

بررسی تأثیر ناخالصی‌های اکسیدی بر خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده آلومینیمی

مهدی امیدی^۱، علی شفیعی^۲، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۳، فرهاد غروی

۱- مربی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

۲- استادیار، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مواد

۳- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

۴- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

M_Omidi@iaun.ac.ir

چکیده

حضور ناخالصی‌های اکسیدی که به صورت گوناگون در محصول نهایی ریختگی آلیاژهای آلومینیمی وارد می‌شوند بر خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی تأثیر می‌گذارند. خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده نیز که از طریق ریخته‌گری تولید می‌شوند تحت تأثیر این ناخالصی‌ها قرار دارند. جهت بررسی اثر این نوع ناخالصی‌های اکسیدی بر خواص الکتروشیمیایی آند Al-Zn-In سه روش افزایش ارتفاع بارریزی، افزایش برگشتی و همزدن مذاب مورد استفاده قرار گرفت تا با ورود ناخالصی اکسیدی به مذاب میزان کاهش خواص الکتروشیمیایی (ظرفیت جریان، پتانسیل و راندمان) معین و مشخص گردد. حضور پوسته‌های اکسیدی اثر تلاطم مذاب در حین ریخته‌گری می‌تواند با ایجاد یک سطح غیرخیس شونده جوانه‌زنی حفرات گازی را نیز تشویق نموده و تأثیر مضاعفی بر کاهش ظرفیت جریان داشته باشد. حضور اکسیدهای غوطه‌ور در مذاب که بعد از انجماد در قطعه محبوس می‌گردند عامل دیگری در کاهش ظرفیت جریان می‌باشند. در این تحقیق جهت بررسی تأثیر ارتفاع بارریزی بر عملکرد آند، مذاب با دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد از ارتفاع ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۴۸۰ میلی‌متر درون قالب ریخته شد و پس از هر مرحله نیز نمونه‌برداری جهت آزمایش‌های بعدی صورت گرفت. تأثیر برگشتی نیز با استفاده از مقادیر ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درصد وزنی از براده‌های آلیاژی مورد مطالعه قرار گرفت. همزدن مذاب در زمان‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ دقیقه با وارد نمودن اکسیدهای سطحی به داخل، در کاهش خواص الکتروشیمیایی مؤثر بود. نتایج نشان داد که سه عامل ذکر شده بر مشخصات الکتروشیمیایی آند تأثیر منفی دارد.

واژه‌های کلیدی

ریخته‌گری دقیق، آلیاژ آلومینیم A356، متغیرهای ریخته‌گری، خواص مکانیکی

به اکسیداسیون سطحی به‌ویژه در حالت مذاب دارد. اگر لایه

اکسید متشکله پاره شده و وارد مذاب گردد و یا در حین بارریزی تشکیل و در قطعه حبس شود قطعاً خصوصیات آلیاژ را تحت

۱- مقدمه

آلومینیم به دلیل دارا بودن میل ترکیبی نسبتاً زیاد با اکسیژن تمایل

در حین ریختن مذاب حاصل شده که به دلیل ماهیت غیرخیس شوندگی سطحی، می‌توانند سطوح غیرچسبنده‌ای را ارائه دهند که در قطعه ریختگی به منزله یک ترک واقعی عمل کنند [۵]. به‌علاوه، حضور این سطوح غیر خیس‌شونده (Non-Wettable) در قطعات ریختگی مانند آندهای فداشونده می‌تواند تمایل آند به پسیوشدن و احتمال خوردگی موضعی را افزایش دهند.

تشکیل پوسته‌های اکسیدی در حین فرآیند تولید اگر چه امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد لیکن با توجه به تأثیر منفی آنها در خواص الکتروشیمیایی آند، باید تا حد امکان از حضور آنها در محصول جلوگیری به‌عمل آورد. لذا با کنترل عوامل مهم و مؤثر مانند اغتشاش سطحی، میزان برگشتی و ارتفاع ریزش مذاب باید تا حد امکان از افزایش پوسته‌های اکسیدی در حین تولید جلوگیری کرد.

در این تحقیق جهت بررسی اثر ناخالصی‌های اکسیدی بر خواص الکتروشیمیایی آندهای آلومینیومی همان‌گونه که اشاره شد از سه روش همزدن سطحی مذاب، افزایش میزان برگشتی و تغییر ارتفاع بارریزی استفاده گردیده‌است.

۲- روش تحقیق

برای تهیه آند با ترکیب $Al-5Zn-0.02In$ ، عناصر In و Zn هرکدام به ترتیب به‌صورت خالص و آمیزان $Al-5\%In$ به آلومینیوم خالص تجاری افزوده شدند که ترکیب شیمیایی آند مذکور در جدول (۱) آمده‌است.

عملیات ذوب به‌وسیله یک کوره مقاومتی و درون یک بوتله گرافیتی انجام شد، بدین صورت که پس از تهیه مذاب آلومینیوم در دمای $750^\circ C$ درجه سانتیگراد، عناصر آلیاژی روی و ایندیم به مذاب اضافه گردیدند و جهت ایجاد همگنی بیشتر در مذاب، برای مدت ۱۵ دقیقه در این دما نگهداری شدند.

تأثیر قرار می‌دهد. همچنین ممکن است مقداری مواد ناخواسته ناشی از شارژ مواد اولیه وارد مذاب شده و با مذاب واکنش داده که تولید آخال کرده و این امر می‌تواند تأثیر منفی در عملکرد آلیاژهای آلومینیوم مانند آلیاژهای $Al-Zn-In$ داشته باشد. استفاده از فیلتر و فلاکس‌های مناسب می‌تواند مقداری از آخال‌ها را از درون مذاب خارج نماید [۲ و ۱].

عملکرد آندهای فداشونده آلومینیومی به‌طور مستقیم با خواص الکتروشیمیایی آلیاژ ارتباط دارد. یکی از مهمترین مسائلی که بر روی کیفیت آند تأثیر می‌گذارد فرآیند ذوب و آلیاژسازی است. توزیع عناصر آلیاژی هم در حالت محلول جامد و هم در حالت جدایش یافته به‌عنوان مثال، به‌صورت ذرات فاز دوم مانند ترکیبات بین فلزی و دیگر ناخالصی‌ها بستگی به شرایط ریخته‌گری دارد.

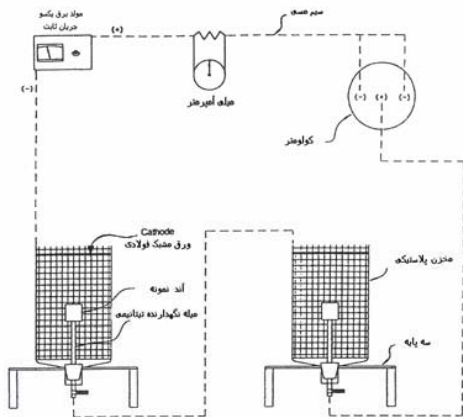
از جمله عواملی که در ریخته‌گری آلومینیوم خواص فیزیکی و مکانیکی آنرا تحت تأثیر قرار می‌دهد حضور اکسید آلومینیوم می‌باشد، اکسید آلومینیوم دارای نقطه ذوب بالایی بوده و در آلومینیوم مذاب و جامد قابلیت انحلال ندارد [۳].

اکسید آلومینیوم به شکل‌های گوناگون (α ، β ، γ ، δ و η) وجود دارد که مهمترین آنها (γ) Al_2O_3 می‌باشد. وزن مخصوص فیلم اکسیدی و سرباره آلومینیومی بین $2/7$ الی $3/9$ گرم بر سانتیمتر مکعب گزارش شده‌است. از این‌رو چنانچه اکسیدی به درون مذاب وارد شود با توجه به قانون استوکس راسب گشته و یا غوطه‌ور می‌گردد، که البته غوطه‌وری آن در مقایسه با شناور شدن آن در سرباره بیشتر محتمل است. اکسیدهای آلومینیوم متشکله را به دو نوع اکسیدهای تازه و اکسیدهای قدیمی تقسیم‌بندی می‌کنند [۴].

در مقایسه با اکسیدهای جدید که دارای ضخامت‌هایی حدود چند نانومتر می‌باشند، اکسیدهای قدیمی دارای ضخامت‌های میکرونی هستند. اکسیدهای جدید همان‌گونه که انتظار می‌رود

جدول (۱): ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده به‌عنوان آند

عناصر	Si	Fe	Cu	Ti	Pb	Zn	In	Al
درصد	۰/۰۸۸	۰/۱۵۲	۰/۰۰۹	۰/۰۰۲	۰/۰۴۰	۴/۹۹۴	۰/۰۲۲	باقیمانده



شکل (۱): طرح شماتیک روش استاندارد NACE

(۲/۵×۲/۵×۲/۵ سانتیمتر) هستند که هر یک درون یک سل قرار دارند. سل‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده از جنس پلاستیک و حاوی محلول ۳ درصد وزنی NaCl بوده که داخل هر یک از آنها یک توری استوانه‌ای از جنس فولاد بدون پوشش، به‌عنوان کاتد قرار دارد و سل‌ها به‌صورت سری توسط سیم به یکدیگر متصل شدند که مدار مربوطه به‌صورت شماتیک در شکل (۱) نشان داده شده است [۶].

دانشیه جریان مورد نیاز برابر با $4\text{mA}/\text{in}^2$ ($0.64\text{ mA}/\text{cm}^2$) بوده که برای تأمین آن از یک منبع تغذیه مستقیم با ولتاژ ۱۲ ولت و برای تعیین میزان بار عبور داده شده از مدار نیز، از یک کولومتر استاندارد دستی استفاده شد [۷].

پس از اتمام آزمایش، محصولات خوردگی توسط محلول اسیدی از سطح نمونه‌ها زدوده شده و نمونه‌ها بوسیله یک ترازوی دیجیتال وزن شدند و آنگاه براساس آن، ظرفیت جریان و راندمان هر آند به‌دست آمد [۸ و ۹].

ظرفیت جریان آند عبارتست از مقدار جریانی که وزن مشخصی از آند می‌تواند تولید کند و طبق رابطه زیر بر حسب آمپرساعت بر کیلوگرم بیان می‌شود:

$$C/W = 1000 \times \text{ظرفیت جریان واقعی (A.h/Kg)} \quad (۱)$$

C: مقدار بار عبور داده شده توسط کولومتر (A.h)

W: میزان تقلیل وزن نمونه‌ها (g)

سپس مذاب را درون کوره، برای مدت ۲۰ ثانیه هم زده و نهایتاً ذوب‌ریزی درون قالب فلزی انجام شد. قالب مورد استفاده دارای کف مسی و جداره چدنی با ابعاد ۲۵×۲۵ میلیمتر و ارتفاع ۶۰ میلیمتر بود. برای اندازه‌گیری دقیق درجه حرارت مذاب نیز از ترموکوپل Ni-NiCr نوع K استفاده گردید. جهت بررسی ناخالصی‌های اکسیدی سه روش مصنوعی ورود اکسید، مورد آزمایش قرار گرفت که در شرایط نامناسب ریخته‌گری امکان ورود به درون آلیاژ را دارند.

الف- افزایش ارتفاع بارریزی: در این مرحله مذاب با درجه حرارت ۷۵۰ درجه سانتیگراد با دبی تقریباً ثابت از ارتفاع‌های ۳، ۶، ۱۲، ۲۴، ۳۶ و ۴۸ سانتیمتر به داخل قالب ریخته شده و پس از هر مرحله نمونه‌برداری جهت آزمایش‌های بعدی صورت گرفت.

ب- افزودن برگشتی‌های آلومینیومی: در این مرحله نیز از براده‌های آلومینیومی با قطر متوسط (۰/۵ الی ۳ میلیمتر) با مقادیر ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درصد وزنی استفاده و پس از ریخته‌گری اثر این نوع اکسیدهای سطحی متشکله بررسی گردید.

ج- تالطم سطحی: ایجاد تالطم سطحی، شکستن پوسته اکسیدی و کشیدن آن به درون توده مذاب توسط همزدن مکانیکی با سرعت ثابت (۲۵۰ دور در دقیقه) در مدت زمان‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ دقیقه انجام شد.

پس از این مرحله جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی، تست‌های مربوطه روی نمونه‌ها اعمال گردید. جهت تعیین ظرفیت جریان و راندمان آندها از استاندارد NACE استفاده گردید که براساس اصل تقلیل وزن آند استوار است و نمونه‌های آندی در این روش، مکعب‌هایی با ابعاد $۱ \times ۱ \times ۱$ اینچ

جدول (۴): تأثیر استفاده از برگشتی بر خواص آند

شماره نمونه	میزان برگشتی (درصد وزنی)	نتایج		
		ظرفیت جریان $Ah.Kg^{-1}$	پتانسیل مدار باز mV_{SCE}	راندمان آند (درصد)
آند مرجع	۰	۲۳۰۸/۷	-۱۰۷۴	۷۷/۴
۶	۱۵	۲۲۷۳/۹	-۱۰۶۱	۷۶/۳
۷	۳۰	۲۱۸۶/۶	-۱۰۴۹	۷۳/۴
۸	۴۵	۲۰۹۵/۳	-۱۰۲۸	۷۰/۳
۹	۶۰	۱۹۸۹/۰	-۱۰۰۴	۶۶/۷

سپس سطح جانبی و یکی از سطوح مقطع نمونه‌ها توسط لاک پوشش داده شد و نمونه فقط در سطح به اندازه ۲/۵ سانتیمتر تحت تماس با محلول ۳ درصد کلرید سدیم قرار گرفت. درون محلول، الکتروود مرجع کالومل، پلاتین و نمونه قرار گرفت که توسط سیم‌های مربوطه به دستگاه وصل گردید.

در ابتدا اطلاعات اولیه شامل رنج اسکن، سرعت اسکن، جرم حجمی نمونه، سطح مقطع در تماس با محلول، اکی‌والان عنصر به دستگاه داده شد. سپس با روشن شدن دستگاه ابتدا پتانسیل مدار باز را از روی صفحه دیجیتالی مشاهده و سپس منحنی تافل (E-Logi) رسم گردید. سرعت اسکن 1 mV/s و سطح مقطع $2/5\text{ cm}^2$ در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و مباحث

در جدول (۲) مشخصات آند بدون اکسید آورده شده است. جدول‌های (۳)، (۴) و (۵) به ترتیب تأثیر ارتفاع بارریزی، تأثیر میزان برگشتی و تأثیر زمان همزدن مذاب (با هدف وارد نمودن اکسیدهای سطحی به مذاب) را بر ظرفیت جریان نشان می‌دهند. هر سه پارامتر روند نسبتاً مشابهی را در کاهش ظرفیت جریان و راندمان آند نشان می‌دهند.

جدول (۲): مشخصات آند مرجع

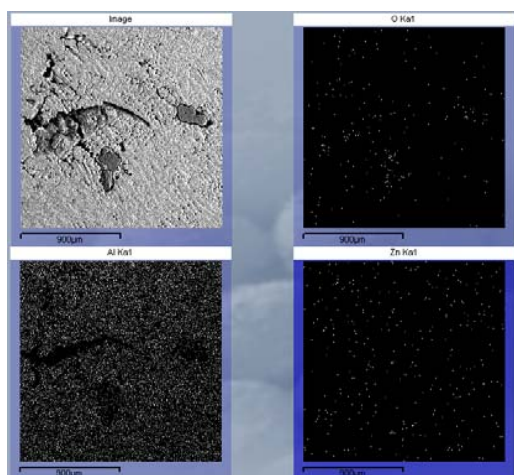
ارتفاع بارریزی (ارتفاع قالب cm)	میزان برگشتی (درصد وزنی)	زمان همزدن (ثانیه)	ظرفیت جریان $Ah.Kg^{-1}$	پتانسیل مدار باز mV_{SCE}	راندمان آند (درصد)
۶	۰	۲۰	۲۳۰۸/۷	-۱۰۷۴	۷۷/۴

جدول (۳): تأثیر ارتفاع ریزش مذاب بر خواص آند

شماره نمونه	ارتفاع بارریزی (cm)	نتایج		
		ظرفیت جریان $Ah.Kg^{-1}$	پتانسیل مدار باز mV_{SCE}	راندمان آند (درصد)
۱	۳	۲۳۱۲/۸	-۱۰۷۹	۷۷/۶
آند مرجع	۶	۲۳۰۸/۷	-۱۰۷۴	۷۷/۴
۲	۱۲	۲۲۶۴/۴	-۱۰۶۳	۷۵/۹
۳	۲۴	۲۱۹۲/۵	-۱۰۴۲	۷۳/۵
۴	۳۶	۲۰۷۴/۶	-۱۰۰۹	۶۹/۶
۵	۴۸	۱۹۶۳/۳	-۹۸۶	۶۵/۸

در تئوری با توجه به قانون فارادی، اگر یک اکی‌والان گرم از یک فلز برابر ۹۶۵۰۰ کولن، بار الکتریکی داشته باشد می‌توان محاسبه کرد که یک کیلوگرم از آلومینیم ظرفیتی برابر ۲۹۸۱/۵ آمپرساعت خواهد داشت. به این مفهوم که اگر یک کیلوگرم از آلومینیم به طور کامل و به صورت الکتروشیمیایی حل شود، در این صورت ۲۹۸۱/۵ آمپرساعت جریان جهت حفاظت سازه از خود اعمال می‌کند. بنابراین ظرفیت تئوری آند ۲۹۸۱/۵ آمپرساعت بر کیلوگرم، می‌باشد [۱۰].

ولی در عمل ظرفیت جریان واقعی آندها کمتر از میزان تئوری آن برای آلومینیم می‌باشد، بنابراین راندمان آند عبارتست از [۱۱]:
(۲) ظرفیت جریان تئوری / ظرفیت جریان واقعی = راندمان آند (%)
برای مشخص کردن رفتار پلاریزاسیون تست پتانسیواستات بر روی نمونه‌های مختلف انجام گرفت. این تست با دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل M273-A و براساس استاندارد ASTM-G4-95 انجام شد. در اینجا همانند آزمایش راندمان، نمونه‌ها آماده سازی گردیدند.



شکل (۳): تصویر X-Ray Map لایه اکسیدی ناشی از ارتفاع بارریزی زیاد

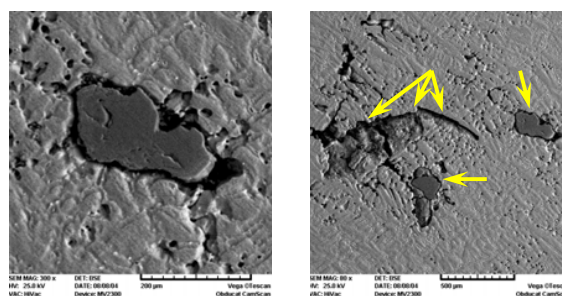
جدول (۵): تأثیر تلاطم سطحی مذاب بر خواص آند

شماره نمونه	زمان همزدن (ثانیه)	نتایج		
		ظرفیت جریان $Ah.Kg^{-1}$	پتانسیل مدار باز mV_{SCE}	راندمان آند (درصد)
آند مرجع	۲۰	۲۳۰۸/۷	-۱۰۷۴	۷۷/۴
۱۰	۶۰	۲۲۸۰/۲	-۱۰۵۷	۷۶/۵
۱۱	۱۲۰	۲۲۵۷/۰	-۱۰۴۱	۷۵/۷
۱۲	۱۸۰	۲۲۳۹/۹	-۱۰۲۳	۷۵/۱
۱۳	۲۴۰	۲۲۱۷/۰	-۱۰۰۹	۷۴/۴
۱۴	۳۰۰	۲۲۰۲/۲	-۹۹۹	۷۳/۹

تأثیر اکسیدهای غیر ترشونده بر خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی کاملاً آشکار بوده و اساساً عواملی چون روش ذوب و آلیاژسازی نادرست، ریخته‌گری نامناسب و ناخالصی‌های گوناگون، کاهش خواص را موجب می‌گردند. آندهای فداشونده بیشتری را نسبت به انواع ناخالصی اکسیدی، گازی و غیره از خود نشان می‌دهند. در ریخته‌گری قطعه‌ای مانند آند وجود ناخالصی‌های اکسیدی که به گونه‌های متفاوتی از نظر شکل و اندازه در حجم جامد باقی می‌مانند می‌تواند خواص الکتروشیمیایی آند را تحت تأثیر قرار داده و عمر آند را به صورت ناخواسته کاهش دهند.

وجود ناخالصی‌ها در آند خوردگی‌های موضعی را تشدید کرده و آند را به‌طور غیرهمگن در معرض خوردگی قرار می‌دهد. با توجه به نکات ذکر شده، جهت مطالعه تأثیر افزایش اکسیدها سه طریقه متفاوت در نظر گرفته شد تا بتوان شرایطی مشابه آنچه در هنگام ریخته‌گری غیراصولی صورت می‌گیرد ایجاد نمود [۱۲].

در حالت اول اثر جریان درهم ایجاد شده ناشی از ارتفاع زیاد ذوب ریزی بررسی شده که نتایج آن در جدول (۳) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در ارتفاع بارریزی کمتر از حدود ۶ سانتیمتر تشکیل فیلم‌های اکسیدی کمتر محتمل است.

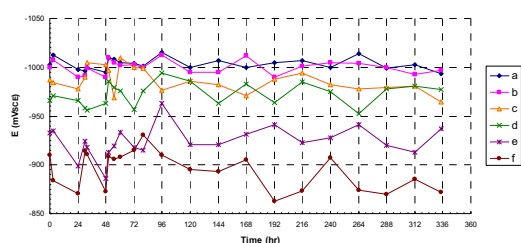


شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی الف- اکسیدهای مشکله ناشی از ارتفاع بارریزی زیاد ب- بزرگنمایی بیشتر از اکسید آلومینیم

قبل از تحلیل روند کاهش لازم است نحوه تشکیل اکسیدها و تأثیرشان بر ریزساختار و ظرفیت جریان توضیح داده شود.

هنگام ذوب آلومینیم، پوسته اکسیدی نسبتاً فشرده‌ای بر روی سطح مذاب تشکیل شده که به مرور زمان، ضخامت آن افزایش می‌یابد.

رشد اکسیدها از سطح مذاب شرایط ترشوندگی بهتری را احراز می‌کنند، در حالی که سطحی که با هوا در تماس است کاملاً سطح غیر ترشونده‌ای را با مذاب آلومینیم فراهم می‌کند که این مواضع غیر ترشونده می‌توانند مراکز مناسبی برای جوانه‌زنی حفرات (گازی یا انقباضی) باشند [۱۲] و افزایش هم‌زمان ناخالصی و عیوب ساختاری را موجب گردند.



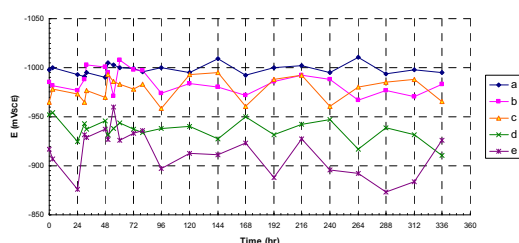
شکل (۶): منحنی پتانسیل - زمان از نمونه‌های ریخته شده آلیاژ

پایه با ارتفاع‌های مختلف بارریزی:

(a) - ۳۰ - (b) ۶۰ (آند مرجع)

(c) - ۱۲۰ - (d) ۲۴۰ - (e) ۳۶۰

(f) - ۴۸۰ میلیمتر



شکل (۷): منحنی پتانسیل - زمان از نمونه‌های ریخته شده آلیاژ

پایه با درصد‌های مختلف برگشتی:

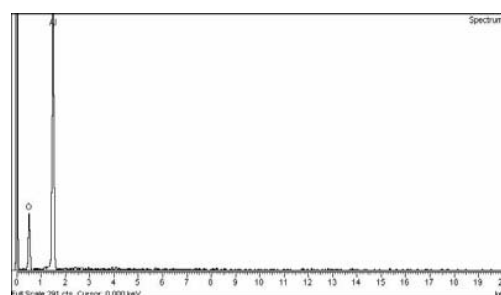
(a) - ۱۵ - (b) ۳۰ (آند مرجع)

(c) - ۴۵ - (d) ۶۰ - (e) ۷۵

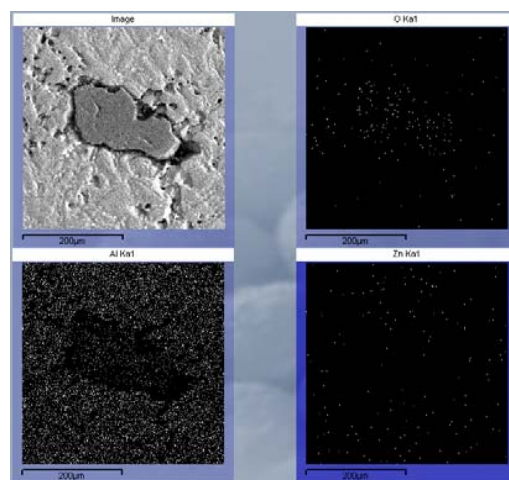
درصد وزنی

نحوه توزیع اکسیژن در شکل (۳) آورده شده است (سمت راست قسمت بالا). نقشه‌های توزیع Zn و Al نیز در تصاویر پائین شکل (۴) نشان داده شده است.

شکل (۲) علاوه بر آنکه فیلم اکسیدی را نشان می‌دهد در دو نقطه پدیده انهدام حباب (Bubble Collapse) را نیز نشان می‌دهد (نقطه B_1 و B_2). تلاطم زیاد مذاب امکان تشکیل حباب را در هنگام ریخته‌گری به گونه‌ای زیاد می‌کند که مذاب موجود در اثر فشار اعمال شده می‌تواند حباب‌های متشکله را پر نماید. ولی به دلیل وجود لایه اکسیدی داخل حباب پر شده قطعه نمی‌تواند درمان واقعی برای پدیده فوق باشد زیرا که فصل مشترک مذاب و لایه اکسیدی داخل حفره قابلیت ترشوندگی



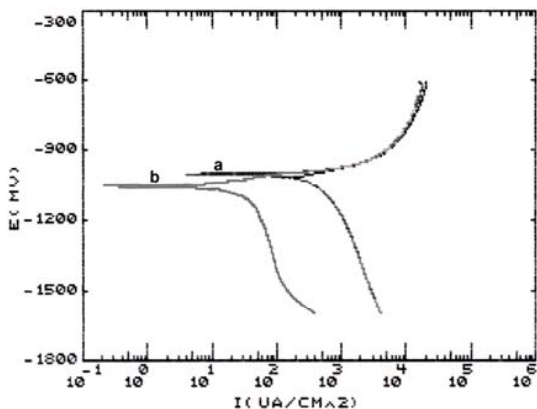
شکل (۴): آنالیز نقطه‌ای EDAX از اکسید آلومینیم



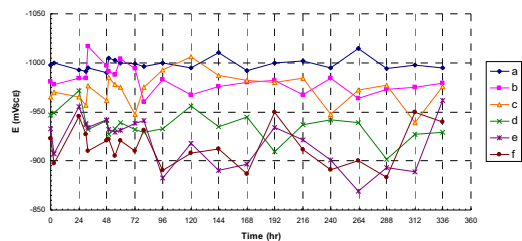
شکل (۵): تصویر X-Ray Map نحوه توزیع عناصر در اطراف اکسید

قابل ذکر است که مطالعات ترنر (Turner) در سال ۱۹۶۵ نیز نشان می‌دهد که جریان درهم و ورود هوا و اکسید به درون مذاب با ریختن از ارتفاع ۸ سانتیمتر به بالا صورت می‌گیرد. در چنین حالتی مذاب تحت نیروی وزن خود تحت تأثیر نیروی کشش سطحی بیشتری قرار گرفته و به جای سیال پیوسته، تمایل به قطره‌ای شدن پیدا می‌کند. با توجه به میل ترکیبی زیاد آلومینیم با اکسیژن، با افزایش سطح واکنش، قطرات در حال ریزش سریعاً اکسیده می‌گردند. لذا میزان اکسیدهای موجود افزایش یافته و نهایتاً در توده منجمد شده محبوس می‌شوند.

شکل (۲) تصویر مربوط به نمونه‌ای را نشان می‌دهد که وجود اکسیدهای مختلف باعث افزایش خوردگی موضعی آند شده‌اند. جهت اطمینان از حضور اکسیدها، نقشه‌برداری (Mapping) از



شکل (۹): منحنی پلاریزاسیون: (a) - ارتفاع بارریزی زیاد (۴۸۰ میلیمتر) (b) - آند مرجع (۶۰ میلیمتر)

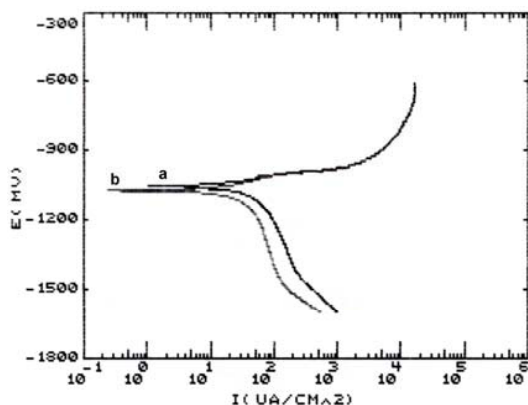


شکل (۸): منحنی پتانسیل - زمان از نمونه‌های ریخته شده آلیاژ پایه با مدت زمان‌های متفاوت همزدن: (a) - ۲۰ (آند مرجع) (b) - ۶۰ (c) - ۱۲۰ (d) - ۱۸۰ (e) - ۲۴۰ (f) - ۳۰۰ ثانیه

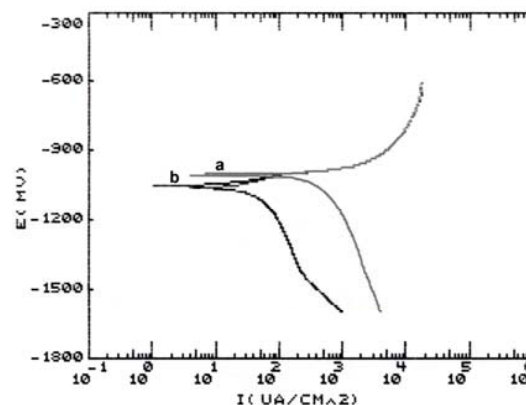
امکان خوردگی بیشتر فصل مشترک بین سطوح اکسیدی و زمینه نسبت به کل سطح فراهم شده و همچنین به دلیل همزدن متوالی مذاب انتظار می‌رود تخلخل‌های ایجاد شده در حین انجماد به مقدار زیادی افزایش یابد. این موارد باعث خوردگی غیریکنواخت آند می‌شود، بنابراین آند ظرفیت جریان کمتری را عرضه می‌کند. بررسی روش‌های گوناگونی که فیلم‌های اکسیدی را به وجود می‌آورند و چگالی آلومینیم را تحت تأثیر قرار می‌دهند (تخلخل و حفرات پراکنده)، نشان می‌دهد که حضور اکسیدها همراه با حفرات گازی (هیدروژنی یا انقباضی) تأثیر شدیدی بر چگالی حالت ریخته‌گری دارند. در حقیقت ایجاد جریان شدید توده مذاب (Bulk Turbulence) تشکیل اکسیدها و نهایتاً حبس آنها را موجب می‌شود. بنابراین حساسیت آندها نسبت به افزایش ارتفاع بارریزی بیشتر است. با توجه شکل‌های (۶) تا (۸) مشاهده می‌شود که تغییرات پتانسیل آندها نسبت به زمان متفاوت است، به طوری که در آندهای حاوی اکسید، تغییرات پتانسیل نسبت به زمان، شدیدتر از آند مرجع می‌باشد. آند بدون اکسید در مقایسه با آندهای ذکر شده تغییرات پتانسیل کمتری نسبت به زمان دارد. این تأثیر مربوط به یکنواختی در ساختار در صورت عدم وجود اکسید است که باعث پایداری پتانسیل و خوردگی یکنواخت‌تر می‌شود.

کامل را ندارند. و همان‌گونه که شکل (۲-ب) نشان می‌دهد فصل مشترک شدیداً در معرض خوردگی می‌باشد. حضور حفرات (احتمالاً انقباضی) در کنار فیلم اکسیدی (A) مؤید آنست که فیلم اکسیدی مرکز مناسبی برای جوانه‌زنی فاز گازی (حفره انقباضی و یا گازی) نیز می‌باشد.

شکل (۴) آنالیز نقطه‌ای مربوط به فصل مشترک شکل (۲-ب) را نشان می‌دهد. نقشه‌برداری (Mapping) شکل (۵) نیز نحوه توزیع عناصری چون اکسیژن، آلومینیم و روی را مشخص می‌نماید. همان‌گونه که شکل (۵) نشان می‌دهد میزان اکسیژن موجود در سطح نسبت به پیرامون آن کاملاً قابل تفکیک می‌باشد. جدول (۴) اثر استفاده از میزان برگشتی (به صورت درصد) را نشان می‌دهد. با افزایش میزان برگشتی، میزان اکسیدهای سطحی و احتمال حبس آنها در مذاب زیاد می‌گردد. این اکسیدهای محبوس در قطعه ریخته‌گری به‌طور پراکنده قرار گرفته و حساسیت بیشتری را نسبت به خوردگی موضعی ایجاد می‌کند و لذا در آندها می‌تواند اثر تعیین‌کننده‌ای بر کاهش ظرفیت جریان داشته باشند. نتایج مربوط به تأثیر همزدن مذاب در جدول (۵) نشان می‌دهد که ظرفیت جریان با افزایش میزان همزدن، کاهش می‌یابد. با افزایش زمان همزدن و نتیجتاً افزایش میزان اکسید سطحی خرد شده که به درون هدایت می‌گردد،



شکل (۱۱): منحنی پلاریزاسیون: (a) - همزدن زیاد (۳۰۰ ثانیه) (b) - آند مرجع (۲۰ ثانیه)



شکل (۱۰): منحنی پلاریزاسیون: (a) - برگشتی زیاد (۶۰ درصد وزنی) (b) - آند مرجع (صفر درصد وزنی)

آند فداشونده به کار می‌رود، نوساناتی در سطح حل شده ایجاد می‌گردد که این نوسانات موجب انحلال غیریکنواخت آند شده و باعث ناپایداری پتانسیل آندی در اثر گذشت زمان می‌شود [۱۳].

در آندهای Al-Zn-In آغاز حملات خوردگی با مناطق غنی از روی و ایندیم در ارتباط است. حملات ترجیحاً از مرز دانه‌ها آغاز می‌شود. سپس از مناطق دندریتی به داخل دانه گسترش می‌یابد. خوردگی ابتدا از مناطق بین دندریتی (نسبت به بازوهای دندریتی) شروع می‌شود. علت این امر تجمع عناصر آلیاژی در هنگام انجماد در مناطق بین دندریتی می‌باشد [۱۴].

این عناصر آلیاژی فعالیت بالایی داشته، لذا عدم توزیع آنها در زمینه آلیاژ موجب خوردگی غیریکنواخت زمینه خواهد شد. به‌طور کلی در آندهای فداشونده در سیستم دوتایی Al-Zn عنصر روی تمایل به رانده شدن به مناطق بین دندریتی دارد، که علت این امر کمتر بودن نقطه ذوب روی نسبت به آلومینیم است [۱۵]. تحت پلاریزاسیون، این تغییرات ترکیبی موجب مساعد شدن شروع و رشد حفرات میکرو و ماکرو می‌شوند. این حفرات عامل کاهش راندمان آندی به دو صورت می‌شوند:

یکی کاهش جرم مکانیکی (جرم متصل شده) و دیگری کاهش خواص الکتروشیمیایی که در کل باعث عملکرد نامناسب آند برای حفاظت از کاتد می‌گردد. در صورت عدم وجود اکسیدها،

همچنین با توجه به شکل‌های مذکور می‌توان نتیجه گرفت که نمونه ریخته شده بدون ناخالصی اکسیدی، نسبت به نمونه‌های دیگر علاوه بر پتانسیل منفی‌تر، پایداری بیشتری در پتانسیل دارد. با ایجاد ساختار با گرادیان غلظتی زیاد خواص الکتروشیمیایی متفاوتی از آند به‌وجود می‌آید. وقتی ساختار مناسب باشد و غلظت عناصر در آلیاژ یکنواخت باشد با ایجاد خوردگی یکنواخت، سطح بیشتری از آند در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد و با آزاد شدن تعداد الکترون بیشتر پتانسیل آند منفی‌تر و پایدارتر می‌شود.

در شکل‌های (۶) تا (۸) به ترتیب تأثیر ارتفاع بارریزی، تأثیر میزان برگشتی و تأثیر زمان همزدن مذاب را بر منحنی پتانسیل-زمان دیده می‌شود. هر سه پارامتر روند نسبتاً مشابهی را در کاهش پایداری پتانسیل نشان می‌دهند. با توجه به منحنی‌های مذکور می‌توان گفت که با تشکیل لایه اکسیدی Al_2O_3 ناپایداری شدیدی در آندها مشاهده می‌شود که علت این امر خوردگی پراکنده آندها به دلیل وجود اکسیدهای جدید (ناشی از ارتفاع بارریزی زیاد) و اکسیدهای قدیم (ناشی از برگشتی‌های آلیاژی) و همچنین حفرات گازی ایجاد شده در اثر همزدن مذاب، می‌باشد. ایندیم به‌طور غیرهمگن در مذاب آلیاژ Al-Zn-In پخش می‌شود و به این دلیل زمانی که آلیاژ ذکر شده به‌عنوان

پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر می‌رود که علت این امر عدم توزیع یکنواخت عناصر آلیاژی و وجود اکسیدهای درشت در این حالت می‌باشد. در شکل (۹) - ب به علت پخش یکنواخت‌تر عناصر آلیاژی، پتانسیل منفی‌تر بوده و شدت جریان کاتدی بهتر می‌شود. در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) نیز این حالت دیده می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

۱- روش ذوب و شرایط ریخته‌گری بر روی نحوه عملکرد و ساختار فیزیکی آند تأثیر مستقیم دارد و می‌تواند بر روی کیفیت آندهای تولید شده اثر گذارد.

۲- تلاطم مذاب ناشی از همزدن مذاب، ارتفاع زیاد بارریزی و همچنین میزان برگشتی زیاد بر ظرفیت جریان آندهای آلومینیومی تأثیر نامطلوب می‌گذارد و چگالی آنها را نیز کاهش می‌دهد.

۳- حضور ناخالصی‌های اکسیدی که در اثر جریان متلاطم در درون قطعه محبوس می‌شوند علاوه بر کاهش ظرفیت جریان موجب کاهش خواص مکانیکی آند شده و علاوه بر تمایل آند به پسیو شدن امکان خرد شدن فیزیکی آند نیز افزایش می‌یابد.

۴- حضور هرگونه ناخالصی در آندهای آلومینیومی سبب کاهش ظرفیت جریان می‌شود. عاملی که حالت پیوستگی بیشتری را در پوسته‌های اکسیدی ارائه نماید بر کاهش ظرفیت جریان تأثیر بیشتری دارد. از میان روش‌های ایجاد کننده پوسته اکسیدی، افزایش ارتفاع ریزش مذاب در مقایسه با دیگر روش‌های همزدن مذاب و افزایش درصد برگشتی مضرتر می‌باشد.

۵- پوسته‌های اکسیدی که در حالت مذاب ایجاد می‌شوند با ارائه یک سطح غیرترشونده مکان مناسبی برای جوانه‌زنی حفرات بوده و تأثیر مضاعف (اکسید و تخلخل) در کاهش ظرفیت جریان و راندمان آند دارند. وجود این حفرات با افزایش تخلخل و کاهش دانسیته همراه خواهد بود.

توزیع رسوبات تجمع یافته در مرز دانه‌ها و مناطق بین دندریتی یکنواخت‌تر می‌شوند و به صورت همگن‌تری در زمینه پخش می‌گردند. در این حالت خوردگی و توزیع حفرات یکنواخت‌تر می‌گردد (شکل آند مرجع).

مشاهده ظاهری نمونه‌ها پس از آزمایش خوردگی نشان می‌دهد که خوردگی نمونه‌های حاوی اکسید به صورت حفره‌های موضعی شدید و عمیق‌تر نسبت به نمونه‌های بدون اکسید می‌باشد. به طور کلی جذب سطحی یون‌های خورنده کلراید، بر روی مراکز عیب لایه اکسیدی، نفوذ آنها به داخل و تجمع آنها در مکان‌های معیوب به عنوان توضیح مناسبی برای هسته‌زایی حفره بیان شده است [۱۶].

در صورت نبودن اکسیدها خوردگی به صورت یکنواخت‌تر صورت می‌گیرد. در نتیجه باعث افزایش ظرفیت جریان نیز می‌شود. در این حالت از خوردگی موضعی آند جلوگیری می‌شود. مشاهده ظاهری آندها نشان می‌دهد که آند بدون اکسید از خوردگی و حفره‌دار شدن یکنواخت‌تری برخوردار است. شکل‌های (۹) تا (۱۱) نتایج آزمایش پلاریزاسیون را نشان می‌دهد. شکل‌های (۹)، (۱۰) و (۱۱) منحنی‌های پلاریزاسیون آندها را در محلول ۳ درصد نمک نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌های مذکور، شدت جریان آندی در کلیه نمونه‌ها ثابت ولی شدت جریان کاتدی متفاوت می‌باشد. بنابراین کنترل کننده خوردگی در این نمونه‌ها، واکنش کاتدی است. توزیع مناسب عناصر روی و ایندیم در ساختار آلیاژ، باعث جریان کاتدی مطلوب و پتانسیل منفی‌تر در آند می‌شود. آزمایش‌های انجام شده با نمونه‌های ریخته شده بدون اکسید و حاوی اکسید نشان می‌دهد که در نمونه بدون اکسید، جریان احیاء اکسیژن پائین‌تر بوده و کاتد در این حالت، بهتر محافظت می‌شود.

در شکل (۹) - ب (آند مرجع) دیده می‌شود که با نبودن اکسیدها و در نتیجه پخش یکنواخت‌تر عناصر روی و ایندیم، هیچ‌گونه پسیو شدن و پلاریزاسیون اتفاق نمی‌افتد. در شکل (۹) - الف (ارتفاع بارریزی زیاد ۴۸۰ میلی‌متر) جریان کاتدی بدتر شده و

۵- مراجع

- [10] L. J. Durney, "Electro Plating Engineering Hand Book", 4th Edition, Copy Write 1984.
- [11] J. Britton, "Quality Assurance for Offshore Aluminum Sacrificial Anodes", Material Processing, Oct, Vol. 18, pp. 85-97, 1993.
- [12] P. S. Mohanty, F. H. Samuel and J. E. Gruzleski, "Studies on Addition of Inclusions to the Molten Aluminum Using a Novel Technique", Metallurgical and Materials Transactions B, 26B, pp. 103-107, 1995.
- [13] A. Venogupal, V. Sram, "Evidence of Dissolution-Redeposition Mechanism in Activation of Aluminium by Indium", British Corrosion Journal, Vol. 31, pp. 46-50, 1996.
- [14] A.G. Munoz, S.B. Saidman, J.B. Bessone, "Corrosion of an Al-Zn-In Alloy in Chloride Media", Corrosion Science, Vol. 44, pp. 2171-2182, 2002.
- [15] D. R. Salinas, J. Bessone, "Influence of Alloying Elements and Microstructure on Aluminum Sacrificial Anode Performance: Case of Al-Zn", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 29, pp. 1063-1071, 1999.
- [1] س شستری، آلومینیم و آلیاژهای آن، انتشارات مرکز تحقیقات آلومینیوم، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۹.
- [2] Metals Hand Book, "Casting", 9th ed, Vol. 15, pp. 234-242, 1992.
- [3] D. V. Neff and P. V. Cooper, "Clean Metal for Al Foundry: New Technology", AFS, 98, p. 234, 1990.
- [4] J. Campbell, "Castings", London, Butterworth-Heinemann, 18, 1991.
- [5] N. R. Green and J. Campbell, Presented at E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 4-7 May, 1993.
- [6] NACE International Standard Test Method, TM-0190-90, 1990.
- [7] J. Jankoveski, J. Szukaski, Material Performance, p. 22, 1991.
- [8] ASTM Standard G 97-89 (reApproved 1995).
- [9] J. Genesca, J. Juarez, Contributions to science, Institute of Estadis Catalans, Barcelona, Vol. 1, No. 3, p. 331.