

بررسی اثر فرآیند فعال‌سازی مذاب با اعمال کرنش (SIMA) بر ریزساختار و رفتار

الکتروشیمیایی آند فداشونده روی در محیط شبیه‌سازی شده‌ی آب دریا

بهروز شایق بروجنی*^۱، مجید ملیانان^۲، پیام رئیسی گوجانی^۳، محمدرضا قشقایی^۲^۱دانشگاه شهرکرد، دانشکده فنی و مهندسی، شهرکرد، ایران.^۲دانشگاه آزاد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران.^۳دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، کرمان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۰/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۵/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۷/۵

چکیده روی و آلیاژهای آن به واسطه کاربرد وسیع در سیستم‌های حفاظت کاتدی به عنوان آندهای فداشونده شناخته شده‌اند. مشکلات ناشی از فشار بخار بالای این فلز در فرآیند ذوب و ریخته‌گری، باعث شده که فرآیندهای اصلاح ساختار میکروسکوپی در حالت جامد برای روی بسیار مورد توجه قرار گیرد. فرآیند فعال‌سازی مذاب با اعمال کرنش (SIMA) یکی از فرآیندهای شکل‌دهی نیمه جامد در تولید قطعات با ساختار غیردندریتی است. در این پژوهش، اثر فرآیند SIMA بر ریزساختار و رفتار الکتروشیمیایی آند فداشونده‌ی روی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها تحت نرخ کرنش‌های ۵۰-۲۰٪، دماهای مختلف در محدوده ۴۲۵-۴۳۵°C و زمان‌های ۱۰-۴۰ min قرار گرفتند. ریزساختار بهینه کروی شده در شرایط ۵۰٪ کارسرد، دمای ۴۳۰°C و در مدت زمان ۱۰ min به دست آمد. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون و آزمون آند بر روی نمونه بهینه کروی شده، بیانگر کاهش محسوس ۹۰٪ چگالی جریان خوردگی الکتروشیمیایی و کاهش اندک بازدهی آند نسبت به نمونه خام است. آنالیز عنصری (EDX)، تصاویر متالوگرافی و پروفیل میکروسختی، تجمع عناصر آلیاژی بر روی مرزخانه و تبدیل خوردگی یکنواخت به موضعی و در نتیجه کاهش بازدهی آند بعد از فرآیند SIMA را نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: آند فداشونده روی، فرآیند SIMA، آزمون پلاریزاسیون، آزمون آند، پروفیل میکروسختی.

Investigation of the Effects of SIMA Process on Microstructure and Electrochemical Behavior of Zn Sacrificial Anode in Simulated Sea Water

Behrooz Shayegh Boroujeny*¹, Majid Moolyanian², Payam Raiesi Goojani³, Mohammadreza Ghashghayi²¹University of Shahrekord Shahrekord, Department of Engineering, Sharekord, Iran.²Islamic Azad University, Najafabad Branch, Advanced Material Research Center, Esfahan, Iran.³Graduate University of Advanced Technology of Kerman, Department of science and new technology, Kerman, Iran

Abstract Zinc and its alloys have been recognized as sacrificial anodes due to being widely used in cathodic protection systems. Problems caused by the high vapor pressure of this metal in the process of melting and casting have caused that reform processes of the microscopic structure in the solid state for zinc attract a lot of attention. Strain-induced melt activation (SIMA) process is one of the semi-solid forming processes in the production of parts with non-dendritic structure. In this study, the effect of SIMA process on microstructure and electrochemical behavior of zinc sacrificial anode has been examined. The samples were placed under the strain rates of 20-50%, different temperatures in the range of 425-435°C and time periods of 10-40 minutes. Optimal spherical microstructure was obtained in 50% cold work conditions, temperature of 430°C and 10 minutes. The results obtained from the polarization test and anode test on the optimal spherical sample indicate a tangible reduction in electrochemical corrosion current density by 90% and a slight decrease in anode efficiency compared to the raw sample. Elemental analysis (EDX), metallography images and microhardness profile show the concentration of alloying elements on grain boundary and turning of uniform corrosion into localized corrosion and thus reduced anode efficiency after SIMA process.

Keywords: Zinc sacrificial anode, SIMA process, polarization test, anode test, microhardness profile.

۱- مقدمه

روی به دلیل موقعیت پایین خود در جدول سری الکتروموتوری، یک ماده رایج مورد استفاده برای ساخت آند های فداشونده است. در طول تاریخ، آندهای فداشونده روی به عنوان گسترده‌ترین کاربردهای موجود در آب دریا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین آند فداشونده‌ی روی دارای استفاده وسیعی برای حفاظت کاتدیک مخازن آب گرم، مخازن ذخیره‌سازی سوخت، سازه‌های فلزی در زیرزمین و سازه‌های بتنی مسلح فولادی است. روی به عنوان یک ماده آندی به دلیل داشتن مزایای متفاوت در بسیاری از محیط‌ها، در مقایسه با دیگر فلزات الکتروود با پتانسیل پایین مثل آلومینیوم و منیزیم، رایج‌تر است. از جمله این مزایا می‌توان به عدم غیرفعال (پسیو) شدن (در مقایسه با آلومینیوم) و دارا بودن نرخ خوردگی پایین و به دنبال آن بهره‌وری بالا (در مقایسه با منیزیم) اشاره نمود [۵]. روش‌های ذوب، آلیاژسازی و ریخته‌گری می‌تواند بر روی کیفیت آندهای تولید شده اثر گذارد. بنابراین، در تهیه‌ی آندهای فداشونده باید دقت شود تا ترکیب نهایی آند با مشخصات مورد نظر مطابقت داشته باشد [۶].

مشکلات ناشی از فشار بالای بخار فلز روی در فرآیند ذوب و ریخته‌گری و همچنین عوامل موثر بر بازدهی آند فداشونده مثل اندازه دانه، توزیع عناصر آلیاژی و عیوب ناشی از ریخته‌گری (تخلخل و ...)، باعث شده که فرآیندهای اصلاح ساختار میکروسکوپی در حالت جامد برای روی بسیار مورد توجه قرار گیرد. علاوه‌براین در بعضی کاربردهای آند فداشونده خواص مکانیکی نیز بسیار مهم هستند. از آنجا که طبق مطالعات گذشته [۴]، فرآیند SIMA باعث بهبود ریزساختار و خواص مکانیکی می‌شود، لذا در این پژوهش به بررسی اثر این فرآیند بر روی خواص الکتروشیمیایی آند فدا-شونده روی پرداخته شده است.

۲- روش تحقیق

آند فداشونده‌ی روی مورد استفاده در این پژوهش، تولید شرکت برنا گداز بوده و ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است. نمونه‌های مکعبی با ابعاد ۱۰ mm توسط برش سیم آماده و سپس توسط دستگاه فشار ستام (SANTAM) مدل STM-150 با نیروی ۱۵ تن و با سرعت ۳ mm/min تحت کرنش‌های مختلف قرار گرفتند.

فرآیند SIMA (Strain Induced Melt Activation) در سال ۱۹۸۳ توسط یونگ [۱] به عنوان یکی از روش‌هایی که توانایی ایجاد ساختار غیردندریتی و گلبولی در ریزساختار نیمه‌جامد را دارد، معرفی شد. روش SIMA در مقایسه با دیگر روش‌های کروی کردن ریزساختار، از مزایایی مانند سادگی، قابلیت کنترل آسان، عدم نیاز به تجهیزات ویژه، هزینه حداقل، جلوگیری از ذوب کامل فلز، قابلیت استفاده برای آلیاژهایی با دمای ذوب بالا و پایین و کاهش محسوس مشکل اکسیداسیون و سوختن بهره‌مند است [۲]. ساختار ایده‌آل ایجاد شده توسط این فرآیند به وسیله‌ی تغییرشکل و سپس عملیات حرارتی در محدوده‌ی نیمه‌جامد خمیری به دست می‌آید. پارامترهایی مانند زمان حرارت‌دهی، دما و میزان کار سرد جزء عوامل بحرانی در کنترل ریزساختار نیمه‌جامد در فرآیند SIMA محسوب می‌شوند. اگرچه این فرآیند مدت زیادی است که مورد توجه قرار گرفته ولی سازوکار دقیق تغییرشکل ساختار دندریتی به ساختار هم‌محور کروی به خوبی مشخص نشده است. سازوکاری که تاکنون برای تغییرشکل و تشکیل دانه‌های هم‌محور به این روش پذیرفته شده بر مبنای مدل تبلور مجدد دوهرتی استوار است [۳].

برخلاف اغلب روش‌های تولید مواد نیمه‌جامد که بر کنترل ریزساختار حین انجماد ماده (شکستن دندریت‌ها و جلوگیری از تشکیل ساختار دندریتی) استوارند، در این روش با اعمال کار مکانیکی و ذخیره‌ی کرنش در ماده، نیروی محرکه لازم جهت تبلور مجدد دانه‌های جدید هم‌محور فراهم می‌شود که در ادامه‌ی گرمایش ماده به منطقه نیمه‌جامد، ذوب در مرزهای شبکه‌ی کروی ساختار تبلور مجدد یافته جوانه زده و بدین ترتیب ساختار نیمه‌جامد کروی حاصل می‌گردد. امروزه روش SIMA در مقیاس تولید وسیع و صنعتی بیشتر مورد توجه است چرا که نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختاری، خواص مکانیکی و سرعت تولید بهتر و قابل قبول‌تر آن را نسبت به سایر روش‌ها نشان می‌دهد. ریزساختار نهایی این فرآیند، گلبول‌های کروی و ریزتر و در نتیجه‌ی آن سیلان و رفتار ژئولوژیکی بهتر شمش‌ها را نشان می‌دهد [۴].

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ روی مورد استفاده در پژوهش.

عناصر	درصد وزنی عناصر
آلومینیوم	۰٫۳۶٪
کادمیوم	۰٫۰۴٪
سرب	۰٫۰۰۱٪
مس	۰٫۰۰۳٪
آهن	۰٫۰۰۴٪
روی	باقی مانده

که با افزایش دما درصد فاز مذاب نیز افزایش می‌یابد. همچنین زمان و کرنش اعمالی به صورت سعی و خطا، تحقیقات گذشته و با بررسی ریزساختار در زمان و کرنش‌های مختلف به دست آمد. به نحوی که در زمان و کرنش کمتر از دمای حداقل در نظر گرفته شده، هیچ‌گونه کروی شدن مشاهده نشد و در زمان و کرنش‌های بیشتر از حداقل دمای در نظر گرفته شده نیز ساختار به طور کامل معیوب می‌گردید.

جهت مشاهده ریزساختار و مورفولوژی آند فداشونده روی قبل و بعد از فرآیند SIMA از میکروسکوپ نوری المپیوس (Olympus) مدل CK40M و جهت مشاهده مورفولوژی و ریزساختار سطوح پلاریزه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO-VP435 استفاده گردید.

پروفیل میکروسختی نمونه‌ها برحسب سختی ویکرز از نواحی مرکز دانه، مرز دانه و مجاور مرز دانه به وسیله دستگاه میکروسختی استرورس (Struers) مدل دورامین ۲۰ (Duramin 20) به دست آمد. این آزمون با اعمال نیرویی معادل ۹۸٫۷۰ میلی نیوتن و به مدت ۱۰ ثانیه از سطوح عرضی نمونه‌ها در ۱۰ نقطه انجام و میانگین آن‌ها به عنوان میکروسختی اعلام شد.

جهت انجام آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از دستگاه Princeton Applied Research مدل Parstat 2273A و محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم به عنوان الکترولیت استفاده شد. برای بررسی عملکرد فرآیند نیمه‌جامد SIMA روی نمونه‌ها، آزمون آند برطبق استاندارد DNV-RP-B401 و در محیط شبیه‌سازی شده‌ی آب دریا (استاندارد ASTM-D-1141) انجام شد. منبع تغذیه با جریان مستقیم (DC) به مدت زمان چهار روز (۹۶ ساعت) با چگالی جریان‌های مختلف طبق جدول ۲ به نمونه‌ها متصل شد. این آزمون برای نمونه‌های خام و نمونه‌های تحت عملیات بهینه‌ی SIMA (در دمای ۴۳۰°C، زمان نگهداری ۱۰min و با کرنش‌های ۳۰٪ و ۵۰٪) انجام شد.

جدول ۲. چگالی جریان اعمالی به نمونه‌ها طی چهار روز در آزمون آند.

روز	اول	دوم	سوم	چهارم
چگالی جریان (mA/cm ²)	۱٫۵	۰٫۴	۴	۱٫۵

در مدار ایجاد شده جهت اعمال جریان، از یک کلومتر مسی جهت محاسبه‌ی میزان جریان عبور یافته بر حسب

به منظور تعیین محدوده دماهای شروع و پایان فرآیند ذوب از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان (Simultaneous Thermal Analysis) مدل PL-STA-1640 استفاده و این دماها معادل ۴۲۰ و ۴۴۰°C برآورد شد. نمونه‌ها پس از اعمال کار سرد در کوره تحت گاز محافظ آرگون در محدوده نیمه‌جامد (دمای بین خطوط لیکوئیدوس و سالییدوس)، با نرخ گرم شدن ۵°C/min عملیات حرارتی شدند.

برای بررسی دقیق‌تر اندازه دانه‌ها و همچنین میزان کروی شدن نمونه‌ها از برنامه آنالیز تصویری کلمکس (Clemex) استفاده شد. قطر متوسط دانه‌ها و فاکتور شکل به ترتیب به کمک معادلات ۱ و ۲ محاسبه شدند [۷].

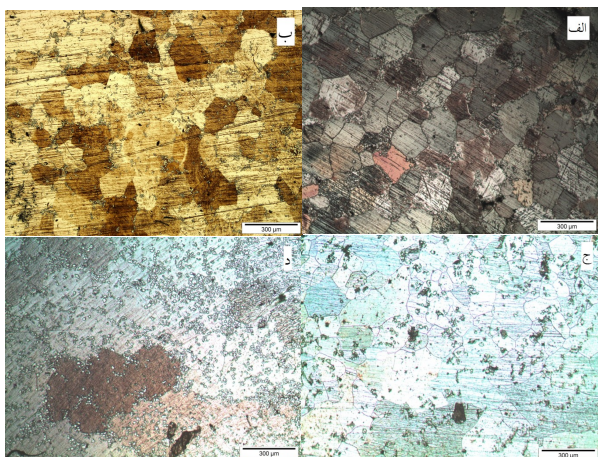
$$\text{Deg} = \frac{\sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{4A}{\pi}}}{N} \quad (1)$$

$$\text{SF} = 1 / \left(\frac{\sum_{i=1}^N p^2}{N} \right) \quad (2)$$

که A مساحت دانه، P محیط، N تعداد دانه‌ها، Deg اندازه دانه و SF فاکتور شکل هستند. فاکتور شکل معیاری برای میزان کروی بودن دانه‌ها است به طوری که هرچه به یک نزدیکتر باشد میزان گلولی شدن دانه‌ها بیشتر خواهد بود [۸].

برای دستیابی به ریزساختار بهینه کروی، سه متغیر زمان، دما و میزان کرنش مورد بررسی قرار گرفت. اعمال کرنش‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد، دماهای عملیات حرارتی در منطقه نیمه‌جامد (با توجه به آزمون STA)، ۴۲۵، ۴۳۰ و ۴۳۵°C و زمان‌های نگهداری در کوره ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰min انتخاب شدند. لازم به ذکر است، دماهای نگهداری نیمه‌جامد به گونه‌ای انتخاب شدند که درصدهای مختلف فاز مایع در هنگام حرارت‌دهی تشکیل شود. پس در محدوده دمایی نیمه جامد (بین دمای سالییدوس و لیکوئیدوس)، سه دما انتخاب شد

افتد. با افزایش زمان عملیات، دانه‌ها رشد کرده و از حالت کروی خارج می‌شوند. براساس نتایج شکل ۶ (الف) ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان نگهداری، اندازه دانه افزایش و میزان گلبولی شدن کاهش می‌یابد. کاهش میزان کروی شدن دانه‌ها در زمان‌های طولانی، به‌طور کامل محسوس بوده و می‌توان علت آن را با سازوکار به هم آمیختگی توضیح داد. چون دما ثابت و زمان نگهداری طولانی است، پس ذرات نیمه‌جامد در حالت سکون قرار دارند. ذرات گلبولی تمایل دارند که به یکدیگر پیوسته و گرانیوی را افزایش دهند. این پدیده باعث کاهش شاخص کروی شدن دانه‌ها می‌شود [۹]. طبق سازوکار استووالد، با افزایش زمان نگهداری، مذاب شکل‌گرفته‌ی حاصل از انحلال مرزدانه‌های پرانرژی، روی مناطق گود و فرورفتگی رسوب کرده و با گذشت زمان رشد می‌کند [۱۰].



شکل ۳. تصاویر متالوگرافی نمونه‌ها با ۳۰٪ کارسرد و دمای عملیات حرارتی ۴۲۵°C، (الف) ۱۰ min، (ب) ۲۰ min، (ج) ۳۰ min و (د) ۴۰ min.

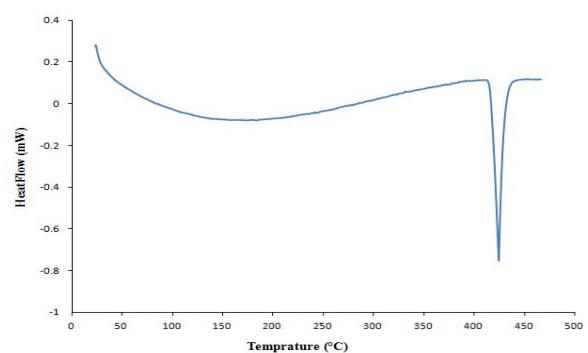
در تصاویر متالوگرافی شکل ۴، تأثیر میزان کارسرد در دما و زمان ثابت بر ساختار میکروسکوپی نمونه‌ها، به ترتیب ۴۳۰°C و ۱۰ min نشان داده شده است. براساس نتایج شکل ۶ (ب) ملاحظه می‌شود که با افزایش درصد کارسرد، ریزساختار حاصل کروی‌تر و ریزتر می‌گردد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که در حالت اعمال ۵۰٪ کارسرد، دمای ۴۳۰°C و زمان نگهداری ۱۰ min، منجر به دستیابی به ساختار مطلوب‌تری خواهد شد.

در شکل ۵ اثر تغییر دما بر روی ریزساختار نشان داده شده است. براساس نتایج شکل ۶ (ج) ملاحظه می‌شود که با افزایش دمای عملیات حرارتی، میزان کروی شدن دانه‌ها ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در دمای ۴۲۵°C، حجم فاز

آمپرساعت، استفاده شد. قبل از شروع و پس از پایان آزمون نمونه‌ها توزین و مقادیر ثبت گردید.

۳- نتایج و بحث

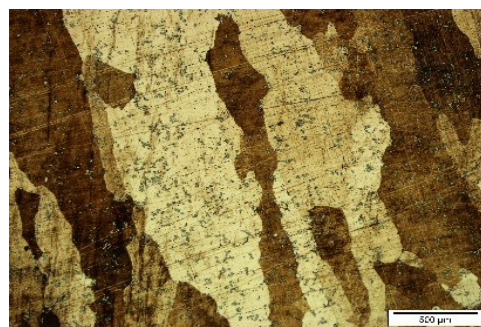
در فرآیند SIMA، محدوده دمای نیمه‌جامد از اهمیت زیادی برخوردار است. در پژوهش حاضر برای مشخص کردن محدوده نیمه‌جامد آلیاژ روی از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) استفاده گردید. همانطور که در شکل ۱ مشخص است، شروع و پایان ذوب، از دمای محیط تا ۵۰۰°C با نرخ گرمایش ۵°C/min، به ترتیب ۴۲۰ و ۴۴۰°C تخمین زده شد.



شکل ۱. نمودار آنالیز حرارتی هم‌زمان جهت دستیابی به دمای نیمه‌جامد.

۱-۳ بررسی ریزساختار

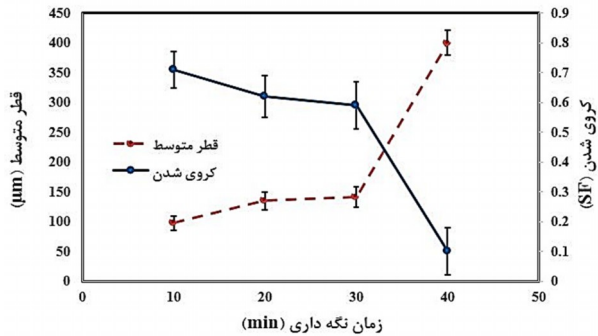
شکل‌های ۲ تا ۵ به ترتیب تصاویر متالوگرافی نمونه‌ی خام و نمونه‌های کار شده را نشان می‌دهند. تصویر متالوگرافی شده نمونه خام که دارای ساختاری دندریتی، غیریکنواخت و دانه‌های کشیده است را می‌توان در شکل ۲ مشاهده نمود.



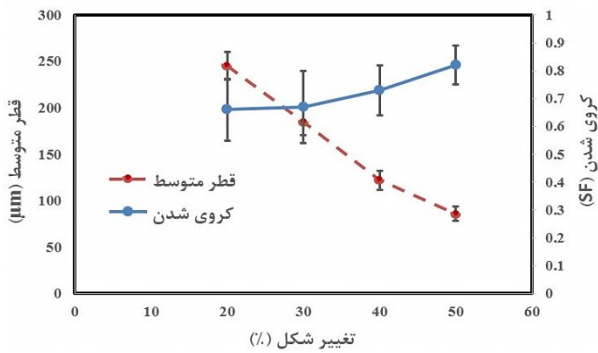
شکل ۲. تصویر متالوگرافی نمونه‌ی خام.

شکل ۳ اثر زمان عملیات حرارتی در دمای ۴۲۵°C روی نمونه‌های ۳۰٪ کارسرد شده را نشان می‌دهد. با دقت در ساختارهای میکروسکوپی موجود در شکل ۳ ملاحظه می‌شود که طی زمان نگهداری ۱۰ min، کروی شدن دانه‌ها اتفاق می‌-

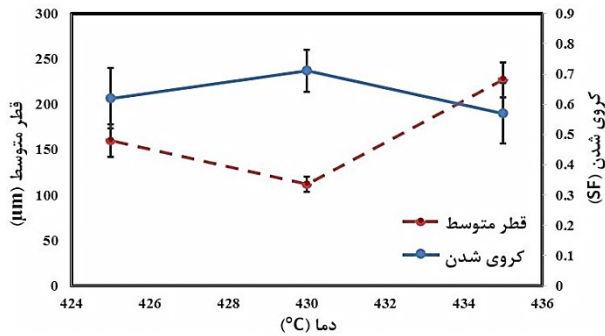
دلیل مقدم بودن جوانه‌زنی هتروژن بر هموژن و عمل کردن دانه‌های اطراف مرزدانه به عنوان محل جوانه‌زنی، لذا جوانه‌زنی می‌تواند روی دانه‌ها اتفاق بیافتد.



(الف)



(ب)

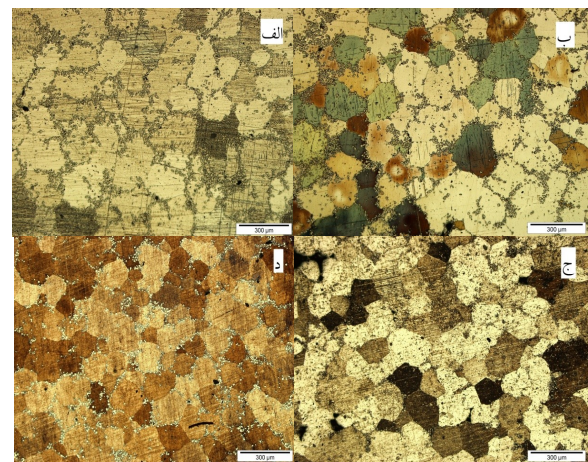


(ج)

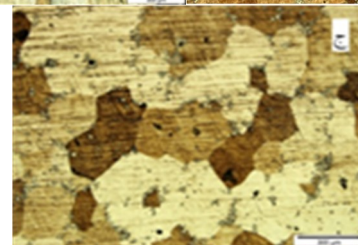
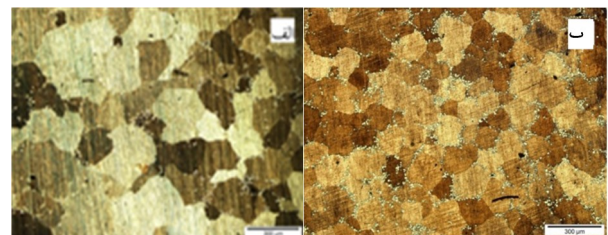
شکل ۶. قطر متوسط و فاکتور شکل محاسبه شده (الف) در زمان‌های نگه-داری متفاوت، (ب) در تغییر شکل‌های مختلف، (ج) در دماهای مختلف.

در دماهای زیاد (435°C)، از آنجایی که روی دانه‌های کروی، جوانه‌زنی صورت می‌گیرد، شکل دانه‌ها کمی از حالت کروی خارج شده و ضریب شکل به میزان کمی کاهش می‌یابد. با افزایش دما، کسر حجمی مذاب بیشتر شده و باعث نفوذ راحت‌تر و انتقال مواد از سطوح دانه‌های مجاور به یکدیگر شده و دانه‌ها کروی‌تر و ریزتر می‌گردند. بنابراین، می‌توان گفت از نظر ریزساختار دمای 430°C دمای بهینه عملیات حرارتی است.

مذاب موجود توانایی لازم برای نفوذ در مرزدانه‌ها جهت خیس کردن و جدا کردن آن‌ها از شاخه‌های دندریتی اولیه را نداشته و لذا میزان مرزدانه‌های خیس نشده در این دما زیاد خواهد شد. با افزایش دما، مرزدانه‌ها ضخیم‌تر می‌شود زیرا افزایش دما در محدوده دو فازی سبب افزایش میزان مذاب در مرزدانه‌ها می‌گردد. دلیل این اتفاق آن است که لبه محدب دندریت‌ها با توجه به اثرات کششی سطحی و انحناهای سطحی دانه‌ها به منظور کاهش انرژی آزاد ذوب می‌شود [۹،۱۱]. بنابراین، با سرد شدن از ناحیه نیمه‌جامد، مذاب شکل گرفته بر روی مرزدانه‌ها منجمد شده و باعث ضخیم‌تر شدن مرزدانه‌ها می‌گردد.



شکل ۴. تصاویر متالوگرافی نمونه‌ها در دمای ثابت 430°C در زمان نگه-داری ۱۰ min، (الف) ۲۰٪، (ب) ۳۰٪، (ج) ۴۰٪ و (د) ۵۰٪ کارسرد.



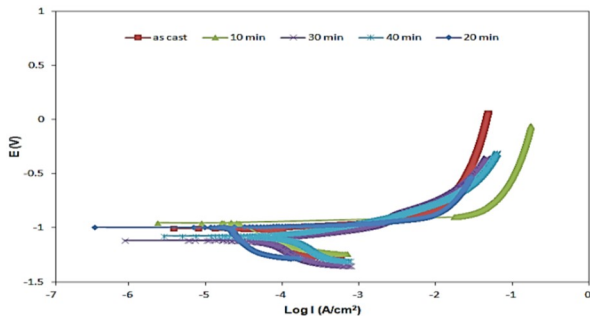
شکل ۵. تصاویر متالوگرافی نمونه‌ها با ۵۰٪ کارسرد و زمان نگه‌داری ۱۰ min در دماهای (الف) 425°C ، (ب) 430°C و (ج) 435°C .

با افزایش دمای نگه‌داری، مذاب ایجاد شده در نمونه نیز زیاد می‌شود؛ بنابراین، در انجماد بعدی (در هنگام خنک‌کاری) بحث انجماد مرزدانه به جوانه‌زنی و رشد تبدیل می‌گردد. به

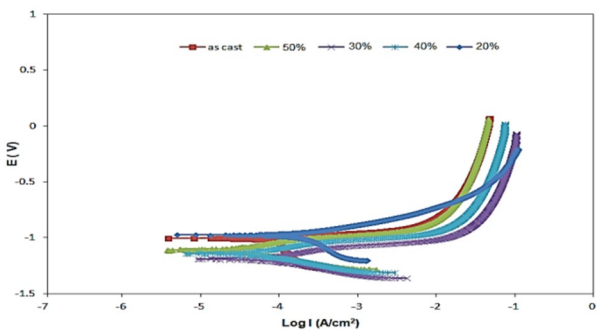
آلیاژی در مرزدانه تأثیر بسزایی در کاهش نقطه ذوب مرزدانه دارد. براساس نتایج آنالیز EDX، که افزایش آلومینیوم در مرزدانه را به وضوح نشان می‌دهد، طبیعی است که مرزدانه زودتر از سایر مکان‌ها ذوب شود.

۲-۳ بررسی رفتار خوردگی الکتروشیمیایی

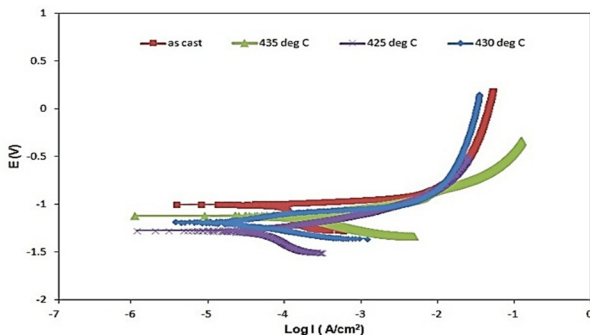
شکل ۸ منحنی‌های پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونه های آند روی قبل و بعد از انجام فرآیند SIMA را در زمان، دما و درصدهای کارسرد مختلف در محلول ۳.۵٪ کلرید سدیم نشان می‌دهد. مقادیر میانگین چگالی جریان و پتانسیل خوردگی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون در جدول ۳ ذکر شده است.



(الف)



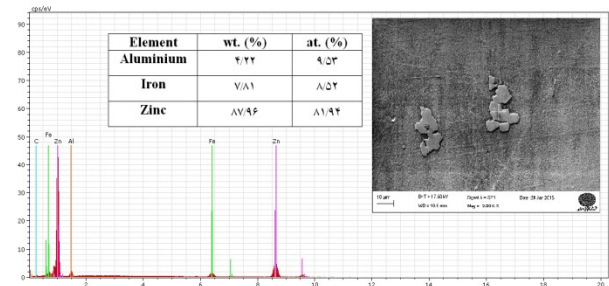
(ب)



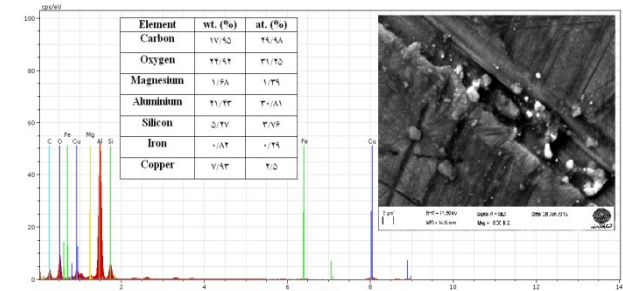
(ج)

شکل ۸ منحنی‌های پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های قبل و بعد از انجام فرآیند SIMA، (الف) در زمان‌های نگه‌داری مختلف، (ب) با تغییر شکل‌های مختلف، (ج) در دماهای مختلف.

همان‌طور که در تصویر متالوگرافی نمونه‌ی خام در شکل ۲ مشاهده می‌شود، جزایر کوچکی در کل سطح دانه‌های شاخه‌ای این نمونه وجود دارد که در تمام نقاط به صورت یکنواخت و دانه‌ای پخش شده‌اند. با انجام فرآیند SIMA و مشاهده‌ی ساختار نهایی، جزایر کوچک در مرزدانه‌ها رسوب کرده و غلظت این رسوبات در این نواحی زیاد شده در حالی که مرکز دانه تا حدودی عاری از این رسوبات است. شکل ۷ نتایج حاصل از ارزیابی درصد و ترکیب شیمیایی رسوبات مذکور با استفاده از آنالیز عنصری (EDX) را نشان می‌دهد.



(الف)



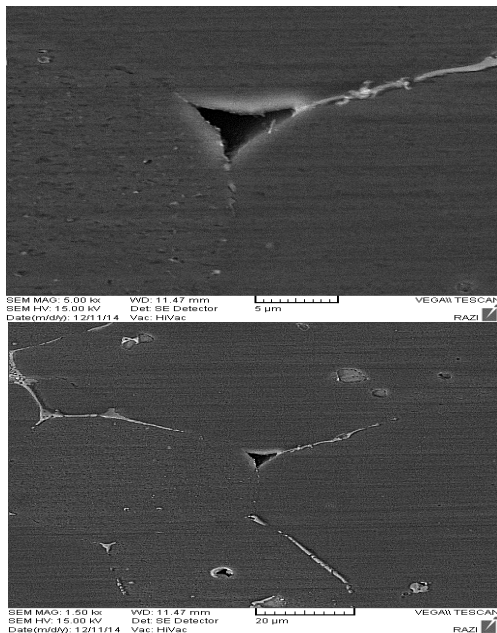
(ب)

شکل ۷. آنالیز عنصری، (الف) نمونه‌ی خام، (ب) مرزدانه‌ی نمونه‌ی SIMA.

آنالیز نقطه‌ای نمونه‌ی خام، وجود عناصر آهن و آلومینیوم را نشان می‌دهد. آنالیز عنصری در مرزدانه‌های نمونه‌ی تحت فرآیند SIMA، وجود عناصر آلومینیوم، مس، کربن، منیزیم و سیلیسیوم را تأیید می‌کند. این امکان وجود دارد که منیزیم و سیلیسیوم به دلیل وجود آلودگی مشاهده شده‌اند. نکته‌ی قابل توجه در آنالیز نقطه‌ای، افزایش آلومینیوم در مرزدانه می‌باشد. غنی شدن مرزهای دانه از عناصر آلیاژی را می‌توان به سرعت بالای نفوذ اتم‌های این عناصر به مرزدانه ربط داد. ذوب شدن مرزدانه و قسمتی از دانه و ایجاد فاز مایع و وجود شیب غلظتی باعث فراهم شدن شرایط برای نفوذ سریع‌تر عناصر آلیاژی می‌شود. تصاویر ریزساختار دلیلی بر صحت تحلیل آنالیز عنصری است. براساس این آنالیز، عناصر

جدول ۳. پارامترهای خوردگی محاسبه شده برای نمونه خام و نمونه‌های بعد از انجام فرآیند SIMA به وسیله‌ی آزمون پلاریزاسیون تافل در محیط ۳٫۵ درصد کلرید سدیم.

نمونه	$-E_{corr}$ (mv)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Ba (mv dec ⁻¹)	-Bc (mv dec ⁻¹)	Corr.Rate (mm/yr)
خام	۹۹۹	۲۷٫۸۵	۴۰	۶۸۰	۰٫۴۵۱
۱۰ min	۹۵۱	۷٫۲۳	۴۳	۲۴۸	۰٫۱۰۸
۲۰ min	۹۹۵	۶٫۴۷	۳۵	۲۶۰	۰٫۰۹۶
۳۰ min	۱۰۷۵	۹٫۶۵	۸۳	۱۰۸	۰٫۱۴۴
۴۰ min	۱۰۵۸	۲۹٫۳	۸۰	۱۲۵	۰٫۴۸۲
٪۲۰	۹۶۳	۲۸٫۴۷	۵۷	۲۱۵	۰٫۴۹۳
٪۳۰	۱۰۸۵	۳٫۹۵	۳۱	۱۴۵	۰٫۰۶
٪۴۰	۱۰۶۸	۳٫۱۶	۳۸	۱۲۰	۰٫۰۵
٪۵۰	۱۰۵۷	۲٫۴۷	۴۵	۱۰۲	۰٫۰۳۵
۴۲۵ °C	۱۱۶۰	۸٫۴۸	۹۵	۲۹۰	۰٫۱۲۷
۴۳۵ °C	۱۰۴۸	۲۹٫۱۲	۷۳	۱۳۲	۰٫۴۳۷



شکل ۹. تصویر SEM نمونه دمای ۴۳۵ °C در دو بزرگ‌نمایی مختلف.

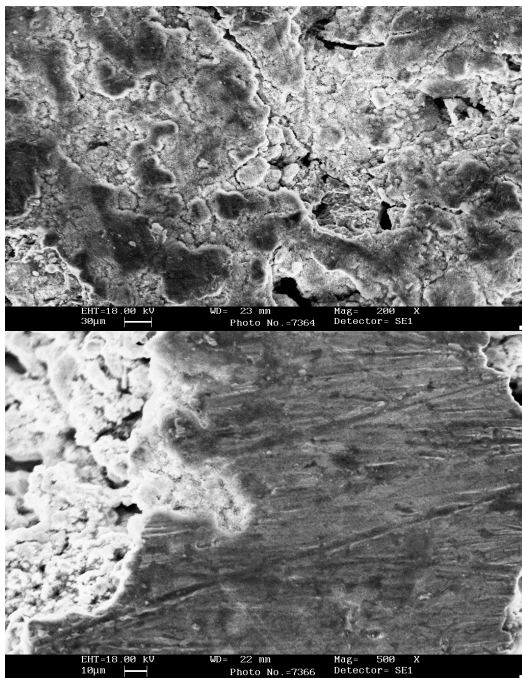
به دلیل فعالیت بیشتر آلومینیوم نسبت به روی و آندی بودن آن در جدول نیروی الکتروموتوری استاندارد فلزات، می‌توان این کاهش سرعت خوردگی بعد از فرآیند SIMA را به غنی شدن این عنصر و عناصر دیگر در مرزهای دانه و فقیر شدن داخل دانه‌ها از این عناصر نسبت داد. هرچه میزان گلبولی شدن و ریزدانه‌گی افزایش می‌یابد، میزان عناصر آلیاژی تجمع یافته در مرزها بیشتر و به دنبال آن چگالی جریان خوردگی کمتر می‌شود. به منظور درک بهتر موارد مذکور، از سطح پلاریزه شده نمونه خام و نمونه بهینه SIMA با بزرگ‌نمایی‌های مختلف SEM گرفته شد. همانطور که در شکل‌های ۱۰ و

با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می‌شود در زمان‌های مختلف غیر از زمان نگهداری ۴۰ min، چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است. در زمان نگهداری ۴۰ min، به دلیل زمان بیش از حد نگهداری، ریزساختار از حالت کروی خارج شده، اندازه دانه افزایش و پتانسیل لازم برای تجمع عناصر آلیاژی روی مرز دانه کاهش می‌یابد. به دنبال آن مانند نمونه‌ی خام علاوه بر غیریکنواختی ریزساختار، عناصر آلیاژی نیز درون دانه پخش شده‌اند. با افزایش درصد کارسرد و افزایش میزان گلبولی شدن و کاهش اندازه دانه، چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد. در دمای ۴۳۵ °C، دمای بالا باعث غیریکنواختی و افزایش اندازه دانه و ایجاد حفرات انقباضی (تصاویر SEM شکل ۹) در ریزساختار می‌گردد که این عوامل باعث افزایش چگالی جریان خوردگی در دمای بالا شده است.

حفرات به‌طور معمول در آخرین مراحل انجماد یعنی نقاط سه‌گانه با مورفولوژی نامنظم یا سه‌گوش، تشکیل می‌شوند. با افزایش زیاد دما، به دلیل تشکیل درصد مذاب زیاد، حفرات انقباضی در آخرین مرحله‌ی انجماد، بر روی نقاط سه‌گانه تشکیل شده و محل تمرکز خوردگی، موضعی می‌شود.

با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان گفت ریزساختار کروی و به دنبال آن کاهش اندازه دانه، باعث کاهش چگالی جریان خوردگی می‌شود. کاهش چگالی جریان خوردگی بعد از فرآیند را می‌توان به تجمع عناصر آلیاژی در مرزها و کاهش سطح لازم برای فعالیت عناصر فعال‌کننده جهت خوردگی و کاهش فداشوندگی در تمام سطح نمونه و در مجموع تمرکز خوردگی در مرز دانه نسبت داد. با ریزدانه شدن ساختار بعد از فرآیند SIMA و به دنبال آن افزایش مرز دانه، کاهش فداشوندگی سطح دانه محسوس‌تر می‌شود. نفوذ عناصر به مرزهای دانه، می‌تواند احتمال خوردگی مرز دانه‌ای را افزایش دهد. به‌طور معمول رسوب کردن از محلول‌های جامد و عناصر آلیاژی در مرزها آغاز می‌شود، زیرا مرزها مسیرهای کوتاه و مناسبی برای نفوذ و مناطق مطلوبی جهت جوانه‌زنی فازهای رسوب شده می‌باشند [۱۲]. این موضوع می‌تواند عامل ایجاد یک گرادیان غلظتی در اطراف مرزها و درون دانه شده که ممکن است باعث ایجاد نوعی خوردگی موضعی شود.

انجام فرآیند SIMA نسبت به قبل از انجام این فرآیند مقدار کمی کاهش پیدا کرده، علاوه بر اینکه سرعت مصرف شدن آند روی نیز دچار تغییرات شده است. همانطور که از تصاویر SEM سطح پلاریزه شده نیز مشاهده می‌گردد، با انجام فرآیند SIMA، خوردگی کمی از حالت یکنواخت به موضعی تبدیل شده که این تغییر حالت خوردگی باعث کاهش بازدهی آند فداشونده روی شده است. ولی از آنجا که این عناصر آلیاژی تجمع یافته بیشتر آندی بوده و فداشوندگی آند را بالا می‌برند، لذا این کاهش بازدهی آند بعد از فرآیند اندک بوده است.

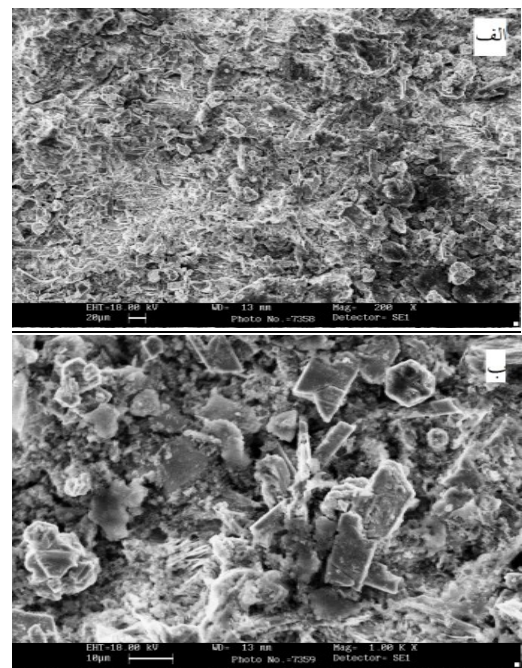


شکل ۱۱. تصاویر SEM از سطح پلاریزه شده‌ی نمونه‌ی SIMA شده در ۵۰٪ کارسرد و دمای عملیات حرارتی 430°C در زمان نگهداری ۱۰ min، (الف) بزرگ‌نمایی ۲۰۰، (ب) بزرگ‌نمایی ۵۰۰.

جدول ۴. نتایج حاصل از آزمون فعالیت الکتروشیمیایی آند.

نمونه	خام	۳۰٪ کارسرد	۵۰٪ کارسرد
		دمای 430°C	دمای 430°C
		زمان ۱۰ min	زمان ۱۰ min
پتانسیل مدار بسته (V)	-۱,۰۳	-۰,۹۳	-۰,۹۳
پتانسیل مدار باز (V)	-۱,۰۸	-۱,۰۶	-۱,۰۶
ظرفیت جریان خروجی (A.h/kg)	۷۸۹	۷۶۳	۷۶۵
نرخ مصرف شدن (kg/A.Year)	۱۱,۱۰	۱۱,۴۸	۱۱,۴۵
بازده	٪۹۶	٪۹۲	٪۹۱

۱۱ مشاهده می‌شود، در نمونه خام، محصولات خوردگی حاصل از پلاریزاسیون، به صورت یکنواخت در تمام سطح پلاریزه شده تشکیل شده است که با مقایسه آن با نمونه بهینه SIMA، کاهش شدت خوردگی و اکسید شدن روی بعد از فرآیند مشخص است. در نمونه‌ی بهینه SIMA، خوردگی، غیریکنواخت و موضعی بوده و مناطقی از سطح به صورت سالم باقی مانده است. علت این نتایج را می‌توان به حضور و تمرکز عناصر آلیاژی و محلول‌های جامد آلومینیوم در مرزهای دانه اشاره کرد. خوردگی در مرزهای دانه در مقایسه با سطح درون دانه از شدت بیشتری برخوردار است چرا که حضور این عناصر در ترکیب شیمیایی روی نقش عامل محرک برای خوردگی و اکسیداسیون در جهت فداشوندگی در حفاظت کاتدی را ایفا می‌کند. نتایج به دست آمده از تصاویر SEM را می‌توان با تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه بهینه SIMA شده و آنالیز عنصری از مرزخانه‌ها مرتبط دانست.



شکل ۱۰. تصاویر SEM از سطح پلاریزه شده‌ی نمونه‌ی خام (الف) بزرگ‌نمایی ۲۰۰، (ب) بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰.

۳-۳ بررسی خواص الکتروشیمیایی توسط آزمون آند

در جدول ۴ نتایج حاصل از آزمون آند نمونه خام و نمونه‌های بهینه فرآیند SIMA (از نظر ریزساختار و خوردگی الکتروشیمیایی) آورده شده است. همانطور که از نتایج این جدول مشاهده می‌شود، ظرفیت جریان خروجی به دست آمده از بررسی فعالیت الکتروشیمیایی آند فداشونده روی بعد از

را بالا می‌برد، لذا این کاهش بازدهی آند بعد از فرآیند اندک بوده است.

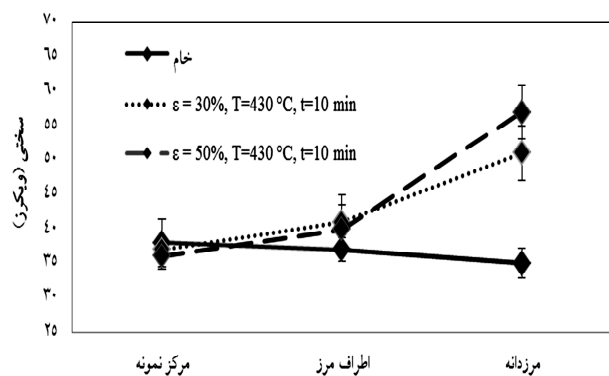
۵. نتایج حاصل از پروفیل میکروسختی نیز می‌تواند دلیلی بر تجمع عناصر آلیاژی بر روی مرزدانه‌ها باشد.

مراجع

- Kirkwood, D.H., Suéry, M., Kapranos, P., Atkinson, H.V. and Young, K.P., *Semi-Solid Processing of Alloys*, Springer Series in Materials Science, (2010).
- Fan, Z., *Microstructure and Mechanical Properties of Rheo-DieCast (RDC) Aluminium Alloys*, *Material Science and Engineering*, 412(1-2) (2011) 298-306.
- Doherty, R.D., Lee, H. and Feet, E., *Microstructure of Stire-cast Metals*, *Materials Science and Engineering*, 65(1) (1984) 181-189.
- Turkeli, A. and Akbas, N., *Formation of Nondendritic Structure in 7075 Wrought Aluminum Alloy by SIMA Process and Effect of Heat Treatment*, *Proceedings of the 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sheffield*, 1 (1996), 71-74.
- Zhang, X.G., *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Springer Science & Business Media, New York, (1996), 403-405.
- Crundwell, R.F., *Sacrificial Anodes - Old and New*. In *Cathodic Protection Theory and Practice*, 2nd International Conference, Stratford upon Avon, (1989), 143-150.
- رنجبر، م.، احمد آبادی، م.ن.، اسماعیل زاده، م.، اصلاح ریزساختار نیمه جامد آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ به روش SIMA، دومین همایش مشترک انجمن متالورژی ایران و جامعه ریخته‌گران، کرج، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، (۱۳۸۶).
- Zaki, A., *Principle of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, King Fahd University of Petroleum, Saudi Arabia, (2006).
- Young, S., Kyung-Tae, P. and Chun Pyo, H., *Recrystallization Behavior of 7175 Al Alloy during Modified Strain-Induced Melt-Activated (SIMA) Process*, *Materials Transactions*, 47(4) (2006) 1250-1256.
- Bolouri, A., Shahmiri, M. and Cheshmeh, E., *Microstructural Evolution During Semisolid State Induced Melt Activation Process of Aluminum 7075 Alloy*, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 20(9) (2010) 1663-1671.
- Hui-min, W., Chang-qing, X., Pan, L. and Zhi-wei, W., *Influence of Thermomechanical Aging on Microstructure and Mechanical Properties of 2519A Aluminum Alloy*, *Central South University Press*, 18 (2011) 1349-1353.
- Stnbuy, E.E. and Buchanan, R.A., *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, 2nd Edition, ASM International, (2000).

۳-۴ بررسی میکروسختی

شکل ۱۲ نمودار پروفیل میکروسختی از مرکز دانه تا مرزدانه مربوط به نمونه‌های بهینه فرآیند SIMA و نمونه خام را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که سختی در مرزدانه و اطراف مرز نمونه‌های SIMA نسبت به نمونه خام افزایش یافته و توزیع سختی نمونه‌های SIMA ناهمگن‌تر شده است. دلیل ناهمگن‌تر بودن سختی در نمونه SIMA، توزیع و تجمع عناصر آلیاژی بر روی مرز است. آزمون میکروسختی نیز تصاویر SEM را توجیه می‌کند.



شکل ۱۱. نمودار پروفیل میکروسختی از مرکز دانه تا مرزدانه مربوط به نمونه‌های بهینه فرآیند SIMA و نمونه خام (در این نمودار ϵ نرخ کرنش، T دما و t زمان می‌باشد).

۴- نتیجه‌گیری

- در پژوهش حاضر جهت مشخص نمودن محدوده‌ی نیمه‌جامد آلیاژ روی از آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) استفاده گردید.
- حالت بهینه‌ی ریزساختار فرآیند SIMA در زمان ۱۰min، دمای ۴۳۰°C و میزان کار سرد ۵۰٪ بوده که در این وضعیت بهینه، اندازه‌ی دانه برابر ۸۶ μm و میزان گلبولی شدن ۸۲٪ به دست آمد.
- نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون تافل، بیانگر افزایش چشم‌گیر مقاومت به خوردگی الکتروشیمیایی نمونه‌های بهینه SIMA نسبت به نمونه خام است.
- با تجمع عناصر آلیاژی به مرزدانه و تبدیل خوردگی یکنواخت به موضعی بعد از فرآیند SIMA، بازدهی آند فداشونده کاهش یافته ولی از آنجا که این عناصر آلیاژی تجمع یافته بیشتر آندی بوده و فداشوندگی آند