱۰۰-۳٤۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که منحنی TG در محدوده دمایی مذکور برای نمونه‌های NA، NB، W13 و W0 به ترتیب کاهش وزن ۲٦٪، ٤۷٪، ٦٦٪ و ٦۱٪ را نشان می‌دهد. این کاهش وزن در منحنی TG و رخ دادن واکنش‌های گرماگیر بر روی منحنی DSC در این محدوده دمایی را می‌توان به عوامل گوناگونی نسبت داد. تبخیر آب جذب شده به وسیله لایه سطحی ذرات، خروج آب ( دی‌هیدراسیون) موجود در ساختار ژل تشکیل شده، خروج الکل و سایر مواد فرار و کاتالیست‌های باقیمانده نظیر آمونیاک و نیترات و تجزیه این کاتالیست ها در حین افزایش دما که به دلیل بسته بودن سیستم در ژل باقیمانده‌اند از جمله عوامل یادشده است. روند از دست دادن آب لایه‌های درونی تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند ادامه داشته باشد. همچنین، تغییرات وزنی هنگام دی‌هیدراسیون می‌تواند در میزان بازدهی مولایت در دماهای بالاتر موثر باشد. برخلاف نمونه‌های NA و NB که برای ثابت نگه داشتن نرمالیته مقدار مشخصی کاتالیست (۳ میلی‌لیتر) به آن‌ها افزوده شد، در نمونه‌های W0 و W13 به قدری کاتالیست اضافه گردید تا pH نمونه‌ها به صفر و سیزده برسد. بنابراین انتظار می‌رود که میزان کاتالیست در نمونه‌های W0 و W13 بیشتر از نمونه‌های NA و NB باشد. میزان وزن کاهش یافته تا دمای حدود ۳۵۰ درجه‌سانتی‌گراد برای نمونه‌های W0 و W13 حدود ۱٤ تا ٤۰ درصد بیشتر از نمونه‌های NA و NB بوده است. دومین مرحله کاهش وزن برای تمامی نمونه‌ها، با سرعت آهسته‌تری پیش رفته و منحنی‌های TG شیب ملایم‌تری دارند. محدوده دمایی این مرحله برای نمونه‌های NA و NB در بازه ۳٤۰ - ٦۱۰ درجه سانتی‌گراد و برای نمونه‌های W13 و W0 در حدود ۳٤۰-٤۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. میزان کاهش وزن در این مرحله برای نمونه‌های NA و NB در حدود ۱۳٪ و ۱۷٪ و برای نمونه‌های W13 و W0 به ترتیب ٤٪ و ۲٪ است. کاهش وزن در این محدوده می‌تواند ناشی از هیدرولیز و اکسیداسیون گروه‌های آلی باقی‌مانده در ژل باشد. پیک‌های گرمازای ضعیف در نزدیکی دمای ۳۸۰ و ٤۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برای نمونه‌های NB، NA و W13 و پیک پهن

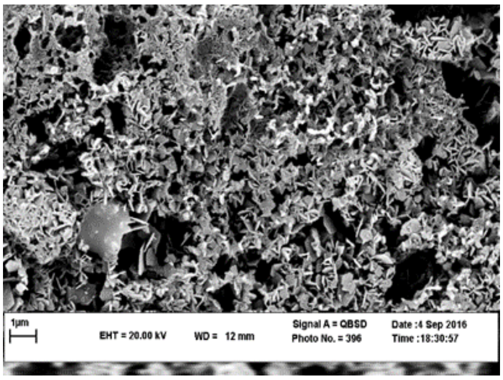
در محدوده دمایی ۴۲۰-۴۴۵ درجه سانتی گراد می‌تواند مربوط به حذف گروه‌های OR واکنش نکرده و اکسیداسیون مواد آلی باشد. البته شیب ملایم کاهش وزن در این محدوده دمایی می‌تواند ناشی از ساختار کانال مانند مولایت باشد که سبب حبس شدن حلال در کانال می‌شود و حبس آن در دماهای بالاتر می‌تواند با ایجاد تخلخل بسته همراه باشد. در سومین مرحله، تغییرات اندکی در وزن ماده به وجود می‌آید به نحوی که می‌توان از این تغییرات چشم پوشی کرد. تغییرات یادشده برای نمونه‌های NA، NB، W13 و W0 به ترتیب در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۴۰۰، ۶۰۰-۱۱۰۰ ، ۴۰۰-۶۰۰ و ۴۰۰-۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به وقوع پیوسته است. این رفتار می‌تواند ناشی از فرآیند آرام سازی (relaxation) ساختاری پیش از فرآیند بلورسازی باشد. به عنوان مثال، برای نمونه‌های W13 و W0 پس از دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، پیک‌هایی عریض همراه با مقداری افزایش وزن در منحنی TG قابل مشاهده است که نشانگر آغاز فرآوری است. به عبارت دیگر تلفات کمتر جرمی در دمای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که تبلور مولایت از طریق آرایش مجدد در فاز آمورف شکل می‌گیرد. پیک گرمازا در محدوده دمایی ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه W0 نشان می‌دهد که واکنشی بین $\eta$-$Al_2O_3$ و فاز آمورف سیلیس قبل از کریستالیزاسیون وجود داشته است. همچنین پیک کوچک گرمازا در حدود دمای ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های W13 و W0 که مربوط به نمونه‌های فرآوری شده در محیطی با pH ثابت می‌باشد به انتقالات فازی از $\eta$-$Al_2O_3$ به $\theta$-$Al_2O_3$ یا تشکیل فازهای اسپینل نسبت داده شده است. احتمال تشکیل فاز اسپینل برای نمونه های NA و NB در محدوده دمایی ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. شکل پیک‌ها و دمای تشکیل فازهای انتقالی به شدت وابسته به همگنی ترکیبات Al-Si در ژل می‌باشد و منطقه غنی از آلومینا از طریق تبدیل فاز اسپینل Al-Si در دمای بالاتر به مولایت اورتورومبیک ایجاد می‌شود. پیک پهن در نمونه W13، در حدود دمای ۱۱۰۰درجه سانتی‌گراد تشکیل فازهای واسطه (انتقالی) و تشکیل باندهای Al-O-Si و کریستالیزاسیون مولایت و نیز احتمال تبدیل $\gamma$-$Al_2O_3$ را به فازهای انتقالی دیگر آلومینا نشان می‌دهد. علت بالاتر بودن دمای کریستالیزاسیون در نمونه‌های W13 و W0 احتمالا برای تشکیل فاز اسپینل می‌باشد که باعث تعویق مولایتی شدن می‌شود. پیک گرمازای تشکیل اسپینل معمولا با پیک مربوط به تشکیل فاز مولایت هم پوشانی دارد. درواقع شکل‌گیری فاز اسپینل و مولایت هم‌زمان بوده و در نمودار DSC با یک پیک گرمازا ظاهر می‌شود که روی هم افتادگی پیک‌های گرمازا در این محدوده دمایی نشان‌دهنده یک واکنش دو مرحله ای است.



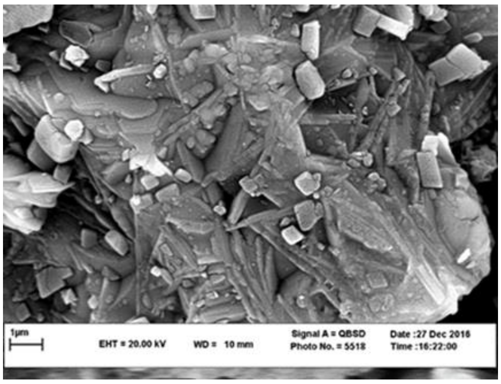

شکل ۱۶ نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک

***نتایج SEM*** تصاویر(۱۶ الی ۲۲) مربوط به بخشی از نتایج و مطالعات آنالیز SEM ذرات فرآوری شده و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف می‌باشد. شکل(۱۶) نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک ، شکل (۱۷) نمونه سنتز شده در دمای ۱۳۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک و شکل (۱۸)، نمونه سنتز شده در دمای ۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه نتایج به دست آمده از آنالیز XRD نمونه‌های تهیه شده در حضور اسید و باز در شرایط نرمالیته ثابت مشابه بود، صرفا ریزساختار نمونه‌های بازی مورد بررسی قرار گرفت. از مقایسه تصاویر یادشده و الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های مربوطه می‌توان به این نتیجه رسید که مورفولوژی صفحه‌ای موجود در نمونه‌های تهیه شده در pH بازی با نرمالیته ثابت، مربوط به ذرات آلومینا می‌باشد که رشد این صفحات با

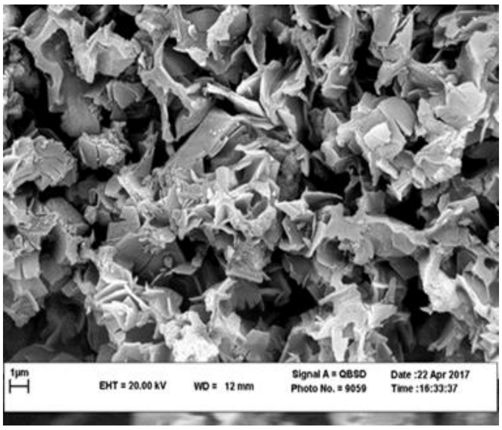
افزایش دما کاملا مشهود است. تصاویر(۱۹ و۲۰) تصاویر SEM نمونه‌های فرآوری شده در دمای ۱۲۵۰ و ۱۵۵۰ درجه-سانتی‌گراد در محیط اسیدی با pH=0 است. تصاویر ۲۱ و ۲۲ نیز مربوط به نمونه‌های فرآوری شده در دمای ۱۳۵۰ و ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد در محیط بازی با pH=13 می‌باشد.



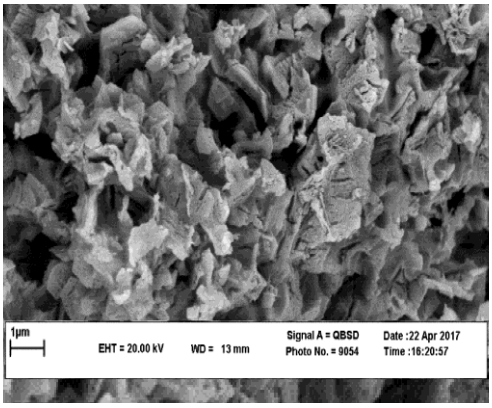

شکل ۱۷ نمونه سنتز شده در دمای ۱۳۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با نرمالیته یک.



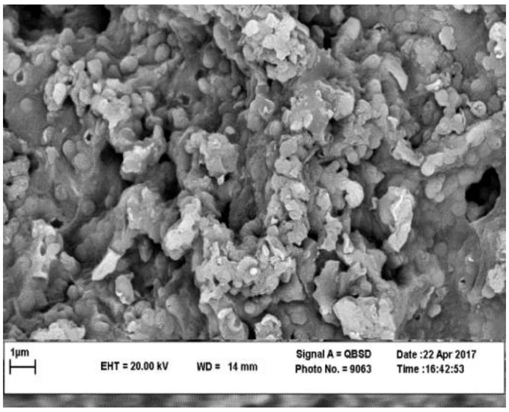

شکل ۱۸ نمونه سنتز شده در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد در محیط بازی با نرمالیته یک.



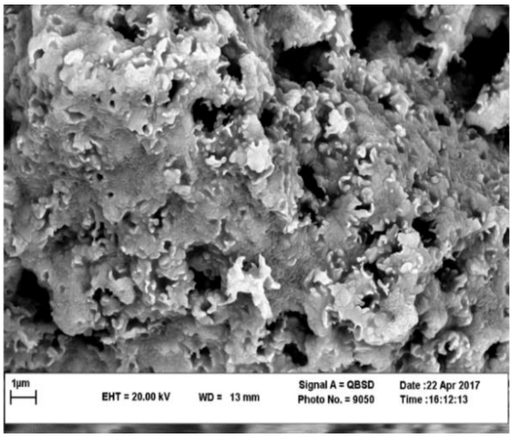

شکل۱۹ نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط اسیدی با pH=0 (W0)




شکل۲۰ نمونه سنتز شده در دمای ۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط اسیدی با pH=0 (W0).




شکل۲۱ نمونه سنتز شده در دمای ۱۳۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط اسیدی با pH=13 (W13).




شکل ۲۲ نمونه سنتز شده در دمای ۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد در محیط بازی با pH=13 (W13)

همان‌گونه که در تصاویر قابل مشاهده است، نمونه‌های تهیه شده در pH اسیدی مورفولوژی مولایت صفحه‌ای دارند درحالی‌که فرآوری در محیط بازی منجر به تشکیل ذرات مولایت با مورفولوژی کروی می‌گردد. ذرات مولایت سنتز شده در محیط بازی، توزیع نسبتا یکنواختی داشته و دارای ساختار فشرده می‌باشد. با افزایش دما فشردگی مذکور افزایش پیدا کرده و ذرات کوچک‌تر و یکنواخت‌تر می‌شوند. کوچک‌شدن و یکنواخت‌شدن ذرات گواهی بر بلوری شدن هرچه بیشتر فاز مولایت درون ساختار می‌باشد. همچنین اتصال ذرات به یکدیگر می‌تواند به مکانیزم های نفوذی تشکیل ذرات در فرآیند سل ژل و در حین عملیات حرارتی پس از آن مرتبط شود. با توجه به نتایج XRD و تصاویر SEM نمونه فرآوری شده در محیط اسیدی با pH ثابت علاوه بر وجود ذرات مولایت با مورفولوژی صفحه‌ای، بلورهای کوچک آلومینا نیز در ساختار مشاهده می‌شود که به صورت جوانه‌زنی هتروژن عمل کرده و باعث رشد بلورهای آلومینا می‌شود. Kleebe و همکارانش، سرامیک مولایتی تهیه شده به روش سل ژل را بدون اعمال فشار در دماهای ۱۶۰۰ تا ۱۷۰۰ درجه‌سانتی‌گراد به مدت ٤ ساعت عملیات حرارتی کرد. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که فاز شیشه در محل تقاطع دانه ها و در طول اتصالات دو دانه وجود دارد که با افزایش دمای پخت، میزان آلومینا در دانه‌های مولایت و شیشه به اثبات رسیده است. این پدیده به علت انتقال فاز سیلیس از داخل ساختمان مولایت به داخل شیشه و حل مقدار کمی مولایت داخل شیشه بود که در این حالت ترکیب مولایت بدون تغییر بوده اما میزان آلومینا در فاز شیشه افزایش یافته است[43,44]. در نمونه فرآوری شده در محیط اسیدی با pH ثابت، هنگامی که ساختار ژل به هنگام سرد شدن از ذرات آلومینا اشباع می‌شود بلورهای آلومینا رسوب کرده و به صورت آزاد جدا می‌شوند[45-51].

## نتیجه گیری

در این پژوهش ذرات مولایت با استفاده از منابع آلومینا و سیلیس به روش سل ژل فرآوری شد. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نشان داد که مقدار اسید در نرمالیته۰/۱ و ۱ تاثیری بر روی الگوی به دست آمده از پراش اشعه ایکس ندارد. در مورد نمونه‌های فرآوری شده در محیط بازی تفاوت‌هایی دیده می‌شود اما نتیجه نهایی مطلوب نبود. این امر ناشی از عدم تنظیم pH در سیستم بوده و هرچه دما افزایش پیدا کند، در این نمونه‌ها اثر کاتالیست کمرنگ‌تر شده و صرفا نفوذ، نقش اصلی را ایفا می‌کند. با ثابت نگه داشتن pH در مقادیر صفر و سیزده شرایط تغییر کرده و با افزایش دمای عملیات حرارتی، نمونه‌ها از حالت آمورف به بلوری تبدیل شدند. همچنین جوانه‌هایی که در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده بودند، رشد کرده و در دمای ۱۲۵۰ و ۱۳۵۰ الگوی تقریبا خالصی از مولایت به دست می-آید. شکل پیک‌ها و دمای تشکیل فازهای انتقالی در نمودارهای DSC/TG به شدت وابسته به همگنی ترکیبات Al-Si در ژل می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM، نمونه‌های تهیه شده در pH اسیدی، مورفولوژی مولایت صفحه‌ای دارند درحالی‌که فرآوری در محیط بازی منجر به تشکیل ذرات مولایت با مورفولوژی کروی گردید. همچنین با توجه به نتایج XRD و تصاویر SEM نمونه فرآوری شده در محیط اسیدی با pH ثابت، علاوه بر وجود ذرات مولایت با مورفولوژی صفحه‌ای، بلورهای کوچک آلومینا نیز در ساختار مشاهده شد. بلورهای کوچک یادشده به صورت جوانه زنی هتروژن عمل کرده و منجر به رشد بلورهای آلومینا شد. مورفولوژی صفحه‌ای در نمونه‌های تهیه شده در pH بازی با نرمالیته ثابت نیز متعلق به ذرات آلومینا بود. به صورت کلی، در بین نمونه‌های اسیدی و بازی با pH ثابت نیز، نمونه‌های اسیدی عملکرد بهتری را از خود نشان دادند.

## مراجع


1. T.-y. Chen, P. Somasundaran, "Preparation of novel core-shell nanocomposite particles by controlled polymer bridging", *J. Am. Ceram*. Soc, Vol. 81, pp.140-144, (1998).

2. X.Y. Kong, Z.L. Wang, J. Wu, "Rectangular Single- Crystal Mullite Microtubes, Advanced Materials", Vol.15,

pp. 1445-1449, (2003).

3. D.X. Li, W.J. Thomson, "Tetragonal to orthorhombic transformation during mullite formation, *Journal of materials research*", Vol.6, pp. 819-824, (1991).
4. H. Schneider, K. Okada, "Mullite and mullite ceramics", John Wiley & Sons, (1994).
5. P. Dokko, J.A. Pask, K. Mazdiyasni, "High- Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 60, pp. 150-155, (1977).
6. C.B. Carter, M.G. Norton, "Ceramic materials: science and engineering", Springer Science & Business Media, (2007).
7. F. Griggio, E. Bernardo, P. Colombo, G. Messing, "Kinetic studies of mullite synthesis from alumina nanoparticles and a preceramic polymer", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, 2529-2533, (2008).
8. B. Kanka, H. Schneider, "Aluminosilicate fiber/mullite matrix composites with favorable high-temperature properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 619-623, (2000).
9. K. Moritz, R. Herbig, T. Damjanović, C. Argirusis, G. Borchardt, "Development of mullite and mullite/$Al_2O_3$ precursor sols for electrophoretic deposition of oxidation protection coatings", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 350, pp.1321, (2009).
10. N.H. Golshan, B.E. Yekta, V. Marghussian, "Crystallization and optical properties of a transparent mullite ass ceramic, " *Optical Materials*, Vol. 34, pp. 596-599, (2012).
11. I.A. Aksay, D.M. Dabbs, M. Sarikaya, "Mullite for structural, electronic, and optical applications", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 2343-2358, (1991).
12. Y. Zhang, Y. Ding, J. Gao, J. Yang, "Mullite fibres prepared by sol–gel method using polyvinyl butyral", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, pp. 1101-1107, (2009).
13. J. Leivo, V. Meretoja, M. Vippola, E. Levänen, P. Vallittu, T.A. Mäntylä, "Sol–gel derived aluminosilicate coatings on alumina as substrate for osteoblasts", Acta biomaterialia, Vol. 2, pp. 659-668, (2006).
14. J.A. Haynes, M.J. Lance, K.M. Cooley, M.K. Ferber, R.A. Lowden, D.P. Stinton, "CVD Mullite Coatings in High- Temperature, High- Pressure Air–$H_2O$", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, pp. 657-659, (2000).
15. L.S. Cividanes, T.M. Campos, L.A. Rodrigues, D.D. Brunelli, G.P. Thim, "Review of mullite synthesis routes by sol–gel method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 55, pp. 111-125, (2010).
16. K. Okada, N. ŌTsuka, J. Ossaka, "Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin- Mullite Thermal Sequence", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 69, pp. 251-253, (1986).
17. O. Burgos- Montes, R. Moreno, M.T. Colomer, J.C. Farinas, "Synthesis of mullite powders through a suspension combustion process", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, pp. 484-489, (2006).
18. I. Buljan, C. Kosanović, D. Kralj, "A novel synthesis of nano-sized mullite from aluminosilicate precursors", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 509, pp. 8256-8261, (2011).

19. J. Leivo, M. Lindén, J.M. Rosenholm, M. Ritola, C.V. Teixeira, E. Levänen, T.A. Mäntylä, "Evolution of aluminosilicate structure and mullite crystallization from homogeneous nanoparticulate sol–gel precursor with organic additives", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp.1749-1762, (2008).
20. I. Low, R. McPherson, "The origins of mullite formation", *Journal of materials science*, Vol. 24, pp.926-936, (1989).
21. D.W. Hoffman, R. Roy, S. Komarneni, "Diphasic Xerogels, A New Class of Materials: Phases in the System $Al_2O_3$- $SiO_2$", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 67, pp. 468-471, (1984).
22. F. Mizukami, K. Maeda, M. Toba, T. Sano, S.-i. Niwa, M. Miyazaki, K. Kojima, "Effect of organic ligands used in sol-gel process on the formation of mullite", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 8, pp. 101-106, (1997).
23. T.C. de Oliveira, C.A. Ribeiro, D.D. Brunelli, L.A. Rodrigues, G.P. Thim, "The kinetic of mullite crystallization: Effect of water content", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 356, 2980-2985, (2010).
24. W.G. Fahrenholtz, S.L. Hietala, P. Newcomer, N.R. Dando, D.M. Smith, C.J. Brinker, "Effect of physical structure on the phase development of aluminosilicate gels", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 2393-2397, (1991).
25. J.-E. Lee, J.-W. Kim, Y.-G. Jung, C.-Y. Jo, U. Paik, "Effects of precursor pH and sintering temperature on synthesizing and morphology of sol–gel processed mullite", *Ceramics international*, Vol. 28, 935-940, (2002).
26. J.C. Huling, G.L. Messing, "Epitactic nucleation of spinel in aluminosilicate gels and its effect on mullite crystallization", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 2374-2381, (1991).
27. E. Tkalcec, H. Ivankovic, R. Nass, H. Schmidt, "Crystallization kinetics of mullite formation in diphasic gels containing different alumina components", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 1465-1475, (2003).
28. A.K. Chakravorty, "Effect of pH on 980 C spinel phase-mullite formation of $Al_2O_3$-$SiO_2$ gels", *Journal of materials science*, Vol. 29, pp. 1558-1568, (1994).
29. D. Cassidy, J. Woolfrey, J. Bartlett, B. Ben-Nissan, "The effect of precursor chemistry on the crystallization and densification of sol-gel derived mullite gels and powders", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 10, pp. 19-30, (1997).
30. G. Anilkumar, U. Hareesh, A. Damodaran, K. Warrier, "Effect of seeds on the formation of sol-gel mullite", *Ceramics international*, Vol. 23, pp. 537-543, (1997).
31. M. Bartsch, B. Saruhan, M. Schmücker, H. Schneider, "Novel Low- Temperature Processing Route of Dense Mullite Ceramics by Reaction Sintering of Amorphous $SiO_2$- Coated $\gamma$- $Al_2O_3$ Particle Nanocomposites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, pp. 1388-1392, (1999).
32. H. Schneider, S. Komarneni, "Mullite", John Wiley & Sons, pp. 71-140, (2006).
33. H. Schneider, D. Voll, B. Saruhan, J. Sanz, G. Schrader, C. Rüscher, A. Mosset, "Synthesis and structural characterization of non-crystalline mullite precursors", *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 178, pp. 262-

271, (1994).

34. H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano, K. Katayama, Crack-free, "Thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 19, pp. 205-209, (2000).
35. K. Kajihara, T. Yao, "Macroporous morphology of the titania films prepared by a sol-gel dip-coating method from the system containing poly (ethylene glycol). III. Effect of chemical additives", *Journal of sol-gel science and technology*, Vol. 16, pp. 257-266, (1999).
36. K. Kajihara, K. Nakanishi, "Macroporous morphology of titania films prepared by sol-gel dip-coating method from a system containing poly (ethylene glycol) and poly (vinylpyrrolidone) ", *Journal of Materials Research*, Vol. 16, pp. 58-66, (2001).
37. M. Yoshida, P.N. Prasad, "Sol− gel-processed $SiO_2$/$TiO_2$/poly (vinylpyrrolidone) composite materials for optical waveguides", Chemistry of materials, Vol.8, pp. 235-241, (1996).
38. J. Wu, H. Lin, J.-B. Li, X.-B. Zhan, J.-F. Li, "Fabrication and characterization of electrospun mullite nanofibers", *Materials Letters*, Vol. 63, 2309-2312, (2009).
39. K. MacKenzie, R. Meinhold, J. Patterson, H. Schneider, M. Schmücker, D. Voll, "Structural evolution in gel-derived mullite precursors", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 16, 1299-1308, (1996).
40. M.M. Pereira, L.L. Hench, "Mechanisms of hydroxyapatite formation on porous gel-silica substrates", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.7, pp. 59-68, (1996).
41. T.J. Webster, C. Ergun, R.H. Doremus, R.W. Siegel, R. Bizios, "Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics", *Biomaterials*, Vol. 21, pp. 1803-1810, (2000).
42. J. Cihlář, "Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) ", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 70, pp. 239-251, (1993).
43. H.-J. Kleebe, G. Hilz, G. Ziegler, "Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy characterization of glass phase in sol-gel-derived mullite", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, pp. 2592-2600, (1996).
44. D. Suttor, H.-J. Kleebe, G. Ziegler, "Formation of mullite from filled siloxanes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, pp. 2541-2548, (1997).
45. F. Kermani, S.M. Beidokhti, F. Baino, Z. Gholamzadeh-Virany, M. Mozafari, S. Kargozar, "Strontium-and cobalt-doped multicomponent mesoporous bioactive glasses (MBGS) for potential use in bone tissue engineering applications", *Materials*, Vol. 13, pp. 1-20, (2020).
46. S. Shorvazi, F. Kermani, S. Mollazadeh, A. Kiani-Rashid, S. Kargozar, A. Youssefi, "Coating Ti6Al4V substrate with the triple-layer glass-ceramic compositions using sol–gel method; the critical effect of the composition of the layers on the mechanical and in vitro biological performance", *J. Sol. Gel Sci. Technol.*, Vol. 94, pp.743-753, (2020).

47. F. Kermani, S. Kargozar, Z. Tayarani-Najaran, A. Yousefi, S.M. Beidokhti, M. H. Moayed, "Synthesis of nano HA/βTCP mesoporous particles using a simple modification in granulation method", *Mater. Sci. Eng*. C, Vol. 96, pp. 859-871, (2019).

48. F. Kermani, A. Gharavian, S. Mollazadeh, S. Kargozar, A. Youssefi, J. Vahdati Khaki, "Silicon-doped calcium phosphates; the critical effect of synthesis routes on the biological performance", *Materials Science & Engineering C*, Vol. 111, pp.110828, (2018).

49. F. Kermani, S. Mollazadeh, S. Kargozar, J. Vahdati Khakhi, "Solution combustion synthesis (SCS) of theranostic ions doped biphasic calcium phosphates; kinetic of ions release in simulated body fluid (SBF) and reactive oxygen species (ROS) generation", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 118, pp. 111533, (2021).

50. Faezeh Darvishian Haghighi, Sahar Mollazadeh Beidokhti, Zahra Tayarani Najaran, Samaneh Sahebian Saghi, "Highly improved biological and mechanical features of bioglass-ceramic/ gelatin composite scaffolds using a novel silica coverage", *Ceramics International*, Vol. 47, pp. 14048-14061, (2021).

۵۱. مائده نوری ها، سارا شوروزی، سحر ملازاده بیدختی، علیرضا کیانی رشید،"بررسی روند تبلور ترکیبات آلومیناسیلیکاتی در سیستم $SiO_2$-$Al_2O_3$ "، نشریه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد (۱۳۹۸).

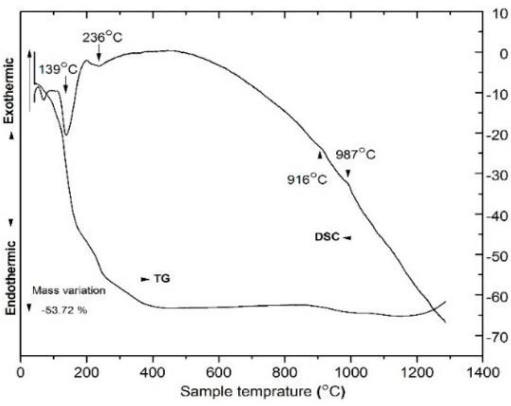



**Fig 2. DSC-TG results of the synthesized sample s at pH=0 (w0).**

The SEM analysis was performed to characterize the microstructure of the samples synthesized in the presence of different acid or base catalysts. Based on the SEM results, the samples synthesized in acid conditions with constant pH have plate shape morphology while synthesizing the particles in base pH resulted in the formation of spherical morphology. SEM images of the w0 particles were depicted in Fig 3 and 4.

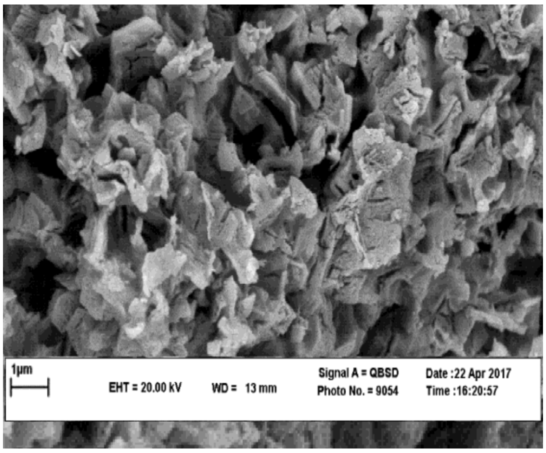



**Fig 3. SEM images of the synthesized samples at pH=0 (w0) heat-treated at 1250℃.**

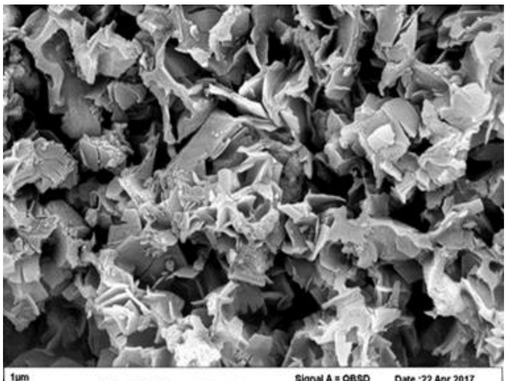



**Fig 4. SEM images of the synthesized samples at pH=0 (w0) heat-treated at 1550℃.**

## 4. Conclusion

XRD analysis showed that mullite is crystallized in all samples with acidic or basic catalyst. Furthermore, the mullite phase created at 900 and 1100℃ were grown up with increasing heat treatment temperature to 1250 and 1350℃. The DSC-TG results also showed that the temperature of the formation of the transformation phases was completely dependent on the homogeneity of the Al-Si compositions during the sol-gel synthesizing process. Based on the SEM results, the samples synthesized in acid conditions with constant pH have plate shape morphology while synthesizing the particles in base pH resulted in the formation of spherical morphology. In addition, some small alumina phases were found in the samples synthesized in acid pH, which were created during heterogeneous nucleation. In conclusion, comparing the results showed that the samples synthesized in constant acid conditions have better chemical and physical properties.

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.32, No.2, 2021.*

# The Effect of Type and Amount of Acid and Base Catalysts on the Crystallization and Morphology of Mullite Particles Synthesized by the Sol-Gel Method

Seyed Morteza Hosseini[1] Faezeh Darvishian Haghighi[2]

Sahar Mollazadeh Beidokhti[3*], Alireza Kiani Rashid[4]

## 1. Introduction

High temperature (synthesizing) routes are the most common methods for synthesizing the mullite phase containing ceramics. However, it is possible to synthesize mullite containing compounds at lower temperature via the sol-gel method. Synthesizing the mullite ceramics via the sol-gel route is dependent on some factors such as homogeneity, pH of the precursors, type and amount of the catalysts, hydrolysis and condensation rate, time of aging and drying, and heat treatment cycles. Among the mentioned factors, changing the pH during the sol-gel process could change the chemical and physical properties of the final product. Utilizing different amount of acid and base catalysts is the easiest way to investigate the change of the pH variations during the sol-gel process. The effect of the change of the pH during the synthesis process on the chemical and physical properties of the final ceramics has not been studied yet. Therefore, the current study aims to investigate the effect of the type and amount of acid and base catalysts on the microstructural properties of mullite phase particles prepared by the sol-gel method.

## 2. Materials and Methods

The mullite particles were synthesized via the sol-gel route. Nona-hydrated aluminum nitrate (ANN), Tetraethyl orthosilicate (TEOS), ethanol, and water were used as starting materials. After the precise preparation method, obtained gels were dried in an inert atmosphere and heated with specific heat treatment cycles at 900, 1100, 1250, 1350, and 1550 ℃. Differential Scanning Calorimetry and thermogravimetric analyses (DSC-TG) were used to identify the proper crystallization temperature and weight loss of the particles. To investigate the phase crystallization and the morphology of the created phases, X-ray diffraction pattern (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses were utilized, respectively. All sample codes were introduced in Table2.

**Table 2. Sample Codes**

| Sample code | Synthesis Condition |
|---|---|
| NA | Synthesized sample in acidic condition |
| NB | Synthesized sample in the base condition |
| W0 | Synthesized sample at pH=0 |
| W13 | Synthesized sample at pH=13 |

## 3. Results and Discussion

The XRD analysis was performed to study the effect of the selected acid or base catalyst during the sol-gel process of the particles and heat treatment temperatures on the crystallization trend of the synthesized samples.

The XRD results of the W0 samples heat-treated at 900, 1100, 1250, 1350, and 1550 ℃ were depicted in Fig 1. According to Fig 1, the samples heat-treated at 900 and 1100℃ had amorphous nature. Thermal treatment of the samples at 1250, 1350, and 1550 ℃ led to the crystallization of the samples. Therefore, the crystallization of the mullite phase created some sharp peaks in the XRD graphs of the samples.

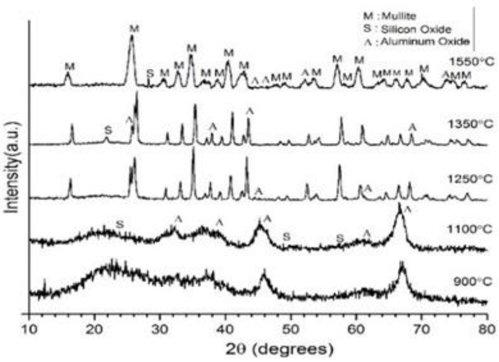



**Fig 1. XRD results of the synthesized samples at pH=0 (w0) heat-treated at 900, 1100, 1250, 1350, and 1550 ℃.**

Fig 2 shows the thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetry (DTA/TG) results of the W0 as-synthesized particles. The whole weight loss of the w0 sample during the test was approximately 61%. The first endothermic peak at the range of 150-220 ℃ could be attributed to some endothermic events such as water and ethanol evaporation, dehydration, and removal of catalysts and nitrate groups. The mentioned event caused approximately 58% drop in weight. The second weight loss which is 2% was attributed to the hydrolysis process and oxidation of the remained organic OR groups.

[1]M.Sc. Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

[2] M.Sc. Department of Material Engineering, Faculty of engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[3]*Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Material Engineering, Faculty of engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. Email: Mollazadeh.b@um.ac.ir.

[4] Professor, Department of Material Engineering, Faculty of engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

and also segregation of alloying elements into the inter-dendritic region.

Stress-strain curves of the samples extracted in welding and building directions are shown in Fig. 3. It is observed that yield and tensile strengths in the welding direction are respectively 6.7 and 8.6% higher than the building direction. With increasing the test temperature to 700 °C, the yield and tensile strengths decreased to 275 and 521 MPa, separately.

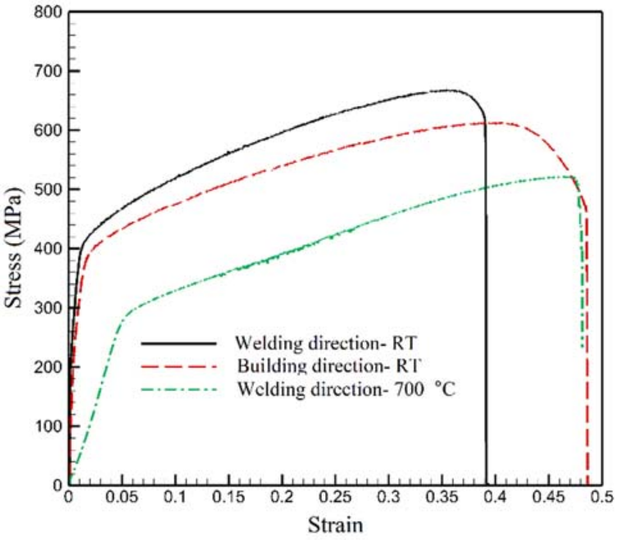



**Fig. 3 Stress-strain curves of the samples extracted from welding and building directions at room temperature (RT) and 700 °C.**

The S-N curves of the alloy tested in the welding and building directions are illustrated in Fig. 4. In the selected range of stress amplitude, both directions showed similar fatigue properties at high stresses. However, the number of cycles to failure was higher for the welding direction than the building direction at low stress amplitudes. Fractography of samples confirmed that all fatigue cracks initiated from the samples' surface.

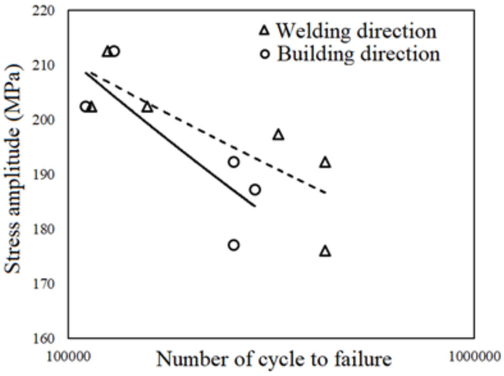



**Fig. 4 Stress-strain curves of the samples tested in both welding and building directions**

## 4. Conclusion

The microstructure of the Inconel 625 alloy wall manufactured by WAAM method contained Ni-based solid solution dendrites along with Laves, delta and NbC inter-dendritic phases. Mechanical properties of the manufactured wall were slightly different in the welding and building directions. Moreover, high-cycle fatigue strength of the alloy in the welding direction was better than the building direction, especially at low stress amplitudes. Fractography of the samples illustrated that all fatigue cracks initiated from the surface. This confirmed the high quality of the walls manufactured by this method.

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.32, No.2, 2021.*

# Fatigue Properties of Inconel 625 Alloy Parts Manufactured by Wire Arc Additive Manufacturing Method

Gh. Pirouzmanesh[1] M. Sharifitabar[2]
M. Shafiee Afarani[3]

## 1. Introduction

Additive manufacturing, also known as 3D printing, is a new computer-controlled method used for the fabrication of the metallic, polymeric and ceramic parts. In this process, the desired part is manufactured by layer-upon-layer depositing of material. In order to make metallic parts, various heat sources such as laser, electron beam, and electric arc are used to melt materials in the powder and wire forms.

In recent years, gas metal arc welding (GMAW) is used as a 3D printing process due to its high deposition rate, and protection of weld metal by an inert gas. This process is known as wire-arc additive manufacturing (WAAM) method. Amongst different alloys, Inconel 625 is a Ni-based alloy used for high-temperature applications in the aerospace and military industries. Previously, the effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the Inconel 625 alloy walls manufactured by WAAM process was evaluated. Continuing that research, this study deals with the fatigue and high-temperature tensile properties of the Inconel 625 alloy.

## 2. Materials and methods

The Ni-Cr-Mo3 welding wire (ESAB) with 0.8 mm in diameter was used for fabrication of Inconel 625 alloy walls on the surface of 304L stainless steel substrate. Deposition of the melt was conducted using a MIG welding apparatus. The welding current of 100A, welding speed of 28 cm/min, and wire feeding rate of 9.5 m/min were selected as the main process parameters. Three different walls with 80 mm in height, 7 mm in thickness, and 400 mm in length were fabricated by 32 overlay welding passes. Then, structure, microstructure, mechanical properties and fatigue strength of the walls were evaluated in both welding and building directions.

## 3. Results and discussion

Fig. 1(a) and (b) show SEM macrographs of the two first layers deposited on the substrate, and microstructure of the interface between the first layer and the substrate, respectively. The deposited metal is free from weld defects such as cracks and porosity. Higher magnification micrographs of the wall in Figs. 1(c) and 1(d) show the formation of dendritic microstructure along with some inter-dendritic phases. It was illustrated that the dendrites are Ni-based solid-solution phase, while segregation of alloying elements during solidification led to the establishment of delta, Laves and NbC phases in between the dendrites.

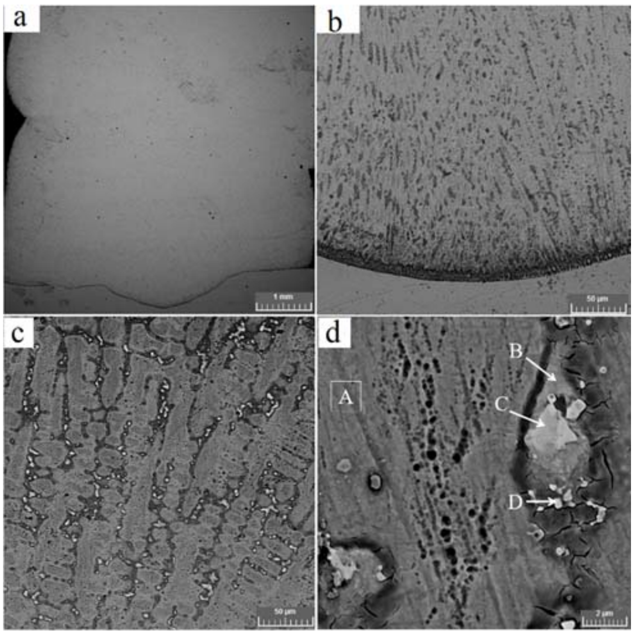



**Fig. 1 SEM micrographs showing (a): the two first layers and the substrate, (b): micrograph of the interface between the first layer and the substrate, (c) and (d): Higher magnification micrographs of the wall showing dendritic microstructure and inter dendritic phases**

Variation of hardness of the wall in both welding and building directions is shown in Fig. 2.

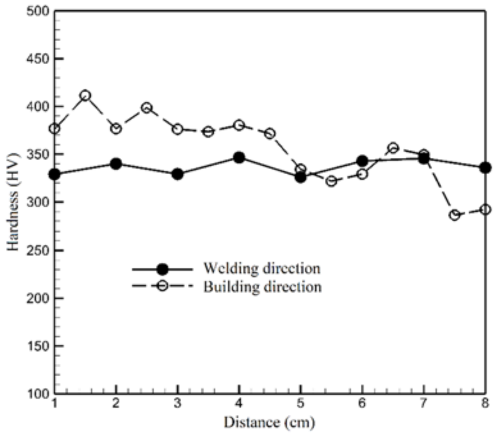



**Fig. 2 variations of hardness of the wall in both welding and building directions**

The hardness is almost uniform along the welding direction due to the development of the uniform microstructure. In contrast, the hardness decreased with increasing the wall height due to increase in the grain size,

[1] M.Sc., Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
[2] Corresponding Author: Associate Professor, Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran. Email: msharifitabar@eng.usb.ac.ir
[3] Professor, Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

$$\boldsymbol{\sigma} = (\mathbf{77.642} + \mathbf{419.11}\boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{504.2}\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{2}})(\mathbf{1} + \mathbf{0.085}\mathbf{ln}\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{*})\,\mathbf{exp}[-(\mathbf{0.0047} + \mathbf{0.000031}\mathbf{ln}\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{*})\boldsymbol{T}^{*}]$$

The comparison between the measured and predicted results by the modified Johnson-Cook model at various conditions for micro alloy steel is shown in Fig. 2.

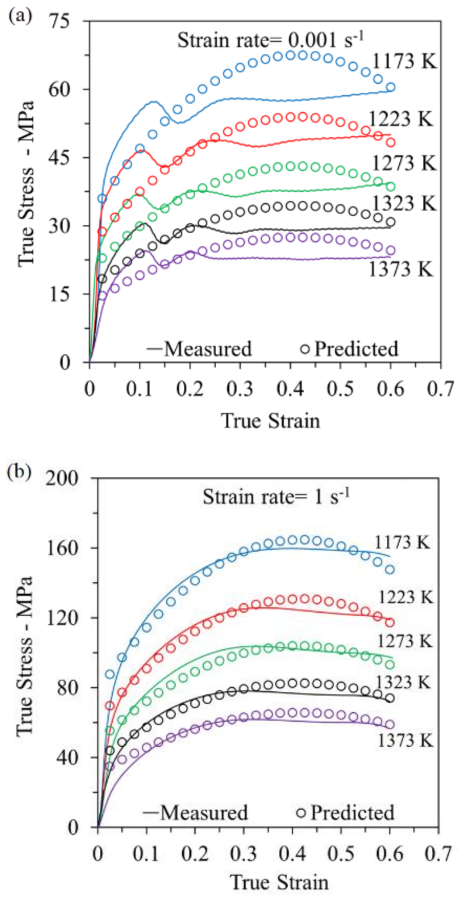



**Fig. 2. comparison between the measured and predicted results by the modified Johnson-Cook model**

This figure showed that the hot compressive behaviors of studied steel significantly depend on the dynamic recrystallization as a key softening mechanism. This mechanism results in a complex flow behavior in the form of multi-peak and single peak curves under different deformation conditions. it can be seen that the modified Johnson-Cook model could correctly predict the flow behavior of steel. So, there is a suitable correlation between the experimental and predicted data. At the strain rate of 1 $s^{-1}$, the modified model has completely accurate predictions under different deformation temperatures. However, at other strain rates due to severe changes of flow stresses as single peak and multi peaks curves, the modified model cannot comprehensively indicate the softening behaviors of micro alloy steel.

## 4- Conclusion

The investigating of the hot deformation behavior of the micro alloy steel under hot working conditions indicated that the dynamic recrystallization phenomenon was the main deformation mechanism at the entire forming conditions that depicts its effects on the stress-strain curves as multi and single peak flows. In addition, the developed Johnson-Cook model was capable of predicting the flow behavior of studied steel, especially at the highest strain rate.

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.32, No.2, 2021.*

# Predication of Hot Flow Behavior of Micro-Alloy Steel Using Modified Johnson-Cook Model

Hamid Ahmadi[1] Hamid Reza Rezaei Ashtiani[2]*
Mohamad Heidari[3]

## 1 Introduction

Micro alloy steel is one of the medium carbon steels, which are commonly used as seamless tubes in the gas and oil industry. Generally, the seamless steel tubes are manufactured by hot forming processes such as hot extrusion and hot rolling. During the production process, microstructural changes and phases transformations occur which affect the mechanical properties and corrosion resistance of steel tubes. Therefore, understanding of hot working behavior of these steels could be helpful to fabricate components with desired mechanical and metallurgical properties. The thermomechanical processes of materials exhibit complicated behaviors at deformation variables that produce high-quality parts with desire mechanical and microstructural characteristics.

Most of the researchers have extensively used mathematical and empirical models to predict the hot deformation behavior of materials under complex loading. Therefore, different models are proposed to exhibit high accuracy of hot flow behaviors. These models are used as computer codes to simulate hot forming processes under different strain rates and temperatures. Constitutive models are generally divided into different categories including empirical, phenomenological, physical, and numerical models to predict different behavior of metals and alloys. A large number of researchers, based on the experimental results, have developed the Johnson-Cook model to predict the hot deformation behavior of materials. The effects of deformation temperature, strain, and strain rate were considered in the different terms of the model. However, due to the significant effects of dynamic deformation mechanisms like dynamic recovery and dynamic recrystallization on the hot flow behavior, the modifications are considered in order to increase the prediction accuracy of the Johnson-Cook model. The modified Johnson-Cook models can indicate accurately the hardening and softening behavior of materials at flow stress curves under different complex conditions.

The main aim of this work is to characterize the high-temperature deformation behavior of micro alloy steel through isothermal compression tests under different deformation temperatures and strain rates. Hot flow stress and microstructural behavior of the deformed micro alloy are investigated. A modified Johnson-Cook model for the description of the hot deformation behavior of this steel is developed, as well.

## 2- Experimental

The cylindrical specimens with standard dimensions Ø10 × 15 mm were machined and hot compressive test was carried out to exhibit hot flow behavior under temperatures ranging from 1173 K to 1373 K and strain rates from 0.001 $s^{-1}$ to 1 $s^{-1}$, with a true strain of 0.6. After the compression test was completed, each specimen was immediately quenched to maintain the microstructure changes under different conditions. Finally, deformed specimens are sectioned, finished, polished, and etched to illustrate microstructure changes.

## 3- Results and Discussion

The microstructural analysis of the deformed specimens of the micro alloy steel is illustrated in Fig. 1. It can be seen that the equiaxed compressed grains are formed under different deformation conditions describing the dynamic recrystallization mechanism that occurred during the hot compression tests, compared with initial morphology. Therefore, dynamic recrystallization plays an important role in the hot flow behavior of micro alloy steel.

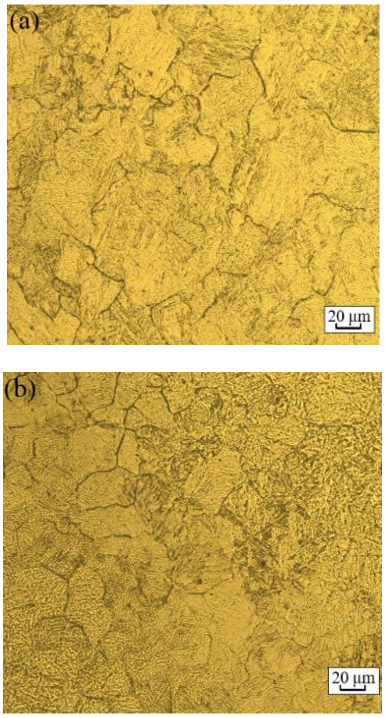



**Fig. 1. Optical micrograph of deformed specimens.**

The modified Johnson-Cook model was purposed to indicate the predominant hardening and softening behaviors and the effects of deformation parameters on the flow stresses of the micro-alloy steel, considering the effects of strain, strain rate, and deformation temperature. Finally, the developed Johnson-Cook model is obtained as:

---

[1] PhD Student, Department of Mechanical Engineering, Aligudarz Branch, Islamic Azad University, Aligudarz, Iran.

[2] Corresponding Author, Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Arak University of Technology, Arak, Iran.
E-mail address: hr_rezaei@arakut.ac.ir

[3] Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Aligudarz Branch, Islamic Azad University, Aligudarz, Iran.

increases. At the end of the fifteenth working cycle, the amount of longitudinal displacement reaches to 11mm.

***3-2 The aging effect on motor behavior and temperature response of soft operator.*** The silicon structure is not closed; so, ethanol gradually passes through the polymer chains under internal pressure and leaves the composite structure. Therefore, the movement ability becomes limited, since the ethanol phase changing is the reason of actuator expansion. On the other hand, ethanol is a powerful energy absorber; Therefore, its removal from the composite structure will lead to a temperature increase in the actuator .Table 1 shows the related aging effect. Based on the recorded data, the ethanol removal from material structure during different working days was led to limited actuator movement and increased temperature (except for the second day). It should be noted that the increased operating temperature causes structural damage in the composite gradually.

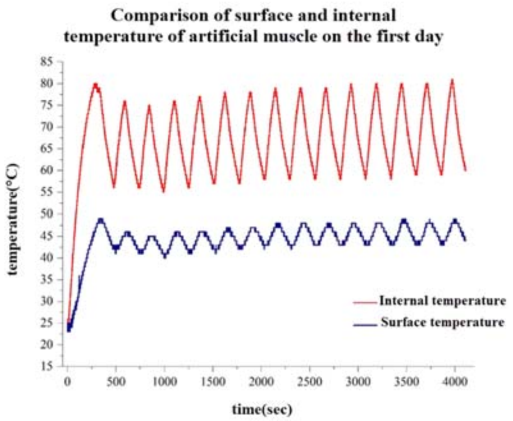



**Fig. 1: Temperature response of soft robot to the successive cycles on the first working day**

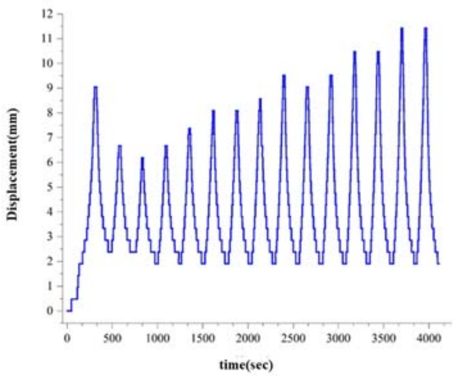


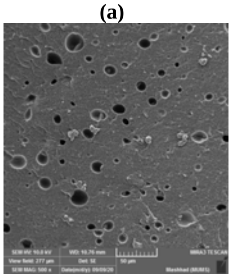

**Fig. 2: Dynamic operation (Longitudinal displacement) of soft robot in successive cycles on the first working day**

**Table I: actuator mass change (due to ethanol release) and comparison of motor and temperature response on different working days**

| Working days | First | Second | Fourth | Seventh |
|---|---|---|---|---|
| Sample mass at the end of 15 working cycles (%) | 95.16 | 91.82 | 90.15 | 89.02 |
| Average of maximum displacement (mm) | 8.55 | 6.2 | 3.61 | 2.85 |
| Average of maximum core temperature (°C) | 78.9 | 73.1 | 81 | 81 |

***3-3 Microscopic structure of the composite.*** to evaluate the microscopic structure of the soft robot, the composite was refrigerated and broken after 15 excitation cycles on the seventh day, and the fracture surface was observed using FESEM. As shown in Figure 3, ethanol is homogeneously distributed inside micron-sized capsules with smooth surfaces (Figure 3-a) and larger air bubbles (Figure 3-b).

**(a)**



**(b)**

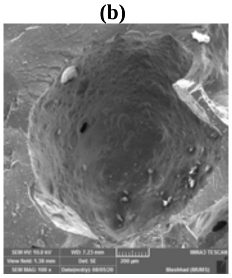


**Fig. 3: Microscopic structure of silicon/ethanol composite on day 7 after 15 working cycles**
**a: Smooth microcapsules with micron dimensions**
**b: Air bubbles with millimeter dimensions**

## 4- Conclusion

In this study, a composite artificial muscle was made of silicon elastomer as the base matrix and ethanol as the phase-changing fluid. The results of study showed that by electrical stimulation of the composite on different working days, ethanol is gradually removed from the structure of the actuator and as a result, the temperature of the material increases and the ability of dimension changing decreases. Despite the relative increase in temperature of the composite core, the material showed good thermal stability. Also, based on the observations made on the microscopic structure of artificial muscle using FESEM, it was found that ethanol was homogeneously distributed throughout the silicon matrix.

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.32, No.2, 2021.*

# Novel high-Cycle-Life Soft Actuator using silicon elastomer matrix and ethanol

Hojat Zamyad[1] Amirhossein Ebrahimi[2]
Samaneh Sahebian[3] Jvad Safaie[4*]

## 1- Introduction

Movement mechanisms in biological systems have always inspired engineers to design and develop multi-purpose robotic systems. The innovations and creative results of this have led to a new field in robotics, called “soft robots”, with special features compared to conventional ones. The structure of ordinary robots is composed of high-strength durable materials e.g., steel, stainless steel, aluminum, titanium, etc., while the soft robots are made of very high tensile materials such as polymers and rubbers.

In the present study, an independent integrated soft operator was developed to produce a mechanical force by the liquid-to-vapor phase changing of a secondary component in the polymer structure. It responds to electrical stimulation, and introduces a new generation of soft and powerful actuators without any external independency. Composite characterization and evaluating of its chemical-structural relationship are indispensable for engineers who work in this domain. Therefore, an elastomeric composite was made with the optimal ethanol volume and the motor behavior of this artificial muscle was assessed in different working cycles during several days. Moreover, the core/surface temperature of soft actuator was evaluated as a key factor along with its motor behavior.

## 2- Materials & Methods

***2-1 Material.*** For a polymer matrix selection and the related phase-changing fluid, several aspects were considered, e.g. polymer mechanical properties, boiling point of the secondary phase and matrix-fluid chemical compatibility. Finally, two-component silicon elastomer (silicon and hardener) and ethanol (with a purity more than 99.5% and a boiling point of 78.32°C, “Sigma Chemistry”, Iran) were used as a composite matrix and a phase-changing fluid, respectively. Also, to generate joule heat, a spring-shaped nickel-Chrome (Ni-Cr) wire resistance (0.25mm) was embedded inside the actuator for electrical stimulation.

***2-2 Composite fabrication.*** Based on previously reported research in Columbia University, a silicon-ethanol composite was prepared by mechanical mixing with an optimal amount of ethanol, which has been 30% volume. After 5min mixing, the hardener was added with a ratio of 1/50 related to the silicon weight and mixing was continued for 2min. Then it was cast in a polymethyl methacrylate mold with 90×15×15mm dimension. A 75cm spring-shaped Ni-Cr wire was embedded in the center of the mold and then cured 4 hours at room temperature.

***2-3 Data recording hardware.*** To investigate the surface morphology and size of cavities inside silicon-ethanol composite, Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) was used under 10KV accelerating voltage. The sample was refrigerated and the fracture surface was coated with gold spray before scanning, in order to prevent electric charge accumulation over the surface and create a high-resolution image. The R&S NGPV power supply was used for electrical stimulation. 12 watts electrical power (20V/0.6A) was applied in each cycle. To measure core/surface temperature of actuator during each cycle, Pt1000/LM35 sensors were applied, respectively. A digital camera was also used to record the soft robot's movement. In order to simplify and ameliorate the accuracy of monitoring, the camera was placed perpendicular to the sample and record muscle deformation during the experiment.

## 3- Results

***3-1 Motor behavior investigation and temperature response of the soft actuator on the first working day.*** Figure 1 and Figure 2 show the temperature and movement response of the composite actuator in 15 successive working cycles on the first working day. The temperature changes regularly; however, its displacement varies in different working cycle. According to Figure 1, due to electrical stimulation and joule heat, the actuator core/surface temperature change in the range of 55-80°C/40-47°C respectively. The larger core temperature range (25°C) compared to surface (7°C) could be related to the intense heat exchange of the actuator surface with the surrounding environment.

With 78°C core temperature, the expansion rate of material increases due to the boiling point of ethanol. It seems that after some working cycle, different parts of the sample are heated enough and a higher amount of ethanol reaches the phase transfer temperature inside the composite, therefore, the actuator displacement

[1] Ph.D. Student Department of Electrical 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] Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
[4] *Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. Email: safaie@um.ac.ir

conditions are suitable for complete oxidation at pH 7, where these ions are highly soluble with low adsorption ratio. Experiments were evaluated with electrolysis time ranging from 30 to 120 min at pH: 7, and at current density: 40 $A/m^2$. The results obtained showed that the optimal time for arsenic removal is 120 minutes. The results also show that the percentage of arsenic removal increased with increasing electrolysis time. The results showed that with increasing current density, the percentage of arsenic removal increased. This increased the number of clots by dissolving the anode, which is highly dependent on the contaminant and provides favorable conditions for arsenic uptake. In addition, the production of more hydrogen gas by high flow helps to increase the flotation of coagulated materials.

One of the main objectives of this study is to obtain the optimal conditions for maximum removal of arsenic from the PLS solution of the copper processing plant using electrocoagulation method. According to Table 3, in order to optimize the test conditions, the arsenic removal efficiency was 97.16% and these values were confirmed by creating favorable conditions by performing additional tests. Mean values of 96.88% of the experiments were obtained, which was in close agreement with the predicted values.

**Table. 3 Comparison of confirmed and predicted values of arsenic removal efficiency by electrocoagulation process under maximum optimal conditions**.

| Response | optimum condition | | | Experimental | Predicted |
|---|---|---|---|---|---|
| | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | | |
| % As removal | 6.50 | 114 | 65.3 | 96.88 | 97.16 |

Notes: Where $X_1$ = pH, $X_2$ = electrolysis time (min), $X_3$ = current density ($A/m^2$)

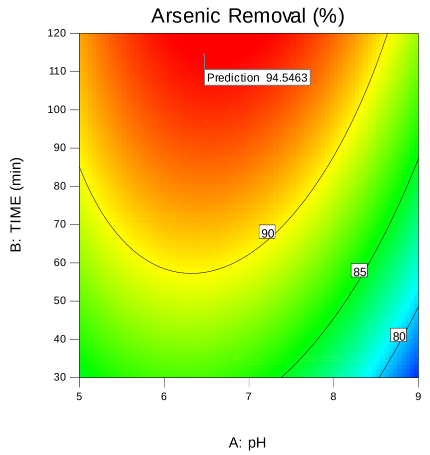



**Fig. 1 Two-dimensional diagram of the optimal conditions for obtaining maximum arsenic removal (current density: 47/86 $A/m^2$).**

## 4. Conclusion

In this research, Box-Behnken test design was used to investigate and optimize process variables such as initial pH, current density, electrolysis time, and electrode type for the removal process of arsenic ions from PLS solution using electrocoagulation method in a mineral processing plant. The results showed that the arsenic removal efficiency decreased continuously with increasing pH and as the electrolysis time increased, an increase in the arsenic removal performance was observed and on the other hand, the amount of metal ions in solution increased with increasing current density. As the current density increases from 10 to 70 $A/m^2$, the percentage of arsenic removal efficiency increased.

Based on the results, in order to optimize the test conditions, the amount of arsenic removal was 96.88% and in order to evaluate the optimal conditions, three experiments were performed under optimal conditions and the average values obtained from real tests showed the validity of optimal conditions.

# Removal of Arsenic from Pregnant Leaching Solution Using Electrochemical Coagulation Method

Seyad Morteza Moosavirad[1]

Ali Hasanzadeh-Sablouei[2]

## 1 .Introduction

Arsenic is a metalloid element in group A of the periodic table and is widely used as semiconductor materials, alloys, pharmaceuticals, preservatives and so on. Exposure to arsenic can adversely affect the skin, liver, bladder, cardiovascular system, gastrointestinal tract, respiratory tract and nervous system. Mineral resources and smelting industry in Kerman province have historically been the two leading industries in the wastewater production process containing various arsenic sources. Recently, the electrocoagulation process is used as a suitable method to remove arsenic from water. Due to its effectiveness in rapid removal of arsenic from effluents, electrocoagulation has attracted more attention. In this study, Box-Behnken's BBD response surface design was used to optimize and evaluate the effect of key electrocoagulation process variables such as pH, electrolysis time and current density on the efficiency of arsenic removal process.

## 2. Material and Method

The samples used in this research which were obtained from the simulation of leaching process, kept at 4°C and used without any dilution. The values of some quality parameters of PLS solution are given in Table 1.

**Table (1) Characteristics of PLS sample prepared from processing plant**

| Parameter | Value |
|---:|---:|
| As (g/l) | 4 |
| pH | 4.5 |

Samples collected from the electrocoagulation reactor are discharged. The electrocoagulation process produces two products, which include produced sludge and purified water. The electrocoagulation process was performed in a glass reactor with a capacity of 6 liters (dimensions 30 × 20 × 10 cm) and an effective volume of 5 liters. 6 aluminum electrodes with dimensions of 20 × 2 cm were used as anodes and cathodes. The effective surface area of the electrode was 90 $cm^2$ and the distance between the cathode and the anode was 2 cm. During each test, the electrodes were connected to the positive or negative output of the power supply. On the other hand, the arsenic removal efficiency is calculated using the following equation:

$$\%\mathbf{Y} = \frac{C_0 - C_i}{C_i} \times 100 \qquad (1)$$

Surface response is a statistical tool that is generally implemented to optimize the major effects of variables that affect some responses according to the current state of the process, and the Box-Behnken test design in the surface response method. It is an important design tool used to optimize processes. Box-Behnken provides comprehensive results and accurate information even for a small number of experiments and the interactive effects of the operational parameters on all responses. In this research, Box-Behnken test design in response surface method with three numerical factors at three levels was examined to investigate the interactive effect of process variables such as pH ($X_1$), electrolysis time ($X_2$), current density ($X_3$) and to evaluate the efficiency of arsenic removal (Y) of the leaching tank solution.

**Table. 2 Range of independent variables and their levels**

| Variable (unit) | Numerical variable | | |
|---|---|---|---|
| | Level | | |
| | -1 | 0 | 1 |
| $X_2$, pH | 5 | 7 | 9 |
| $X_1$, Electrolysis time (min) | 30 | 75 | 120 |
| $X_3$, Current density ($A/m^2$) | 10 | 40 | 70 |

## 3. Results and discussion

According to the created experimental plan, 17 experiments were performed. F-value of 18.75 (Table 3) was obtained for the arsenic removal efficiency, which resulted in an acceptable change in the mean values. Obviously, the prediction of the regression model was obtained at 95% confidence interval, and also in examining the normal distribution of data, the residual values indicated how the model confirms the ANOVA hypotheses. The analysis showed that the application of these linear polynomial equations can be desirable for the evaluation the percentage of arsenic removal by electrocoagulation method.

Most electrochemical processes are influenced by pH, electrolysis time, and current density, which are the most important parameters for regulating the reaction rate. The pH of the experiments changed in the range of 5 to 7. It is assumed that the pH range for optimal electrocoagulation performance (using iron anode) is 5-7 and the operating

[1] Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran. Email: s.m.moosavirad@kgut.ac.ir

[2] Master, Deputy Minister of Mines and Mining Industries, Industry, Mining and Trade Organization of Kerman Province, Kerman, Iran.

second crystallization peak (470 °C). Considering the overlap of the first and second crystallization peaks, it can be said that the $CuTi_2$ phase nucleates during the growth of the $Cu_{10}Zr_7$ phase. The $Cu_{10}Zr_7$, CuTi, $Cu_{51}Zr_{14}$ compounds and Laves phase with the composition of $CuZr_2$ are observed in the XRD pattern of the sample heated up to 560 °C. Considering the two recent XRD patterns, it is indicated that the intermetallic $Cu_{51}Zr_{14}$ phase is the product of the third step of crystallization. FeTi and $CuZr_2$ are the stable phases at the sample which is continuously heated up to the crystallization end temperature (635 °C). Therefore, during the middle endothermic transformation stage, $Cu_{10}Zr_7$ and $Cu_{51}Zr_{14}$ were converted to the Laves stable phase with the composition of $CuZr_2$.

### 3.2. Corrosion behavior

The corrosion behavior of the as-cast amorphous alloy and the annealed samples was investigated in two laboratory serum solution and 3.5% NaCl solution. Fig. 2 a-b shows the TOEFL corrosion curve of these samples in two different solutions. As shown in Fig. 2 a-b and Table 1, the trend of changes in the TOEFL curve and the results of the corrosion in the two solutions are almost identical. For the studied alloy in the initial state and the annealed conditions, the current density and corrosion rate in 3.5% NaCl solution is more than the serum solution.

In the $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ BMG, the corrosion current density in 3.5% NaCl solution is 0.4 μA/cm$^2$ and the corrosion rate is 0.004 mm/year, which is approximately equal to the corrosion current density and corrosion rate of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ and $Ti_{45}Zr_5Cu_{45}Ni_5$ BMG alloys. It should be noted that the corrosion current density in AISI 316L steel with a wide application in the medical industry has been reported to be 1.316 μA/cm$^2$. Therefore, the present BMG alloy has much higher corrosion resistance. In the serum solution, the as-cast $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ BMG alloy showed a corrosion current density of 0.138 μA/cm$^2$ and a corrosion rate of 0.0013 mm/year. Since it does not contain the allergen elements, i.e. Al, Ni, it can be used in the medical applications such as dental implants in humans.

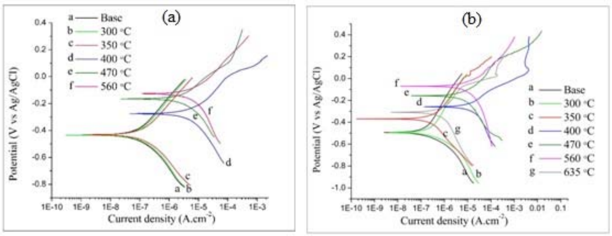



**Figure 2. The TOEFL curves of the as-cast amorphous alloy and the annealed samples at, a) Serum solution with a PH near human body, b) 3.5% NaCl solution.**

The data obtained from TOEFL curves including mean corrosion current density (mA.cm$^{-2}$) and mean corrosion velocity (mm/year) are tabulated at Table 1.

### 4. Conclusion

In the present study, a Ti-based bulk metallic glass with the composition of $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ was successfully produced and its thermal behavior was studied. This alloy has a complex thermal behavior with five pre-melting crystallization steps. Then, the formed phases in each stage of crystallization were identified with continuous heating of the alloy until the end of the desired crystallization stage. The corrosion behavior of the as-cast BMG alloy, the BMG alloy samples after heating up to a temperature in the structural relaxation region, heating up to a temperature in the super cooled liquid region (SLR), and after heating up to the end temperature of each crystallization stage was then studied. $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ alloy with a diameter of more than 20 mm, super cooled liquid region (SLR) of 81 K, and a corrosion rate of 0.004 mm/year in 3.5% NaCl solution and 0.0013 mm/year in medical serum, is an appropriate choice for engineering and medical applications.

**Table 1. Mean current density and mean corrosion velocity of the as-cast amorphous alloy and the annealed samples which are obtained from TOEFL curves at serum solution and 3.5% NaCl solution.**

| ***Sampl e/data*** | ***Serum solution*** | | | | | | | ***3.5 % NaCl solution*** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **As-cast** | **300 °C** | **350 °C** | **400 °C** | **470 °C** | **560 °C** | **635 °C** | **As-cast** | **300 °C** | **350 °C** | **400 °C** | **470 °C** | **560 °C** | **635 °C** |
| ***Corrosion current density (nA.cm$^{-2}$)*** | 138 | 118 | 107 | 6512 | 5548 | 5816 | --- | 428 | 450 | 500 | 7432 | 5102 | 5506 | 2159 |
| ***Corrosion density (mm/year)*** | 0.0013 | 0.0011 | 0.0010 | 0.0622 | 0.0529 | 0.0555 | --- | 4* 10$^{-3}$ | 4.3* 10$^{-3}$ | 4.8* 10$^{-3}$ | 7.09* 10$^{-2}$ | 4.98* 10$^{-2}$ | 5.36* 10$^{-2}$ | 2.06* 10$^{-2}$ |

# Investigation of the thermal and corrosion behavior of a Ti-based bulk metallic glass with composition of $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$

Zahra Jamili Shirvan [1*]   Gholamreza Heidari[2]

## 1. Introduction

Ti-based bulk metallic glasses (BMGs) are of special interest to researchers as a result of their applications in the engineering equipment, the aerospace industry, and the medical industry. These BMGs have properties such as high specific strength, low density, low elastic modulus, and excellent corrosion resistance. The limitation on the size production of Ti-based BMG alloys or low glass-forming ability (GFA), is one of the disadvantages of these materials restricting their engineering applications. Thus, extensive studies have been performed in the two fields of: alloying and the bonding of these materials, in recent years. Ke Fu Yao et al. conducted several studies in the field of design and production of new Ti-based BMGs and succeeded in producing alloys with diameters up to 50 mm and a wide range of super cooled liquid region (SLR). Ke Fu Yao et al. have produced $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ BMG alloy with a diameter of more than 20 mm and a super cooled liquid region (SLR) of 81 K. It can be one of the common alloys in engineering applications. BMGs have quasi-structure at ambient temperature and tend to change into crystalline states during continuous heating. Thus, it is essential to determine their thermal stability from a technological and scientific point of view. In order to expand the industrial applications of BMGs, it is of special importance to study their corrosion behavior. Hence, the present study deals with the thermal behavior of $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ BMG alloy and its corrosion behavior in two different solutions, in the as-cast state and during the crystallization stages.

## 2. Materials and methods

Primary alloy ingots with the composition of $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ were produced by arc melting of pure elements of Cu, Fe, Be, Zr, and Ti (with high purity of 99.9%) under a high purity argon atmosphere (more than 99.99%) and in the vicinity of molten titanium. BMG block with dimensions of 70×14×8 mm was produced by tilt pour casting method in a copper mold. To study the non-isothermal crystallization behavior of the produced alloy, samples weighing about 2 mgr were cut and subjected to continuous heating at a rate of 10 $K.min^{-1}$ from room temperature to 800 °C (above the melting point of the alloy) under pure argon atmospheres via DSC (Netzsch STA 449 F3). The end temperature of the crystallization peaks was detected at this rate. Then, the samples were continuously heated up to the specified temperatures in a tube furnace at a speed of 10 $K.min^{-1}$ and then quenched in water. After the continuous heat treatment, the structure of the samples was examined by the XRD instrument (Rigaku D/Max-RB model) using Cu-Kα waves. To study the corrosion behavior of the as-cast amorphous alloy and the annealed samples, Potentio state/ Galvano state Autolab instrument (PGSTAT 302 N, Metrohm, Netherlands) was used. For this purpose, the samples were tested in two different solutions of NaCl (with a concentration of 3.5%) and laboratory serum (with a PH close to the human body). Ag/AgCl and Pt electrodes were used as the reference and auxiliary electrodes, respectively.

## 3. Results and discussions

***3.1. Thermal behavior.*** According to the DSC pattern at 10 $K.min^{-1}$ heating rate (Fig.1a), it can be said that the $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ BMG alloy is completely crystallized during four exothermic and one endothermic transformation steps, and consequently has a complex crystallization behavior. The XRD pattern of the as-cast alloy and the annealed samples, which are continuously heated up to the various temperatures, is presented in Fig. 1b.

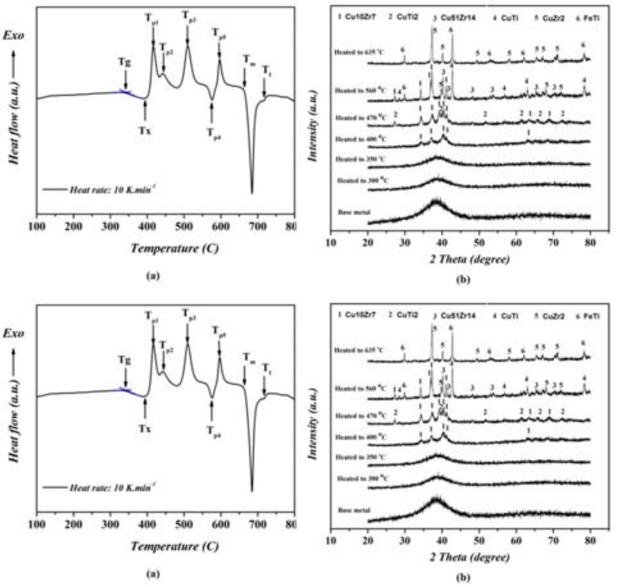



**Figure 1. a) DSC pattern of the $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ BMG alloy at 10 $K.min^{-1}$ heating rate. b) XRD patterns of the as- cast $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ BMG alloy and it s non-isothermal annealed samples.**

The $Cu_{10}Zr_{7}$ intermetallic phase (the product of the first crystallization step) was observed in the XRD pattern of the sample under continuous heating up to 400 °C. $Cu_{10}Zr_{7}$ and $CuTi_{2}$ phases were identified as stable phases in the diffraction pattern of the annealed sample when non-isothermally heated up to the final temperature of the

[1] Corresponding Author: Assistant Professor, Faculty of Material and chemist, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan, Islamic Republic of Iran. E-mail: Jamili@esfarayen.ac.ir.
[2] Assistant Professor, Faculty of Material and chemist, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan, Islamic Republic of Iran.

**Table 1: Comparison of composition, particle size, and alkali of commercial, reprocessed LRF slag powder and graphite powders**

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Commercial powder | Composition | $CaF_2$ | | $Al_2O_3$ +MnO | CaO +MgO | $SiO_2$ +$TiO_2$ | *Alkali | Particle size mm | Density g/cm$^3$ |
| | Content | 5-30% | | 20-55% | 30-55% | 10-25% | 0.5-3 | 0.2-1.6 | 1.1-1.6 |
| reprocessed LRF slag powder | Composition | Others | FeO +$P_2O_5$ | $Al_2O_3$ +MnO | CaO +MgO | $SiO_2$ +$TiO_2$ | *Alkali | Particle size mm | Density g/cm$^3$ |
| | Content | 3.5% | 0.75% | 33.6 | 50.6% | 11.5% | ≈1.2 | 1-3 | ≈1.4 |
| Graphite powder | Composition | Others | Carbon | | | | --- | Particle size mm | Density g/cm$^3$ |
| | Content | Balance | 99.9% | | | | --- | 1-3 | 2.1 |

* Bonijowsky alkali factor

**Table 2: Chemical composition and Nodule Count of ductile iron (control specimen or base metal)**

| Graphite Nodule Count | Chemical composition wt% | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fe | C | Mn | Si | S | P | Al | Ti | Cu | Mo | Cr |
| ≈160 mm$^{-2}$ | Balance | 3.7 | 0.6 | 2.5 | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.3 | 0.2 |

**Table 3: Chemical composition of the SAW wire, DIN EN S2CrMo1 (AMA 5022)**

| Iron | Carbon | Molybdenum | Manganese | Silicon | Chromium |
|---|---|---|---|---|---|
| Others | 0.05 to 0.10% | 0.5% | 1.4 to 1.8% | 0.5 to 0.8% | 1% |

**Table 4: Results of microstructure and UTS**

| No. | Specimen category | Average Vickers hardness (HV) | | | Average of UTS | Description |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HAZ | Bonding | Weld metal | | |
| 1 | Control (non-welded) | 160 | | | 85 MPa | Failure within acceptable range |
| 2 | LRF Powder without graphite | 265 | 212 | 218 | 58 MPa | Failure at the weld edge |
| 3 | LRF Powder with 10 wt% graphite | 375 | 515 | 545 | 65 MPa | |
| 4 | LRF Powder with 25 wt% graphite | 471 | 715 | 848 | 79 MPa | |

## 4. Conclusions

In the present study, the Vickers hardness and UTS of the ductile iron before and after the SAW with the reprocessed LRF slag powders containing 0 to 25 wt% of graphite were compared. The results indicated that:

1-With increasing the content of graphite powder in the reprocessed LRF slag powders, the UTS of the SAW welded metal is closer to the UTS of the control specimen, and also, the content of hard phases rich in carbon, silicon, and iron increased.

2-The hard phases and soft graphite particles have created similar trend to those of the composite material. Because, the Vickers hardness of the SAW specimens increased from 212 to 585 HV, and accordingly, the UTS reached from 58 MPa to 79 MPa, i.e. the hardness had a direct relationship with strength; while the Vickers hardness of control specimen was 160 HV (lower than the SAW specimens) and the UTS of control specimen was 85 MPa (higher than the SAW specimens). Because of cast irons have the composite behaviors. This means that graphite plays like as a component in the iron matrix.

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.32, No.2, 2021.*

# Effect of the Content of Graphite in the Slag Powder of the Steel LRF on the Microstructure and Properties of SAW of Ductile Iron

Bahram Ghazanfarian[1] Kamran Dadashnia[2]
Seyed Ebrahim Vahdat*[3]

## 1. Introduction

Steel slag is one of the main wastes of steel industry. For each ton of steel produced, 2 kg of ladle refining furnace (LRF) slag is obtained as a waste, which is sold with a cheap price of 2.4 US$ per ton. On the other hand, reprocessed steel LRF slag powder may be a good alternative to the flux in submerged arc welding (SAW). Therefore, the use of waste in strategic industries is an important step towards self-sufficiency and sustainable development. In this research, authors used reprocessed steel LRF slag with 0, 10 and 25 wt.% of graphite powder with conventional flux to make SAW welds.

## 2. Material and Methods

Graphite powder and reprocessed steel LRF slag powder were prepared from Hormozgan Steel Company (Table 1). Ductile iron was made at the Foladin Zob Amol Company (Table 2). A CNC wire-cut machine applied in Yekta Sanat Company for preparation of hardness and tensile test specimens.

SAW was carried out using a SAW device, model G2310, Gaam Electric with a current of 450 A and a speed of 560 mm/min at a distance of 5 mm from welding wire with a diameter of 3 mm with the chemical composition as Table 3. One SAW pass was applied without backing. Tensile strength was measured before and after welding. Vickers hardness test was performed for three times from three weld zones. The microstructure of the three regions was studied by the Field Emission Scanning Electron Microscope, brand of TESCAN MIRA3.

## 3. Results and Discussion

The average Vickers hardness results of heat affected zone (HAZ), welded site, and base metal, as well as the average ultimate tensile strength (UTS) are given in Table 4. By increasing the content of graphite powder in the reprocessed LRF slag powders from 0 to 25 wt.%, the hardness of the SAW specimen in the HAZ, bonding site, and the base metal was increased from 265, 212, and 218 to 471, 715, and 848 Vickers, respectively. The observed changes in the hardness values could be due to the increase in the content of graphite powder, which provides the conditions for the formation of carbide and martensite. According to Tables 2 and 3, the matrix of control specimen lacks carbide or martensite phases, so its hardness (160 Vickers) is much lower compared to the hardness of the weld metal and the bonding site of the samples welded with SAW (with a hardness between 212 and 848 Vickers). Furthermore, due to the SAW and rapid cooling process, martensite is formed in the microstructure of the metal in the HAZ, which increased the hardness (with hardness between 265 and 471 Vickers) relative to the base metal or control specimen (160 Vickers).

Table 4 shows that with increasing the content of graphite powder in the reprocessed LRF slag powders from 0 to 25 wt%, the UTS of the welded part is increased from 58 to 79 MPa, respectively, but is still less than the UTS of the ductile iron as the base metal (85 MPa).

When performing the SAW, it was observed that with increasing the content of graphite powder from 0 to 25 wt%, the arc may become more uniform and stable, hence improving the quality of the welding zone. Also, the mechanical properties were improved by increasing of the content of graphite powder.

[1] MSc, Department of Engineering, Bandar Abbas Branch, Islamic Azad University, Bandar Abbas, Iran.

[2] BSc, Department of Engineering, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran.

[3]* Corresponding Author, Assistant professor, Department of Engineering, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran. Email: e.vahdat@iauamol.ac.ir

Accordingly, removal efficiencies of 50.19%, 68% and 96.35% for 0.025, 0.05 and 0.1 g of $CuFe_2O_4$ nanoparticles were measured after 20 min, respectively.

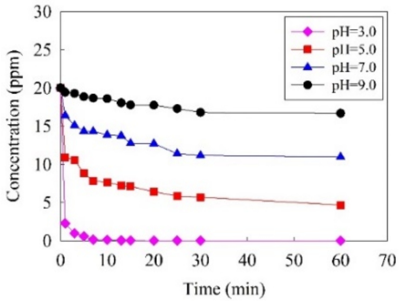



**Fig. 3. Effect of initial pH of the solution on the sorption of RR141 using $CuFe_2O_4$ nanoparticles.**

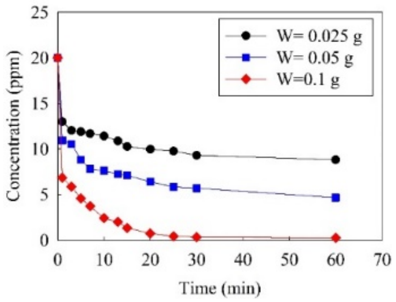



**Fig. 4. Effect of contact time and adsorbent loading on the removal of RR141 using $CuFe_2O_4$ nanoparticles.**

Fig. 5 shows the RR141 removal at different initial concentrations (10-50 mg. $L^{-1}$) over 120 min using 0.025 g of adsorbent under natural pH of the RR141 solution (pH = 5.0±0.5) and at room temperature (T=30±1 °C). The results exhibit that the adsorption capacity raised with increased initial concentration. The high removal efficiency in the applied concentration range over a short time demonstrates that there are plenty of accessible active sites on the surface of sorbent. The maximum adsorption capacity obtained was about 144.8 mg RR141/g $CuFe_2O_4$.

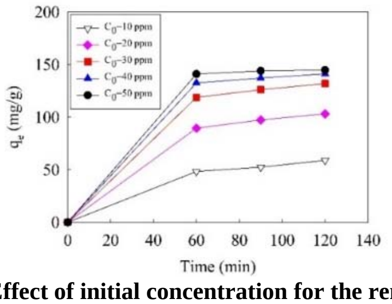



**Fig. 5: Effect of initial concentration for the removal of RR141 using $CuFe_2O_4$ nanoparticles (pH = 5.0±0.5, T=30±1 °C, amount of sorbent=0.025 g).**

The well-known Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models were used to investigate the adsorption of RR141 on $CuFe_2O_4$ nano adsorbent. The linear form of Langmuir isotherm is obtained from the following equation:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e \qquad (2)$$

where $C_e$ (mg. $L^{-1}$) is the equilibrium concentration of the adsorbate, $q_e$ (mg. $g^{-1}$) is the adsorption per unit mass of adsorbent and $q_m$ (mg. $g^{-1}$) and $K_L$ (L. $mg^{-1}$) are Langmuir constants. The linear form of Fruendlich isotherm is as follows:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (3)$$

where $K_f$ is roughly an adsorption capacity indicator and (1/n) is the adsorption intensity. Here, values of n > 1 represent favorable adsorption conditions. The data related to Langmuir and Freundlich isotherms are listed in Table 1.

**Table 1: Isotherm parameters of Langmuir and Freundlich model for the adsorption of RR141 onto $CuFe_2O_4$ nanoparticles.**

| Langmuir | | | Freundlich | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $R^2$ | $K_L$ | $q_m$ | $R^2$ | n | $K_F$ |
| 0.998 | 0.22 | 166.66 | 0.922 | 2.73 | 45.55 |

The consistency of results with the Langmuir model ($R^2$=0.998) is higher than that of the Freundlich model ($R^2$=0.922).

To analyze the adsorption kinetic models, Lagergren's pseudo-first order and Ho's pseudo-second order models were used for the experiment data. The adsorption kinetics of RR141 on $CuFe_2O_4$ nanoparticles is best illustrated by the pseudo-second order rate kinetics, which fits well with our results (Table 2).

**Table 2: Kinetic parameters of Ho's pseudo-second order models for the adsorption of RR141 onto $CuFe_2O_4$ nano adsorbents.**

| | | $q_e$ predicted | $q_e$ Experimental | $R^2$ | $k_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| T=30 °C | W=0.025 g | 87.72 | 89.44 | 0.997 | 0.006 |
| | W=0.05 g | 62.89 | 61.36 | 0.998 | 0.007 |
| | W=0.1 g | 40.49 | 39.5 | 0.999 | 0.02 |
| T=40 °C | W=0.025 g | 89.29 | 95.92 | 0.998 | 0.01 |
| | W=0.05 g | 60.98 | 65.48 | 0.999 | 0.02 |
| | W=0.1 g | 39.06 | 39.5 | 0.999 | 0.043 |
| T=50 °C | W=0.025 g | 96.15 | 113.44 | 0.999 | 0.01 |
| | W=0.05 g | 62.11 | 67.28 | 0.999 | 0.022 |
| | W=0.1 g | 39.68 | 39.78 | 0.999 | 0.069 |

## 4- Conclusion

$CuFe_2O_4$ nanoparticles were prepared, characterized and successfully applied for the RR141 dye remediation from aqueous media. The adsorption of RR141 onto $CuFe_2O_4$ changed the initial pH solution. The removal efficiency improved up to 100% in the acidic media (pH=3) after 10 min. Two isotherm models, Freundlich and Langmuir, were tested for the experimental results. The results were fitted with the Langmuir model. The RR141 adsorption rate fitted with the pseudo-second order kinetic model where the rate limiting step was assumed to be chemical adsorption between the adsorbate and the adsorbent. $CuFe_2O_4$ nano adsorbent was easily manipulated by a low strength external magnetic field, which allowed easy recovery from the aqueous media.

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.32, No.2, 2021.*

# Nanocrystalline Copper Ferrite Particles: Synthesis, Characterization and Their Application for the Removal of Reactive Red 141

Vahid Mojaver[1] Ali Ahmadpour[2]

Tahereh Rohani Bastami[3] Vahid Mahmoodi[4]

## 1- Introduction

Reactive dyes are generally described by the presence of azo chromophores (−N=N–) or phthalocyanine chromophore (including copper, nickel or other metals) and aromatic rings, which are toxic and mutagenic to living organisms. Several dye removal and degradation techniques have been developed including physical, chemical and biochemical methods along with the photocatalytic degradation process. Among various treatment techniques, adsorption by magnetic nano sorbents is a water remediation technology which can lead to rapid and efficient wastewater stream removal. After sorption, it is easy to separate sorbent from the water media using a magnetic separator. Copper ferrite, $CuFe_2O_4$, has an inverse spinel structure in which octahedral sites are occupied with $Cu^{2+}$ ions while $Fe^{3+}$ ions are equally distributed between tetrahedral and octahedral sites. In this research, copper ferrite nanostructure was synthesized using the solvothermal method and used for the removal of reactive red 141. The effect of different parameters, i.e., pH of solution, temperature, adsorbent dosage and initial concentration of pollutant on the removal of reactive red 141were also investigated.

## 2- Materials and methods

All chemicals were of analytical grade and used without further purification. Mili-Q water was used with a resistivity of at least 18.2 $M\Omega.cm^{-1}$. Copper ferrite ($CuFe_2O_4$) nanocrystals were obtained using the solvothermal method in the polyol media. Briefly, $FeCl_3.6H_2O$ (5 mmol) and $CuCl_2.2H_2O$ (2.5 mmol) were dissolved in 40 mL of ethylene glycol. Sodium acetate (3.6 g) was added to the above solution under vigorous stirring for 30 minutes. The as-prepared slurry was sealed into Teflon–lined autoclave and maintained at 180 °C for 12 h. After cooling to the room temperature, the black precipitate ($CuFe_2O_4$) was collected magnetically, washed several times with water and dried in a forced-convection oven at 60 °C overnight.

In adsorption studies, a certain amount of adsorbent (copper ferrite) was transferred to the reactor containing 200 mL of RR141 aqueous solution at different known concentrations. The adsorption of pollutant per unit gram of adsorbent, $q_e$, was evaluated using the following equation:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

where V is the solution volume, $C_0$ is the initial adsorbate concentration in the solution, $C_e$ is the solute concentration in the bulk phase at equilibrium condition and M is the adsorbent mass.

## 3- Results and discussion

The X-ray diffraction patterns of $CuFe_2O_4$ sample are shown in Fig.1. The XRD peaks could be identified with the cubic $CuFe_2O_4$ phase (ICDD-01-077-0010, space group Fd-3m, *a*=*b*=*c*=8.37 Å).

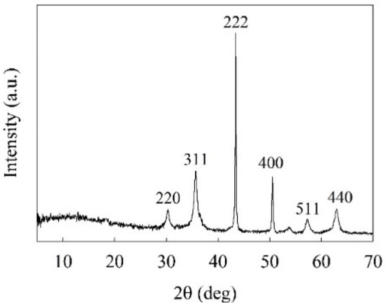



**Fig. 1: XRD patterns of $CuFe_2O_4$ nanoparticles.**

The morphology and structure of $CuFe_2O_4$ nanoparticles were investigated by the transition electron microscopy (TEM). The TEM results confirmed the nanosized and distorted surface morphology.

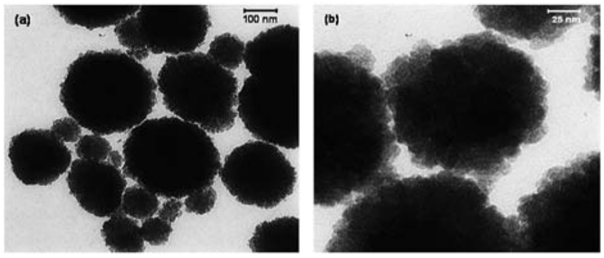



**Fig. 2. Low magnification (a) and high magnification (b) TEM images of $CuFe_2O_4$ nanoparticles.**

It was found that the size of nanoparticles varied from 50 to 200 nm. Also, high magnification TEM images indicated the spherical morphology of $CuFe_2O_4$ nanoparticles.

The effect of initial pH on the adsorption of RR141 onto $CuFe_2O_4$ nanoparticles was investigated. As shown in Fig. 3, the complete removal of RR141 was observed in acidic media after 10 min (pH=3.0±0.5).

Fig. 4 presents the effect of contact time on the removal of RR141 for three different amounts of $CuFe_2O_4$ (0.025, 0.05 and 0.1 g) over 1-60 min using 200 mL of 20 $mgL^{-1}$ RR141 under natural pH of RR141 solution (pH = 5.0±0.5) and room temperature (T=30±1 °C).

[1] M.Sc. Student Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.
[2] Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.
[3] Corresponding Author: Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology. Email: t.rohani@qiet.ac.ir
[4] Assistant Professor, Faculty of Engineering, University of Gonabad.

# The Mechanism of the Reduction of Hematite-Magnetite Concentrate by Graphite-Calcium Carbonate Mixture in Hoganas Process

S.M.A. Haghi [1] A. Zabett[2] M. Mirjalili[3]

## 1. Introduction

Tunnel kiln sponge iron production process has some advantages over other coal-based processes including lower initial investment, ease of implementation and scalability. One main drawback of this process is the long process time and consequently excessive energy consumption, and therefore, more research has to be conducted to improve the energy efficiency and the productivity.

Several studies have explored the mechanism of iron oxide reduction in coal-based processes. The importance of carbon gasification by $CO_2$, heat conduction and gaseous diffusion in the pellets was mentioned in these investigations.

There are not many scientific publications addressing the role of heat and mass transfer in the reduction of iron oxide in this process. The experimental conditions in these studies are such that the results do not provide a good interpretation from the effects of heat and mass transfer on the reduction of iron oxide in tunnel kiln.

In this study, the mechanism of the reduction of hematite-magnetite concentrate in the form of a hollow cylindrical pellet in Hoganas process has been investigated using graphite-calcium carbonate mixture as the reductant.

## 2. Experimental

Hematite-magnetic concentrate (HMC) obtained from Golgohar Mining and Industrial Co., was used as iron oxide source (Table I). A mixture of graphite (Table II) with calcium carbonate (Table III) at a ratio of 5 to 1 was used as the reductant.

**Table 1. Chemical Composition of Hematite-Magnetite Concentrate (HMC) (wt %)**

| Total Fe | FeO | $SiO_2$ | CaO | $Al_2O_3$ | MgO | $SO_3$ | LOI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 65.73 | 7.95 | 1.81 | 1.02 | 0.26 | 1.02 | 0.33 | 0.95 |

**Table 2. Proximate Analysis of the Graphite (wt %)**

| FC | VM | Ash | Moisture |
|---|---|---|---|
| 89.28 | 7.69 | 1.69 | 1.34 |

**Table 3. Chemical Composition of Calcium Carbonate (wt %)**

| CaO | MgO | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | LOI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 44.04 | 7.41 | 1.79 | 3.68 | 0.32 | 0.6 | 40.82 |

The HMC samples were prepared as a hollow cylinder by adding water and sodium bentonite to reach the appropriate strength. The sample was dried in two steps: 75 min at 110 °C and 90 min at 160 °C.

A heat resistant steel (A310) crucible was used. Two holes were arranged on the cap of the crucible to place the thermocouples inside the reductant mixture (Figure 1). The HMC sample was placed inside the crucible and the crucible was filled by the reductant mixture, as shown in Figure 1. In some experiments, high purity (>98%) hematite powder obtained from LOBA Chemie Co. was added to the reductant mixture to investigate the effect of carbon gasification rate on the reduction rate. The temperature was measured at two different points by K-type thermocouples with a diameter of 1 mm located half through the crucible height (Figure 1).

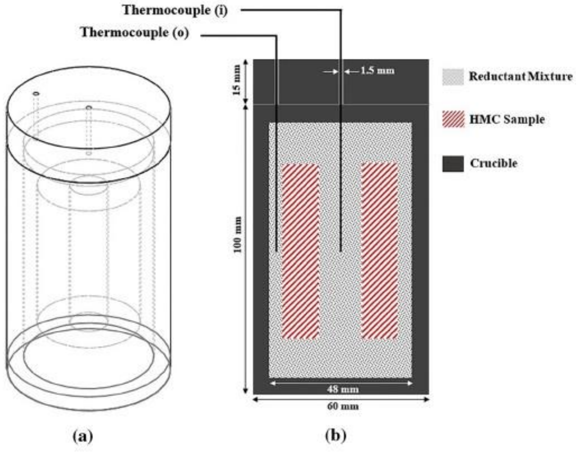



**Fig. 1 Schematic of the configuration of materials and thermocouples in the crucible in (a) trimetric view and (b) front view of axial section.**

The crucible was placed in the furnace at room temperature and the furnace was heated up to 1000 °C at the heating rate of 10 °C/min. In order to investigate the progress of the reduction process, the experiments were run for different durations. In all experiments, the crucible was cooled in water immediately after removal from the furnace.

TG-DTA experiments were performed by a BAHR STA 503 at a heating rate of 10 °C/min under argon atmosphere. X-ray diffractometer (XRD) analysis was conducted by a GNR device with monochromatic Cu-$K_\alpha$ in the angular ($2\theta$) range of 20-90. LEO 1450 VP scanning electron microscopy was used to study the morphology of the metallic iron.

## 3. Results and Discussion

Time-temperature curves for $T_o$ and $T_i$ are drawn in Figure 2. Three distinct phenomena can be observed in these curves. Moisture evaporation is well assignable at 100°C on the $T_i$ curve. At about 850-870°C, the endothermic decomposition of calcium carbonate can be seen as a decrease in the slope on $T_i$ curve in Figure 2. The last endothermic reaction which can be recognized on both $T_i$

[1] PhD Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.
[2] Corresponding Author, Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad. Email:ahad@um.ac.ir
[3] Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

and $T_o$ curves is carbon gasification that occurs at about 930-950°C. The

decrease in the T-t curves due to the carbon gasification indicates that the rate of this reaction is limited by the heat conduction in the crucible.

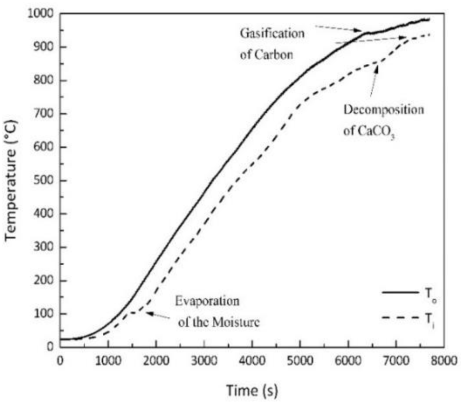



**Fig. 2 Temperature-time curves obtained by the inner and the outer thermocouples at heating rate of 10 °C/min.**

Figure 3 shows the results of the reduction test using graphite-calcium carbonate mixture. As can be seen, the reduction rate increases after sample $T_o$-900 which corresponds to carbon gasification in the outer reductant mixture. After sample $T_i$-950, the reduction rate decreases due to the limiting effect of gaseous diffusion of CO to the FeO-Fe interface.

In order to examine the effect of gasification reaction, hematite (6% of graphite) was added to the reductant mixture to enhance the gasification reaction. The results can be seen in Figure 4. Addition of hematite to the reductant mixture increased the reduction by about 9%. This can be related to carbon gasification and therefore it can be concluded that gasification reaction plays a meaningful effect on the reduction rate during the middle to the final stages.

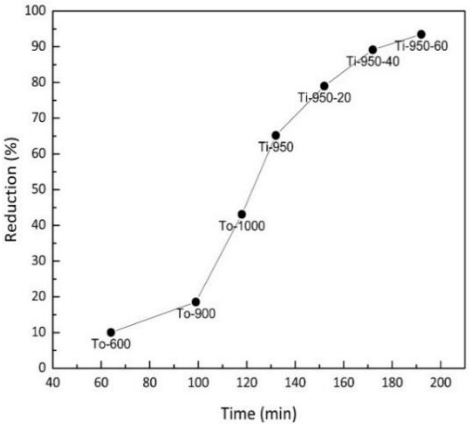



**Fig. 3. Reduction progress vs time using graphite-calcium carbonate mixture as reductant.**

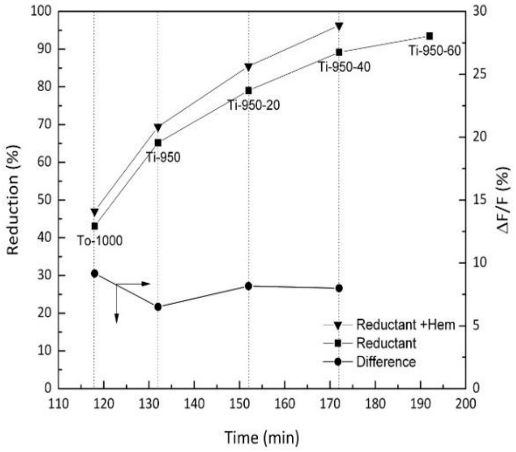



**Fig. 4. Effect of hematite addition in the graphite-calcium carbonate mixture on the reduction rate versus time.**

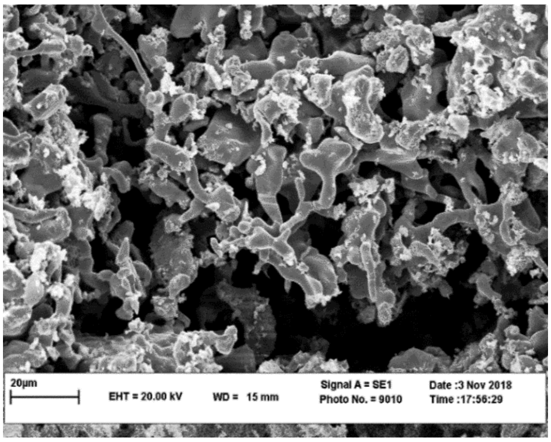



**Fig. 5. Secondary electron micrograph from the metallic iron whiskers formed at the outer layer.**

Fig. 5 shows the SEM images of the metallic iron layer outside the sample $T_i$-950-60. According to this Figure, the iron whiskers are evident in this region.

## 4. Conclusions

In this study, the mechanism of reduction of hematite-magnetite concentrate (HMC) with graphite-calcium carbonate reductant mixture was investigated.

- The heat transfer inside the crucible affects the initial and middle stages of the reduction process (up to 63% reduction).
- The diffusion of reducing gas to the FeO-Fe reaction interface and carbon gasification by $CO_2$ are the mixed controlling mechanism in the middle to the final stages of the process (63% to 93% reduction).

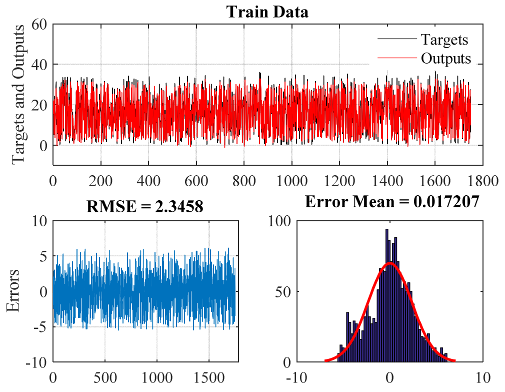



**Fig. 1. Results of predicted model and experimental observations**

**Table 1Validation of the proposed model by Statistical error measures**

| Item | Formula | Condition | Training data set | Testing data set |
|---|---|---|---|---|
| BIAS | $Bias = \frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i - O_i)}{N}$ | $\lvert BIAS \rvert \to 0$ | -0.0172 | -0.1161 |
| RMSE | $RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(P_i - O_i)^2}$ | $RMSE_{train}$=$RMSE_{test}$ | 2.3458 | 2.3827 |
| R | $R = \frac{\sum_{i=1}^{N}(P_i - P_m)(O_i - O_m)}{\sqrt{(P_i - P_m)^2}\sqrt{(O_i - O_m)^2}}$ | $R > 0.8$ | 0.9660 | 0.9654 |
| $R^2$ | $R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(O_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^{N}(O_i - O_m)^2}$ | $R^2 \to 1$ | 0.9331 | 0.9317 |

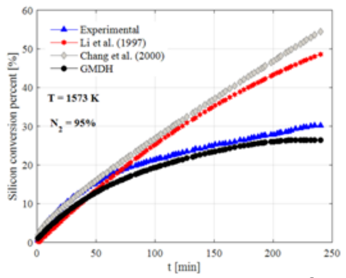



**Fig. 2. comparisons between the results of Li et al. (1997) and Chang et al. (2000) and the developed GMDH models**

## *2.2. Sensitivity Analysis*

To determine the most important parameters in estimation of conversion percentage, a sensitivity analysis (ST) is done. To more illustrate the results of GT analysis, the values of $V_{ratio}$ for different scenarios are shown in Fig. 3.

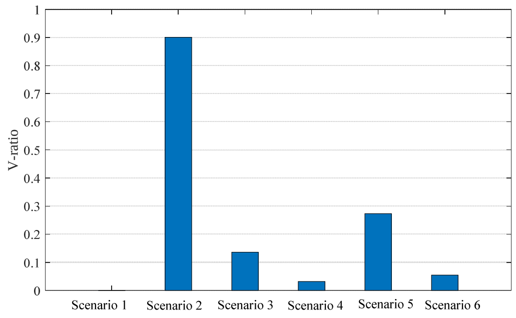



**Fig 3. Results of Gamma Test (the values of Vratio for different scenarios)**

## *2.3. Parametric Analysis*

To more validate the robustness of developed model, a parametric analysis is performed to ensure that the results of proposed GMDH model are in line with physical concepts of the reaction kinetic. The results of parametric analysis are presented in Fig.4

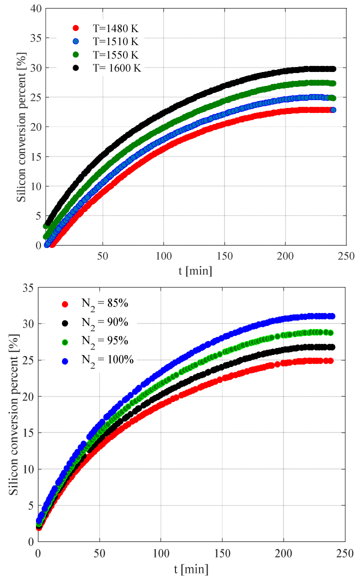



**Fig. 4. The results of parametric analysis for a) different temperatures b) nitrogen percentage**

## 3. Conclusions

In the present study, an effective predictive model based on group method of data handling (GMDH) is developed to estimate the kinetic of silicon nitride formations. To achieve this, a comprehensive database including 2186 data vectors is obtained from experimental results in literature. Several influencing parameters such as time, temperature, nitrogen percentage, pellet size, and silicon particle size are considered as input variables to model the conversion percentage. The accuracy of developed GMDH model is evaluated through the most common statistical error parameters. The results of performance analysis indicated that the developed model with $R$=0.966 and $R^2$=0.93 has a remarkable accuracy in estimation of conversion percentage. To further confirm the accuracy of developed model, its performance is also compared with two most common previous models of Chan et al. (2000) and Li et al. (1997). The results showed that the previous models perform well in earlier times of reaction while their predictions are remarkably overestimate after time of 75 min. However, the developed GMDH model showed a remarkable agreement with experimental results for the whole duration of reaction.

To determine the most effective parameters in prediction of conversion percentage, the Gamma Test (GT) is applied. Results of sensitivity analysis indicated that the time and nitrogen percentage are the most important parameters. The temperature, silicon particle size, and pellet size were the other important parameters, respectively. To ensure that the results of developed model are in line with physical concepts latent in the problem, the parametric analysis is also implemented. The results confirmed the robustness of GMDH model in capturing physical patterns in the used database and also previous studies.

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.32, No.2, 2021.*

# Prediction of Silicon Direct Nitridation Kinetic By An Efficient and Simple Predictive Model Based on Group Method of Data Handling

E. Shahmohamadi*[1] F. Golestanifard[2] A. Mirhabibi[3]

## 1. Introduction

Silicon nitride as one of the most practical engineering ceramics has been widely applied as a high temperature structural material. Several advantages such as high resistance against thermal shock and corrosion, high strength, lower density in comparison with metallic component, and biocompatibility make it popular as a structural material in cutting tools, gas turbine, diesel engine, precision bearings, and biomaterials. RBSN production method is one of the most economical methods to produce the silicon nitride for near net shape formation in comparison with the other producing methods. Although the RBSN method is cost-effective, it takes time for complete nitriding. Several parameters like physical properties of silicon pellet (e.g., size, density, pore size, and pore type) and gas properties (composition, flow rate, and pressure) can be effective on reactant diffusivity. A flexible model that can effectively consider all these parameters is one of the most important issues in simulation and prediction of kinetic behavior of silicon nitridation. Several efforts have been achieved to model the kinetic of reaction. Most of these models have been developed to illustrate gas-solid reactions (without presence of catalyst). Models are classified in three main groups: pore model, particle-pellet model and volume reaction model. The sharp interface model (SIM) has been introduced as a specific condition for gas–solid reactions for the cases that the primary particles are solid and nonporous. The main idea behind this assumption is that the reaction occurs in the sharp interface of reacted and unreacted solids while the reaction takes place in the whole pellet in case of the porous particles. SIM conditions could be applied to both particle-pellet and pore models.

In general, there are different mechanisms that control the kinetic of silicon nitridation during the reaction. Mechanisms involved at initial stage can be also completely different from the final stage. Furthermore, in special duration of reaction, several mechanisms may work in parallel. In this regard, the mentioned analytical models cannot consider all complex mechanisms involved during the reaction. As a result, there are always remarkable scatters between experimental results and the predictions of mentioned models during the whole reaction or a special period of reaction. On the other hand, several influencing parameters affect the reaction kinetic that must be considered in the mentioned models.

Recently, machine learning approaches such as Artificial Neural Networks (ANNs) and ANFIS as the most common soft computing methods have been employed to overcome these limitations in material science. Results confirmed the superior performance of data mining-based approaches. However, the ANN and ANFIS models do not give enough insight into the generated models and are not as easy to use as the empirical formulas. Among the soft computing methods, the GMDH network is known as a self-organized method to model and discover the behaviors of unknown or complicated systems based on given input–output data points. The main objective of this study is to investigate the efficiency of the GMDH network for predicting the kinetic of silicon nitridation. The main advantage of GMDH method in comparison with methods like ANN is that the dependencies between input parameters and output parameter are represented in parametric form as an equation while these dependencies are hidden within neural network structures in ANN method. To develop a simple and efficient predictive model based on GMDH, a comprehensive database from literature containing 2186 experimental results is applied. The developed GMDH model related the conversion percentage of silicon to the time, temperature, nitrogen percentage, pellet size, and silicon particle size. The developed GMDH results are also compared with two most common existing models through statistical error indicators. The relative importance of significant parameters dealing with conversion percentage is also investigated through sensitivity analysis. The robustness of proposed GMDH model is also verified through a parametric analysis.

## 2. Result and Discussions

***2.1. Performance Analysis.*** The results of developed GMDH model and the actual experimental observations for training and testing datasets are depicted in Fig.1, respectively. Furthermore, the errors and the best fitted normal distribution on these errors are shown in these figures. As shown, there are good agreements between the predicted conversion percentage by GMDH model and the observed ones for both training and testing datasets.

To quantitatively evaluate the performance of developed model, the statistical error parameters are presented in Table 1 for both training and testing datasets. The comparisons between the results of Li et al. (1997) and Chang et al. (2000) models and the developed GMDH model are depicted in Fig. (2). According to this figure, in general, the developed GMDH model showed a remarkable agreement with experimental results for the whole duration of reaction and outperformed the other models.

---

1- Corresponding Author, PhD in Materials Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology. Email: e.shahmohamadi66@gmail.com
2- Professor of Ceramics, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology.
3- Associate Professor of Ceramics, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology.

toughness compared to the dissimilar weld by ERCu filler, which was due to the existence of much more Ni in the composition.

***3.3. The sigma phase formation.*** The sigma phase is a detrimental compound in stainless steels which may form during manufacturing processes or service life. In the weld zone of the autogenous weld, after post-weld heat treatment, there were some precipitates. Based on the low amount of Ni and high amount of Cr, these precipitates could be the sigma phase (Fig. 2). The results of JMatPro calculations also predicts the formation of sigma phase in the weld zone after heat treatment. The dissimilar weld zones did not contain sigma phase even after heat treatment. It is because of the existence of Cu or Ni/Cu in the composition. The Cu and Ni are austenite stabilizer elements which inhibit the sigma formation. The JMatPro calculations show that adding a little amount of Cu or adding much more Ni to the 316L steel move the sigma phase TTT curves to the lower temperatures and also increase the time needed for sigma phase formation.

## 4. Conclusions

- The autogenous 316 steel weld consists of austenite dendrites. The dissimilar weld fabricated by ERNiCu-7 and ERCu filler metals had a microstructure consisted of Ni/Cu-rich and Cu-rich phases among the stainless-steel dendrites.
- The dissimilar joints had a higher strength comparing with the Cu base metal. The fracture toughness of the weld with ERNiCu-7 filler was highest due to the existence of much more Ni.
- Some sigma phase particles can be found in the autogenous 316 steel weld after heat treatment but the existence of Cu or Ni (austenite stabilizers) in dissimilar copper to 316 steel joints prevents the formation of sigma phase.

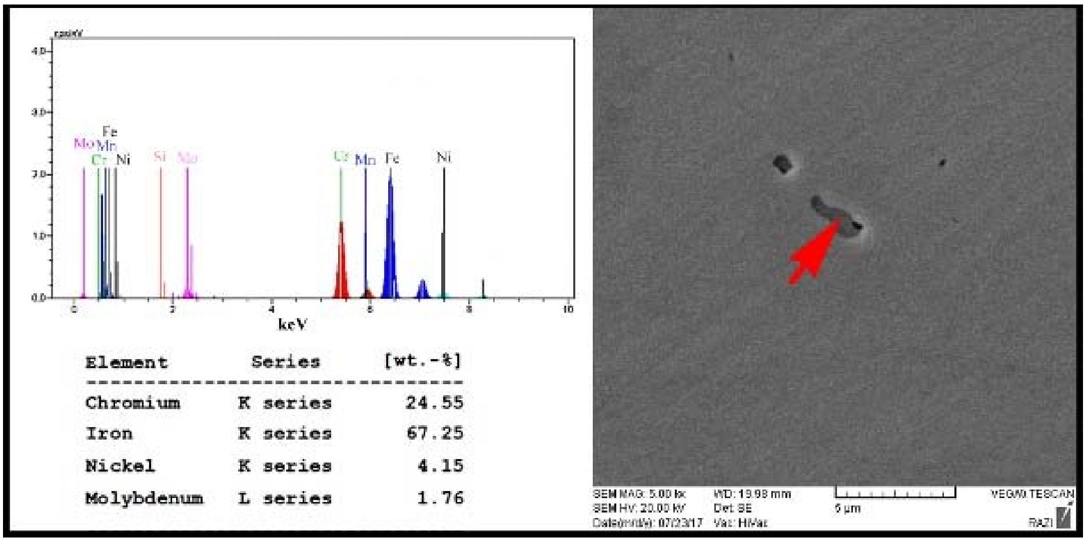



**Fig. 2 – Sigma phase in autogenous 316 steel weld and the EDS results revealed by oxalic acid.**

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.32, No.2, 2021.*

# Evaluation the Microstructure and Mechanical Properties of the Dissimilar Joint between Pure Copper and Stainless Steel 316

Mostafa Jafarzadegan[1] Reza Ahmadi[2*]

Mohammad Talafi Noghani[3] Ahmad Miri[4]

## 1. Introduction

Joining of dissimilar alloys is widely used in different industries. The stainless steels and pure copper have different thermomechanical properties that makes those difficult to weld. However, dissimilar joints of stainless steels and pure copper have a wide range of application in cooling systems and heat exchangers. The joining of copper to stainless steels causes an inhomogeneous structure and may have some problems, including the formation of gaseous pores in copper and formation of sigma phase in stainless steels.

In this paper, the microstructure and mechanical properties of dissimilar GTAW of stainless steel 316 to copper is investigated and the formation of sigma phase after post-weld heat treatment is studied.

## 2. Experimental procedures

The dissimilar joints of stainless steel 316 and commercially pure copper with 5 mm-thick were prepared using GTAW method with two different filler metals (ERNiCu-7 and ERCu). The autogenous welding of stainless steel 316 plates is also performed with 316L filler metal to compare with the dissimilar joints. To investigate the effect of post-weld heat treatment on the joints, the autogenous and dissimilar welds were heat treated at 850°c for 14 hr followed by cooling in the furnace.

## 3. Results and discussions

***3.1. Microstructure.*** The microstructure of autogenous weld of steel 316 showed austenite and small amounts of delta ferrite in the fusion zone. The HAZ of stainless steels represented a slightly grown austenite grains, as well. The formation of delta ferrite at the HAZ near the weld pool prevented the austenite grains growth.

Using ERNiCu-7 and ERCu as filler metals to join cooper to stainless steel 316 resulted in a similar microstructure of HAZs (Fig.1). The copper grains extremely grew from 25 µm in base metal to 170 µm in HAZ. The Copper and iron have a low solubility in each other; therefore, the dissimilar welds consist of two different phases. The welded zones with ERNiCu-7 and ERCu fillers contained the Ni/Cu-rich and Cu-rich phases among the Fe-rich dendrites, respectively. There were some gas pores and inclusions which usually existed in the dissimilar copper to stainless steel joints.

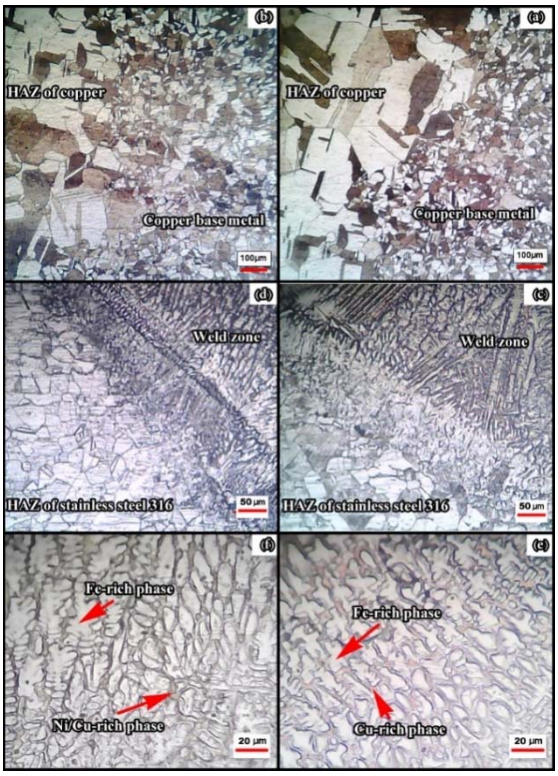



**Fig. 1 – The microstructure of the dissimilar joints. HAZ and base metal of copper in the weld with (a) ERCu and (b) ERNiCu-7 filler; the interface of 316 stainless steel HAZ and the weld zone with (c) ERCu and (d) ERNiCu-7 filler; the middle part of fusion zone with (e) ERCu, and (f) ERNiCu-7 filler.**

***3.2. Mechanical properties.*** The fracture of transversal tensile specimens occurred in copper HAZ which was the result of sever grain growth. The impact test indicated that the higher toughness was related to the autogenous 316 steel. The dissimilar weld by ERNiCu-7 filler had a higher

[1]Assistance professor of materials science, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran
[2*] Corresponding author: Assistant professor of materials science, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran. re.ahmadi@eng.ikiu.ac.ir
[3]Associate professor of materials science, Imam Khomeini International University (IKIU),Qazvin, Iran
[4]MS of materials science.

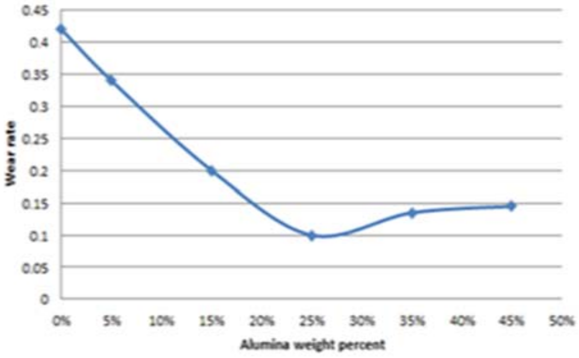



**Fig. 2 The changes of wear rate with different weight percentages of alumina reinforcing phase.**

The best abrasion properties of the produced coatings are obtained in 25% by weight of alumina reinforcing phase. Figure 3 shows the XRD pattern of the sample coated on a copper substrate with a fuel to oxidizer ratio of 1.25 and the use of 25 wt. % graphite.

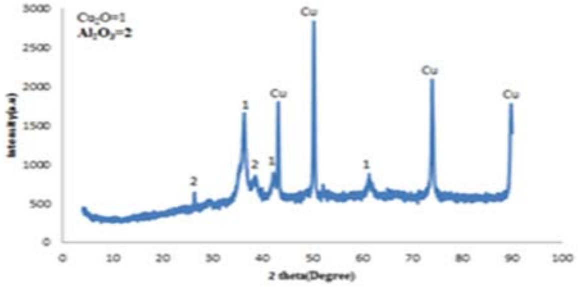



**Fig. 3- X-ray scattering pattern for the sample coated with a fuel to oxidizer ratio of 1.25.**

## 4- Conclusion

1- The highest coating temperature and abrasion resistance were obtained in the ratio of 25 wt. % of the alumina reinforcing phase.

2- The wear resistance results showed 400% increase in the wear resistance of the coated surface compared to the base metal.

3- Copper-alumina nanocomposite coating formed by solution combustion synthesis method had high adhesion strength and contained many pores.

4- This coating was synthesized in only one step and was placed on the copper substrate in the air atmosphere.

5- The particle size of the alumina ceramic phase synthesized in this study was less than 20 nm.

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.32, No.2, 2021.*

# The Increase in the Wear Resistance of Copper Substrate Coated by Cu-$Al_2O_3$ Nanocomposite through Solution Combustion method

Hadi Nasiri[1]* Ehsan Mohammadi[2]

## 1. Introduction

Copper has different usages in industry. However, the low surface mechanical properties i.e., abrasion resistance and hardness are some of the most important limiting factors of its application. The use of ceramic particles such as: $TiO_2$, SiC and $Al_2O_3$ as reinforcing phases of copper matrix is a good way to eliminate mentioned defects. On the other hand, it preserves the inherent properties of the copper phase. Amongst, alumina is the most favorite reinforcing phase due to its cheapness, desirable strength, and stability at high temperatures.

There are many surface engineering methods for the production of the nanocomposite coatings, such as: spraying, sol-gel, co-deposition and milling. Each method has some drawbacks that limit its application. The most important of them are strict control of the coating process, cost, time consuming, the need for sophisticated technology, and complementary operations of these methods. Therefore, the introduce of new methods with high efficiency and low cost is the aim of many researches.

Solution combustion synthesis (SCS) method usually involves the self-propagation reactions in a solution of various metals nitrates and fuels that can be classified according to how the synthesis process is performed. In this research, for the first time, the solution combustion synthesis method was used to produce copper-alumina nanocomposite coatings. In addition, an attempt was made to apply the desired coating on the copper substrate in one step and in the air atmosphere.

## 2. Materials and Method

To produce copper-alumina nanocomposite coating by the SCS method, copper and aluminum nitrates were used as oxidizers and urea was used as fuel. Graphite was also used as an auxiliary material to prevent the oxidation of metallic copper synthesized in the air.

Graphite was mixed thoroughly with copper, aluminum nitrates, and urea. Water was added to the obtained solid mixture. The prepared solution was placed on a hot plate at the temperature of 300 °C. During heating, the solution was constantly stirred by a magnet at 140 rpm. The copper substrate was placed in the container containing the solution. After the water was evaporated and the gel formed, the combustion took place quickly and after about four minutes, the coating settled on the substrate. Wear resistance values measured for coating produced by different weight percentages of alumina (5, 15, 25, 35 and 45 wt. %) as the reinforcing phase.

In order to synthesize products containing 5, 15, 25, 35 and 45% by weight of alumina reinforcing phase, the amount of copper and aluminum nitrates were calculated according to Equation (1). Table 1 shows the stoichiometric coefficients of Equation (1) for the production of coatings with different ratios of alumina as reinforcement phase.

$$aAl(NO_3)_3 + bCu(NO_3)_2 + cCO(NH_2)_2 = dCu + eAl_2O_3 + fCO_2 + gH_2O + hN_2 \quad (1)$$

**Table 1. Coefficients related to Equation 1 for producing coatings with different weight percentages of alumina reinforcing phase**

| Alumina | a | b | c | d | e | f | g | h |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 2 | 30.3 | 65.5 | 30.3 | 1 | 65.5 | 131 | 97.3 |
| 15 | 2 | 9 | 23 | 9 | 1 | 23 | 46 | 33.5 |
| 25 | 2 | 4.8 | 14.6 | 4.8 | 1 | 14.6 | 29.3 | 22.4 |
| 35 | 2 | 3 | 11 | 3 | 1 | 11 | 22 | 17 |
| 45 | 2 | 1.9 | 8.9 | 1.9 | 1 | 8.9 | 17 | 13.8 |

## 3. Results and Discussion

Figure 1 shows the temperature-time curves of the coatings formed with different ratios of the alumina reinforcing phase.

The abrasion behavior of the coated samples with different percentages of alumina phase was studied and the abrasion rate values in terms of different percentages of alumina reinforcement phase are shown in Figure 2.

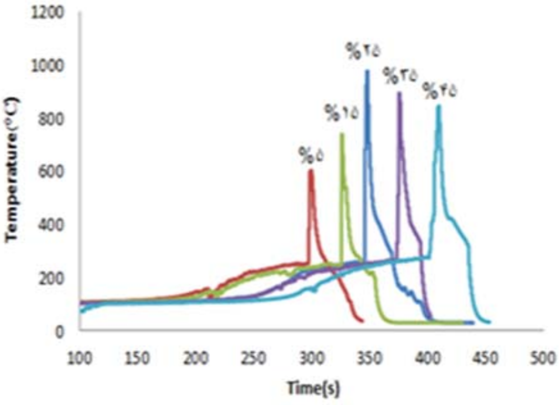



**Fig. 1. Temperature curves with time for samples with different ratios of alumina phase.**

[1]* Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Mechanics and Materials Engineering Faculty, Birjand University of Technology, Birjand, Iran. Email: nasiri@birjandut.ac.ir.

[2] MSc of Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

## CONTENTS


| Title | Authors | Page |
| --- | --- | --- |
| **The Increase in the Wear Resistance of Copper Substrate Coated by Cu-$Al_2O_3$ Nan composite Through Solution Combustion Method** | H. Nasiri - E. Mohammadi | 1 |
| **Evaluation of the Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Joint between Pure Copper and Stainless Steel 316** | M. Jafarzadegan - R. Ahmadi<br>M. Talafi noghani - A. Miri | 11 |
| **Modeling the Effect of the Most Important Factors on the Kinetics Behavior of Silicon Nitration Reaction Based on Group Method of Data Handling** | E.Shahmohamadi - F.GolestaniFard<br>A.Mirhabibi | 27 |
| **The Mechanism of the Reduction of Hematite-Magnetite Concentrate by Graphite-Calcium Carbonate Mixture in Hoganas Process** | S.M.A. Haghi - A.Zabett<br>M. Mirjalili | 45 |
| **Synthesis and Characterization of $CuFe_2O_4$ Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Reactive Red 141 from Aqueous Solution** | V. Mojaver - A. Ahmadpour<br>T. Rohani Bastami - V. Mahmoodi | 57 |
| **Effect of the Content of Graphite in the Slag Powder of the Steel LRF on the Microstructure and Properties of SAW of Ductile Iron** | B. Ghazanfarian - K. Dadashnia<br>S. E. Vahdat | 71 |
| **Investigation of Thermal and Corrosion Behavior of a Ti-Based Bulk Metallic Glass with Composition of $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$** | Z. Jamili Shirvan - Gh. Heidari | 83 |
| **Removal of Arsenic from Pregnant Leaching Solution Using Electrochemical Coagulation Method** | S.M. Moosavirad<br>A. Hasanzadeh-Sablouei | 95 |
| **Novel High-Cycle-Life Soft Actuator Using Silicon Elastomer Matrix and Ethanol** | H. Zamyad -A. M. Ebrahimi<br>S. Sahebian - J. Safaie | 115 |
| **Predication of Hot Flow Behavior of Micro-Alloy Steel Using Modified Johnson-Cook Model** | H. Ahmadi - H. R. Rezaei Ashtiani<br>M. Heidari | 125 |
| **Fatigue Properties of Inconel 625 Alloy Parts Manufactured by Wire Arc Additive Manufacturing Method** | G. Pirouzmanesh M. Sharifitabar<br>M. Shafiee Afarani | 137 |
| **Characterization of the Effect of Type and Amount of Acid and Base Catalyst on the Crystallization and Morphology of Mullite Particles Synthesized by the Sol - Gel Method** | S. M. Hosseini Hosseinabad<br>F. Darvishian Haghighi<br>S. Mollazadeh Beidokhti<br>A.R. Kiani Rashid | 149 |

# JOURNAL OF METALLORGICAL 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 - S. Mollazadeh Beidokhti **Administrative Director:** T. Hooshmand
**Typist**: A. Noie – T. Hooshmand



Journal of Metallorgical 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)

*The Increase in the Wear Resistance of Copper Substrate Coated by Cu-$Al_2O_3$ Nan composite ...* 1
*H. Nasiri - E. Mohammadi*

*Evaluation of the Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Joint between Pure ...* 11
*M. Jafarzadegan - R. Ahmadi - M.Talafi noghani - A.Miri*

*Modeling the Effect of the Most Important Factors on the Kinetics Behavior of Silicon Nitration ...* 27
*E.Shahmohamadi - F.GolestaniFard - A.Mirhabibi*

*The Mechanism of the Reduction of Hematite-Magnetite Concentrate by Graphite-Calcium Carbonate ...* 45
*S.M.A. Haghi - A.Zabett - M. Mirjalili*

*Synthesis and Characterization of $CuFe_2O_4$ Magnetic Nanoparticles and Their Application ...* 57
*V. Mojaver - A. Ahmadpour*
*T. Rohani Bastami - V. Mahmoodi*

*Effect of the Content of Graphite in the Slag Powder of the Steel LRF on the Microstructure ...* 71
*B. Ghazanfarian - K. Dadashnia - S. E. Vahdat*

*Investigation of Thermal and Corrosion Behavior of a Ti-Based Bulk Metallic Glass with Composition of ...* 83
*Z. Jamili Shirvan - Gh. Heidari*

*Removal of Arsenic from Pregnant Leaching Solution Using Electrochemical Coagulation Method* 95
*S.M. Moosavirad - A. Hasanzadeh-Sablouei*

*Novel High-Cycle-Life Soft Actuator Using Silicon Elastomer Matrix and Ethanol* 115
*H. Zamyad -A. M. Ebrahimi - S. Sahebian - J. Safaie*

*Predication of Hot Flow Behavior of Micro-Alloy Steel Using Modified Johnson-Cook Model* 125
*H. Ahmadi - H. R. Rezaei Ashtiani - M. Heidari*

*Fatigue Properties of Inconel 625 Alloy Parts Manufactured by Wire Arc Additive* 137
*G. Pirouzmanesh M. Sharifitabar - M. Shafiee Afarani*

*Characterization of the Effect of Type and Amount of Acid and Base Catalyst on the Crystallization and ...* 149
*S. M. Hosseini Hosseinabad - F. Darvishian Haghighi*
*S. Mollazadeh Beidokhti*
*A.R. Kiani Rashid*

Serial No. 24

Vol. 32, No. 2
Spring & Summer 2021