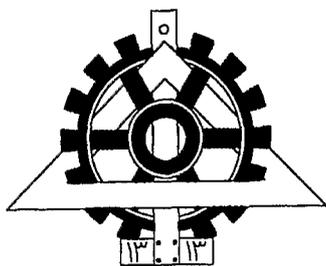


سورة الاحقاف

١٢١.٤



به نام خدا

دانشگاه تهران

پردیس دانشکده های فنی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

عنوان:

ارزیابی پارامترهای ریخته گری و آلیاژسازی در راندمان آیندهای  
منیزیمی

توسط:

ابراهیم فدائی

اساتید راهنما:

دکتر مسعود امامی  
دکتر چنگیز دهقانپان

استاد مشاور:

دکتر احمدعلی آماده

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
مهندسی متالورژی و مواد - گرایش ریخته گری

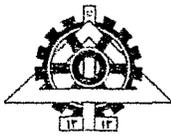
نایب رئیس  
۱۳۸۵/۱۱/۱۵

مهر ۱۳۸۵

۱۳۸۵ / ۱۱ / ۱۵

امروز احداث سد کرج  
شنبه مبارک

۸ ۷ ۶ ۵ ۴ ۳ ۲ ۱



به نام خدا  
 دانشگاه تهران  
 پردیس دانشکده‌های فنی  
 دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

### گواهی دفاع از پایان‌نامه کارشناسی ارشد

هیات محترم داوران پایان‌نامه کارشناسی ارشد آقای ..... ابراهیم فدائی خستمخی به شماره دانشجویی ..... 810782040  
 در رشته مهندسی متالورژی ..... گرایش ریخته‌گری ..... را در تاریخ 85/7/08 .....  
 با عنوان ارزیابی پارامترهای ریخته‌گری و آلیاژسازی در راندمان آندهای منیزیمی .....


به عدد ..... به حروف

با نمره نهایی: 20  
 بیست

در درجه عالی ارزیابی نمود

ردیف	مشخصات هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبۀ دانشگاهی	دانشگاه یا موسسه	امضاء
1	اساتید راهنما	دکتر مسعود امامی	دانشیار	دانشگاه تهران	
		دکتر چنگیز دهقانیان	دانشیار	دانشگاه تهران	
2	استاد مشاور	دکتر احمدعلی آماده	دانشیار	دانشگاه تهران	
3	استاد مدعو (یا استاد مشاور دوم)	دکتر حمیدرضا شاهرودی	استادیار	دانشگاه تربیت مدرس	
4	استاد مدعو	دکتر سعیدرضا ... کرم	دانشیار	دانشگاه تهران	
5	نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی دانشکده: ..... متالورژی و مواد	دکتر ایوب حلوائی	دانشیار	دانشگاه تهران	

تذکر: این برگه پس از تکمیل توسط هیات داوران در نخستین صفحه پایان‌نامه درج می‌گردد.



## تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب ... ابراهیم فدائی..... تایید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی این جانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آنها استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه قبلا برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشکده فنی دانشگاه تهران می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: ابراهیم فدائی

امضاء دانشجو:

این پایان نامه را به پدر و مادرم  
تقدیم مینمایم که هر چه دارم از  
لطف و مهربانی آنهاست

## تقدیم و تشکر

لازم میدانم که از زحمات اساتید گرانقدر آقایان دکتر مسعود امامی، دکتر چنگیز دهقانپان و دکتر احمد علی آماده که بدون یاریشان انجام این پروژه میسر نبود تشکر نمایم. از آقایان دکتر سعید رضا ا... کرم و دکتر حمید رضا شاهوردی که به عنوان اساتید مدعو نظرات سازنده ای داشتند که موجب بهبود کیفیت پایان نامه گردیده است تشکر مینمایم همچنین برخورد واجب میدانم از دوستان عزیزم آقایان مهندس بابک شهریاری، مجید پرویزی، امین ربیعی و شکیب جعفرپیشه که در راستای انجام این پروژه اینجانب را مورد لطف و عنایت قرار دادند، تشکر نمایم. در نهایت از مسئول محترم کارگاه ریخته گری آقای مسعود صالح غفاری بخاطر همکاری و حمایت‌هایشان در روند اجرایی پروژه قدردانی میکنم.

ابراهیم فدائی

مهر ماه ۱۳۸۵

## چکیده

در این تحقیق چگونگی تاثیر پارامترهای ریخته گری از جمله دمای بارریزی، دمای قالب و اثر عناصر آلیاژی آلومینیم، کلسیم و تیتانیم بر خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده منیزیمی پتانسیل بالا (Mg-Mn) مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور آزمایشهای متالورژیکی مختلف شامل تعیین ترکیب شیمیایی، بررسیهای متالوگرافی با کمک میکروسکوپ نوری و الکترونی و آنالیز فازی توسط تکنیک EDX انجام شده است. علاوه بر آن آزمایشهای الکتروشیمیایی مختلفی نیز از جمله آزمایش پلاریزاسیون توسط دستگاه پتانسیواستات و تعیین ظرفیت جریان، راندمان و پتانسیل آندها طبق استاندارد ASTM G97\_89 و همچنین آزمایش تعیین جریان خروجی آند بر حسب زمان نیز انجام گردیده است. جهت بررسی تاثیر دمای قالب، آلیاژ Mg-0.5%Mn در دماهای مختلف قالب ۲۵، ۱۰۰، ۱۷۵، ۲۵۰ و ۳۲۵ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۵۰ درجه سانتیگراد ریخته گری گردید. با توجه به نتایج آزمایشها مشخص گردید که بیشترین راندمان با دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد حاصل می شود. سپس به منظور بررسی اثر دمای بارریزی، آلیاژ مذکور در دماهای مختلف بارریزی ۷۱۰، ۷۵۰، ۷۹۰ و ۸۳۰ درجه سانتیگراد و دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد ریخته گری گردید. مشاهده شد که دمای بارریزی بهینه ۷۱۰ درجه سانتیگراد است.

در هنگام بررسی اثر عناصر آلیاژی، دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۱۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش آلومینیم به میزان ۰/۱۵ تا ۰/۶۰ درصد در راندمان آند تغییر زیادی ایجاد نمی شود. عنصر دیگر مورد بررسی کلسیم بود که به صورت آمیزان Al-10%Ca مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایشهای الکتروشیمیایی نشان دادند که افزایش کلسیم به میزان ۰/۴۵ درصد در ترکیب آند، باعث افزایش چشمگیر خواص الکتروشیمیایی آلیاژ پایه شد و راندمان آند تا حدود ۵۸ درصد افزایش یافت. به منظور بررسی اثر عنصر تیتانیم این عنصر نیز به

صورت آمیزان آلومینیم Al-70%Ti به آلیاژ Mg-0.5%Mn اضافه شد. با توجه به نتایج آزمایشها مشخص گردید که اضافه کردن تیتانیوم به میزان ۰/۳۰ درصد موجب افزایش فوق العاده راندمان آند منیزیمی پتانسیل بالا تا حدود ۶۲ درصد می شود.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول- مقدمه
۲	(۱) مقدمه.....
	فصل دوم- مروری بر منابع
۵	(۱-۲) حفاظت کاتدی .....
۵	(۲-۲) تاریخچه حفاظت کاتدی .....
۶	(۳-۲) روش آند فدا شونده .....
۷	(۴-۲) روش جریان اعمالی ... ..
۱۰	(۵-۲) جنبه ترمودینامیکی حفاظت کاتدی بر مبنای دیاگرام (E-pH) .....
۱۱	(۶-۲) جنبه سینتیکی حفاظت کاتدی بر مبنای دیاگرام (E-log i) .....
۱۲	(۷-۲) آندهای فداشونده .....
۱۳	(۱-۷-۲) آند فدا شونده آلومینیمی .....
۱۴	(۲-۷-۲) آند فداشونده روی .....
۱۴	(۳-۷-۲) آند فداشونده منیزیمی .....
۱۶	(۱-۳-۷-۲) آندهای منیزیمی پتانسیل بالا .....
۱۷	(۸-۲) راندمان و ظرفیت جریان آند های فداشونده منیزیمی پتانسیل بالا .....
۱۸	(۹-۲) پارامترهای موثر بر راندمان آندهای فداشونده منیزیمی پتانسیل بالا . .....
۱۸	(۱-۹-۲) ترکیب شیمیایی آند . .....
۱۹	(۱-۱-۹-۲) اثر منگنز .....
۱۹	(۲-۱-۹-۲) اثر آهن .....
۱۹	(۲-۹-۲) دانسیته جریان .....

۲۰	..... محیط (۳-۹-۲)
۲۱	..... جریان حفاظتی (۱۰-۲)
۲۳	..... خوردگی در خاک (۱۱-۲)
۲۳	..... مقاومت مخصوص خاک (۱-۱۱-۲)
۲۵	..... اسیدیته یا PH خاک (۲-۱۱-۲)
۲۵	..... پتانسیل اکسیداسیون- احیاء (۳-۱۱-۲)
۲۶	..... مقدار رطوبت خاک (۴-۱۱-۲)
۲۶	..... نمک های محلول و ترکیبات نامحلول در خاک (۵-۱۱-۲)
۲۷	..... باکتری احیاء کننده ی سولفات (۶-۱۱-۲)
۲۷	..... منیزیم و ویژگیهای آن (۱۲-۲)
۲۸	..... مشخصات فیزیکی و شیمیایی منیزیم (۱۳-۲)
۳۱	..... کاربردهای منیزیم و آلیاژهای آن (۱۴-۲)
۳۲	..... عناصر آلیاژی منیزیم و خواص آنها (۱۵-۲)
۳۵	..... نمایش اختصاری آلیاژهای منیزیم (۱۶-۲)
۳۷	..... تقسیم بندی آلیاژهای منیزیم (۱۷-۲)
۳۷	..... آلیاژهای منیزیم - آلومینیم (۱-۱۷-۲)
۳۸	..... آلیاژهای منیزیم - روی (۲-۱۷-۲)
۳۹	..... آلیاژهای Mg-Al-Zn (۳-۱۷-۲)
۴۰	..... آلیاژ AZ91 (۱-۳-۱۷-۲)
۴۲	..... آلیاژهای Mg-Mn (۴-۱۷-۲)
۴۳	..... مکانیزیم زدایش آهن توسط منگنز (۱-۴-۱۷-۲)
۴۴	..... ریخته گری منیزیم در قالب های دائمی (۱۸-۲)

۴۴	..... ریخته گری ثقیلی در قالب های دائمی (ریژه) (۱-۱۸-۲)
۴۵	..... سیستم راهگاهی (۲-۱۸-۲)
۴۶	..... مراحل آماده سازی مذاب منیزیم (۱۹-۲)
۴۶	..... اکسیژن زدایی (۱-۱۹-۲)
۴۸	..... پدیده گاززدایی (۲-۱۹-۲)
۵۰	..... ریز کردن دانه (۳-۱۹-۲)
۵۵	..... آخال زدایی (۴-۱۹-۲)
۵۶	..... آلیاژ سازی (۵-۱۹-۲)
فصل سوم- روش انجام آزمایش	
۵۹	..... تهیه مواد اولیه (۱-۳)
۵۹	..... آلیاژ سازی و ریخته گری جهت تولید نمونه های آزمایشگاهی (۲-۳)
۶۱	..... تاثیر دمای قالب بر عملکرد آندهای ریختگی فداشونده Mg-Mn (۱-۲-۳)
۶۱	..... تاثیر دمای بارریزی بر عملکرد آندهای ریختگی فداشونده Mg-Mn (۲-۲-۳)
۶۱	..... آلیاژ سازی و ریخته گری نمونه های حاوی آلومینیم (۳-۲-۳)
۶۱	..... آلیاژ سازی و ریخته گری نمونه های حاوی کلسیم (۴-۲-۳)
۶۲	..... آلیاژ سازی و ریخته گری نمونه های حاوی تیتانیم (۵-۲-۳)
۶۲	..... آزمایش تعیین پتانسیل اکسیداسیون، ظرفیت جریان و راندمان آند (۳-۳)
۶۶	..... رسم نمودارهای آمپر- زمان (۴-۳)
۶۷	..... آزمایش پلاریزاسیون (۵-۳)
۶۷	..... تعیین پتانسیل خوردگی آزاد نمونه ها (۶-۳)
۶۸	..... آزمایش متالوگرافی (۷-۳)
۶۸	..... تصاویر میکروسکوپ الکترونی (۸-۳)

فصل چهارم- نتایج و بحث

- ۷۰ ..... (۱-۴) بررسی نتایج ظرفیت جریان ، راندمان و پتانسیل مدار باز آندها
- ۷۰ ..... (۱-۱-۴) تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب
- ۷۱ ..... (۲-۱-۴) تاثیر درجه حرارت بارریزی
- ۷۲ ..... (۳-۱-۴) تاثیر آلومینیم
- ۷۳ ..... (۴-۱-۴) تاثیر همزمان آلومینیم و کلسیم
- ۷۳ ..... (۵-۱-۴) تاثیر همزمان آلومینوم و تیتانیم
- ۷۴ ..... (۲-۴) آزمایشهای تغییرات پتانسیل- زمان
- ۷۵ ..... (۱-۲-۴) تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب
- ۷۶ ..... (۲-۲-۴) تاثیر درجه حرارت بارریزی
- ۷۷ ..... (۳-۲-۴) تاثیر آلومینیم
- ۷۸ ..... (۴-۲-۴) تاثیر همزمان کلسیم و آلومینیم
- ۷۹ ..... (۵-۲-۴) تاثیر همزمان آلومینیم و تیتانیم
- ۸۰ ..... (۳-۴) آزمایش پلاریزاسیون
- ۸۰ ..... (۱-۳-۴) تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب
- ۸۱ ..... (۲-۳-۴) تاثیر درجه حرارت بارریزی
- ۸۲ ..... (۳-۳-۴) تاثیر آلومینیم
- ۸۳ ..... (۴-۳-۴) تاثیر همزمان آلومینیم و کلسیم
- ۸۴ ..... (۵-۳-۴) تاثیر همزمان آلومینیم و تیتانیم
- ۸۵ ..... (۴-۴) منحنی های آمپر \_ زمان
- ۸۸ ..... (۱-۵-۴) تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب و دمای بارریزی
- ۸۸ ..... (۵-۴) مشاهدات میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی

۹۶	..... تاثیر آلومینیم (۲-۵-۴)
۱۰۰	..... تاثیر همزمان آلومینیم و کلسیم (۳-۵-۴)
۱۰۴	..... تاثیر همزمان آلومینیم و تیتانیم (۴-۵-۴)
۱۰۸	..... نتیجه گیری نهایی
۱۱۰	..... پیشنهادها
۱۱۱	..... مراجع

## فهرست شکلها

صفحه	عنوان
۷	شکل ۱-۲: حفاظت کاتدی به روش آند فداشونده.....
۹	شکل ۲-۲: حفاظت کاتدی به روش جریان اعمالی.....
۱۰	شکل ۳-۲: دیاگرام E-pH مربوط به آهن.....
۱۲	شکل ۴-۲: دیاگرام E-log i، اثر پلاریزاسیون کاتدی بر جریان خوردگی.....
۲۹	شکل ۵-۲: صفحات اصلی تغییر شکل در سلول واحد منیزیم.....
۳۰	شکل ۶-۲: سوختن منیزیم.....
۳۸	شکل ۷-۲: دیاگرام تعادلی منیزیم - آلومینیم.....
۳۹	شکل ۸-۲: دیاگرام تعادلی منیزیم- روی.....
۴۱	شکل ۹-۲: تاثیر درصد روی در فرآیند پیرسختی آلیاژهای Mg- Al- Zn.....
۴۱	شکل ۱۰-۲: نمودارهای سه تایی Mg-Al-Zn (حد حلالیت).....
۴۹	شکل ۱۱-۲: حلالیت هیدروژن در چند فلز صنعتی.....
۵۲	شکل ۱۲-۲: جوانه غیرهمگن آلیاژ AZ91E فوق ذوب شده.....
۵۴	شکل ۱۳-۲: ریز ساختار آلیاژ AZ91E جوانه زایی شده با $C_2Cl_6$ و پودر کربن.....
۶۰	شکل ۱-۳: شکل شماتیک قالب Y بلوک مورد استفاده.....
۶۳	شکل ۲-۳: مدار الکتریکی مربوط به آزمایش تعیین راندمان آند.....
۶۴	شکل ۳-۳: کولومتر دست ساز مورد استفاده در آزمایش راندمان.....
۶۵	شکل ۴-۳: دو نمونه از نمونه های موردنظر، پس از انجام آزمایش.....
۷۵	شکل ۱-۴: نمودار پتانسیل - زمان (تغییرات پتانسیل) آندها با دماهای قالب.....
۷۶	شکل ۲-۴: نمودار پتانسیل - زمان (تغییرات پتانسیل) آندها با دماهای بارریزی مختلف ...
۷۷	شکل ۳-۴: منحنی پتانسیل-زمان نمونه های حاوی مقادیر مختلف آلومینیم.....

- شکل ۴-۴: منحنی پتانسیل-زمان نمونه های حاوی مقادیر مختلف کلسیم و آلومینیم ..... ۷۸
- شکل ۵-۴: منحنی پتانسیل-زمان نمونه های حاوی مقادیر مختلف تیتانیم و آلومینیم .... ۷۹
- شکل ۶-۴: تأثیر درجه حرارت پیشگرم قالب بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون .... ۸۰
- شکل ۷-۴: تأثیر درجه حرارت بارریزی بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون ..... ۸۱
- شکل ۸-۴: تأثیر مقادیر مختلف آلومینیم بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون ..... ۸۲
- شکل ۹-۴: تأثیر مقادیر مختلف کلسیم بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون ..... ۸۳
- شکل ۱۰-۴: تأثیر مقادیر مختلف تیتانیم بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون ..... ۸۴
- شکل ۱۱-۴: تأثیر درجه حرارت پیشگرم قالب بر روی منحنی آمپر- زمان ..... ۸۵
- شکل ۱۲-۴: تأثیر درجه حرارت بارریزی بر روی منحنی های آمپر- زمان ..... ۸۶
- شکل ۱۳-۴: تأثیر مقادیر مختلف آلومینیم بر روی منحنی آمپر- زمان ..... ۸۶
- شکل ۱۴-۴: تأثیر مقادیر مختلف کلسیم بر روی منحنی آمپر- زمان ..... ۸۷
- شکل ۱۵-۴: تأثیر مقادیر مختلف تیتانیم بر روی منحنی آمپر- زمان ..... ۸۷
- شکل ۱۶-۴: ساختار میکروسکوپی آندها با دماهای قالب ..... ۸۸
- شکل ۱۷-۴: ساختار میکروسکوپی آندها با دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دماهای  
بارریزی ..... ۹۰
- شکل ۱۸-۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ریخته شده با دمای قالب ۲۵ درجه  
سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۵۰ درجه سانتیگراد ..... ۹۱
- شکل ۱۹-۴: تصویر آنالیز خطی از نمونه با دمای قالب ۲۵ درجه سانتیگراد و دمای  
بارریزی ۷۵۰ درجه سانتیگراد ..... ۹۲
- شکل ۲۰-۴: آنالیز خطی نمونه ریخته شده با دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای  
بارریزی ۷۱۰ درجه سانتیگراد ..... ۹۳
- شکل ۲۱-۴: تصویر توزیع عنصری از نمونه با دمای قالب ۲۵ درجه سانتیگراد و دمای

- ۹۵ ..... بارریزی ۷۵۰ درجه سانتیگراد
- شکل ۴-۲۲: تصویر توزیع عنصری از نمونه با دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای
- ۹۶ ..... بارریزی ۷۱۰ درجه سانتیگراد
- شکل ۴-۲۳: تصاویر ریزساختاری مربوط به نمونه های محتوی مقادیر مختلف آلومینیم ..
- ۹۸ ..... شکل ۴-۲۴: تصویر آنالیز خطی از نمونه حاوی آلومینیم
- ۹۹ ..... شکل ۴-۲۵: تصویر توزیع عنصری از نمونه حاوی آلومینیم
- ۱۰۰ ..... شکل ۴-۲۶: تصاویر ریزساختاری مربوط به نمونه های محتوی مقادیر مختلف کلسیم
- ۱۰۲ ..... شکل ۴-۲۷: آنالیز خطی از نمونه حاوی کلسیم
- ۱۰۳ ..... شکل ۴-۲۸: تصویر توزیع عنصری از نمونه حاوی کلسیم
- ۱۰۴ ..... شکل ۴-۲۹: تصاویر ریزساختاری مربوط به نمونه های محتوی مقادیر مختلف تیتانیم
- ۱۰۵ ..... شکل ۴-۳۰: آنالیز خطی از نمونه حاوی تیتانیم
- ۱۰۶ ..... شکل ۴-۳۱: تصویر توزیع عنصری از نمونه حاوی تیتانیم

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۲۲	جدول ۱-۲: دانسیته جریان حفاظتی بر حسب طول عمر طراحی و نوع پوشش بر اساس استاندارد IPS.....
۲۲	جدول ۲-۲: دانسیته ی جریان حفاظتی بر حسب کیفیت پوشش .....
۲۳	جدول ۲-۳: دانسیته ی جریان حفاظتی برای حفاظت فولاد لخت بر اساس شرایط خاک...
۲۴	جدول ۲-۴: ارتباط خوردگی خاک با مقاومت مخصوص آن.....
۲۵	جدول ۲-۵: حداقل و حداکثر برخی از پارامترهای مشخصه ی خاک .....
۲۶	جدول ۲-۶: ارتباط خوردگی خاک با پتانسیل اکسیداسیون - احیاء .....
۲۸	جدول ۲-۷: فشردگی بخار منیزیم در درجه حرارت های مختلف .....
۷۰	جدول ۴-۱: تاثیر دمای قالب بر راندمان و پتانسیل مدار بازآندهای Mg-Mn .....
۷۱	جدول ۴-۲: تاثیر درجه حرارت بارریزی بر راندمان آندهای منیزیمی پتانسیل بالا .....
۷۲	جدول ۴-۳: تاثیر عنصر آلومینیم بر ظرفیت جریان، راندمان و پتانسیل مدار بازآند.....
۷۳	جدول ۴-۴: تاثیر همزمان آلومینیوم و کلسیم بر ظرفیت جریان، راندمان و پتانسیل مدار بازآندهای منیزیمی پتانسیل بالا .....
۷۴	جدول ۴-۵: تاثیر همزمان تیتانیوم و آلومینیم بر ظرفیت جریان، راندمان و پتانسیل مدار بازآندهای منیزیمی پتانسیل بالا .....
۹۲	جدول ۴-۶: آنالیز نقطه ای از ها له های نمونه با دمای قالب ۲۵ درجه سانتیگراد .....
۹۳	جدول ۴-۷: آنالیز نقطه ای از ها له های سفید رنگ نمونه ریخته شده با دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۱۰ درجه سانتیگراد .....
۹۸	جدول ۴-۸: آنالیز نقطه ای از هاله های سفید نمونه حاوی عنصر آلومینیم .....

جدول ۴-۹: آنالیز نقطه ای از هاله های سفید نمونه حاوی عنصر کلسیم ..... ۱۰۱

جدول ۴-۱۰: آنالیز نقطه ای از هاله های سفید نمونه حاوی عنصر تیتانیم ..... ۱۰۷

فصل اول

مقدمه

## (۱) مقدمه

هدف از این مطالعه، بررسی مسائل مربوط به خوردگی و شناخت راههای مقابله با این پدیده زیان بار است. سالیانه مبالغ هنگفتی در کشورهای مختلف صرف مقابله با این پدیده می شود. در سالیان اخیر از سیستمهای حفاظتی مختلفی جهت غلبه بر مشکل مذکور و کاهش هزینه های مربوط به خوردگی استفاده شده است. یکی از مهمترین و معمول ترین روشهای کنترل خوردگی حفاظت کاتدی است. حفاظت کاتدی به دو روش اعمال جریان و استفاده از آند فداشونده انجام می گیرد. یکی از پر مصرف ترین آندهای فداشونده آندهای منیزیمی هستند. آند منیزیمی یکی از مؤثر ترین و اقتصادی ترین آندهای مورد استفاده مدفون در خاک بوده و علت آن پتانسیل منفی ذاتی آن و مقدار جریان خروجی زیاد به ازای واحد وزن آن است. آندهای فداشونده منیزیمی کاربردهای وسیعی را در حفاظت کاتدی تاسیسات صنایع نفت، وزارت نیرو و سایر صنایع مشابه دارا هستند. از این رو کنترل کیفیت این آندها تاثیر به سزایی بر چگونگی کارکرد آنها در صنایع دارد. اگر بتوان کیفیت آندها را بالا برد، میتوان به همان میزان از خوردگی تاسیسات و صنایع جلوگیری نمود. با توجه به اینکه تولید این آندها از چند سال قبل در کشور آغاز شده است، جهت بهبود کیفیت آنها، تحقیقات وسیعی از دیدگاه متالورژیکی و الکتروشیمیایی ضروری به نظر می رسد.

آندهای منیزیمی مورد استفاده در حفاظت کاتدی عمدتاً دارای دو ترکیب شیمیایی می باشند:

الف) آندهای منیزیمی استاندارد (AZ63)

ب) آندهای منیزیمی پتانسیل بالا (Mg-Mn)

در این تحقیق تلاش بر این بوده که با تغییر پارامترهای ریخته گری نظیر درجه حرارت قالب و درجه حرارت بارریزی و همچنین با افزودن عناصر آلیاژی آلومینیم، کلسیم و تیتانیم به آلیاژ Mg-Mn، بهبود راندمان و خواص الکتروشیمیایی آند منیزیمی پتانسیل بالا، حاصل گردد و بررسی های انجام شده در برگیرنده، هم دیدگاه متالورژیکی و هم دیدگاه الکتروشیمیایی می باشد.

فصل دوم

مروری بر منابع

## ۲-۱) حفاظت کاتدی

حفاظت کاتدی روشی الکتروشیمیایی جهت حفاظت از خوردگی بوده که اساس آن اعمال جریان به فصل مشترک فلز-الکترولیت و کاهش واکنش انحلال آندی فلز است. با اعمال جریان کاتدی به فلز، پتانسیل آن در جهت منفی تغییر می کند تا جائیکه فلز در منطقه مصون از خوردگی واقع می شود. [۱]. تنه های فولادی کشتی ها، سکوهای حفاری در ساحل دریا، خطوط لوله های نفت و گاز در زیر خاک و آب و بسیاری سازه های فلزی دیگری که توسط یک الکترولیت احاطه شده اند با چنین روشی حفاظت می شوند [۳ و ۲].

## ۲-۲) تاریخچه حفاظت کاتدی

سرهامفری دیوی<sup>۱</sup> در سال ۱۸۲۴ میلادی اعلام کرد که حفاظت مس در آب نمک با اتصال آن به فلزاتی نظیر آهن و روی امکان پذیر می باشد. لذا اولین پیشنهاد حفاظت کاتدی کشتی ها (ناوهای جنگی انگلیسی) با بدنه پوشش داده شده از مس، به وسیله نامبرده ارائه گردید. جلوگیری از خوردگی مس باعث تجمع موجودات ریز دریایی شد که باعث کاهش سرعت حرکت کشتی گردید، زیرا تراکم یون های مس موجب مسمومیت موجودات ریز دریایی می گردد لذا استفاده از این روش متوقف شد. بعدها ادmond دیوی<sup>۲</sup> با به کارگیری قطعات فلزی روی موفق به حفاظت قسمت های آهنی راهنمای

<sup>1</sup> Sir Humphry Davy

<sup>2</sup> Edmmund Davy

شناور کشتی گردید. متعاقباً در سال ۱۸۴۰ رابرت مالت<sup>۱</sup> موفق به تهیه آلیاژی از فلز روی شد که آند فدا شونده<sup>۲</sup> مناسبی بود [۴].

در حدود سال های ۱۹۱۰-۱۹۱۲ اولین کاربرد حفاظت کاتدی به روش اعمال جریان<sup>۳</sup> در انگلستان و آمریکا آغاز گردید و در همین زمان، اولین سیستم حفاظت کاتدی بتن مسلح در اتوبان ها به اجرا در آمد.

در دهه ۱۹۳۰ میلادی در آمریکا، حفاظت کاتدی به صورت عمومی درآمد و در کنترل خوردگی لوله های انتقال هیدروکربن ها (نفت و گاز) مورد استفاده قرار گرفت. با توسعه کاربرد حفاظت کاتدی، این روش در کنترل تاسیسات ساحلی و خطوط لوله فولادی مدفون بکار رفت و از این زمان استفاده از آندهای منیزیمی مرسوم شد. در انگلستان تا سال ۱۹۵۰ تنها به صورت بسیار جزئی در لوله های چدنی با فشار کم مورد استفاده قرار می گرفت ولی از سال ۱۹۵۲ با بکار گیری حفاظت کاتدی از لوله های انتقال سوخت به طول ۱۰۰۰ مایل برای اولین بار استفاده از حفاظت کاتدی به وسیله آندهای فداشونده منیزیمی، به طور گسترده انجام شد. امروزه حفاظت کاتدی به دو روش استفاده از آندهای فدا شونده و روش اعمال جریان انجام میشود [۵].

## ۲-۳) روش آند فدا شونده

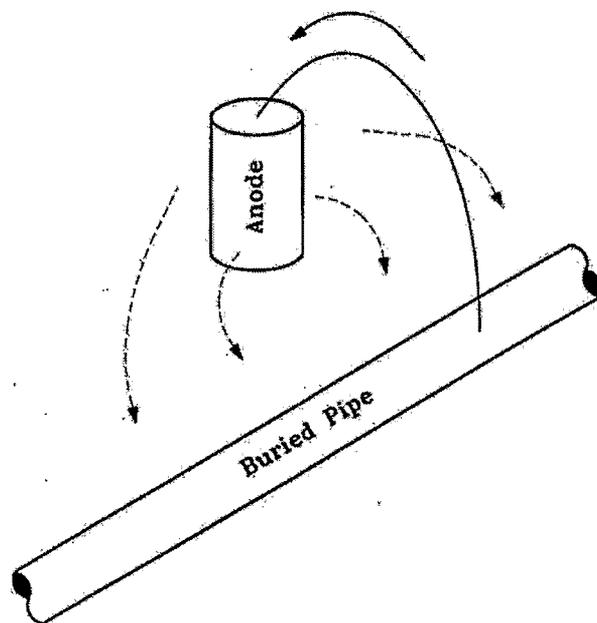
با اتصال فلز مورد نظر به فلزاتی فعال تر که در الکترولیت مورد نظر قرار گرفته اند یک پیل گالوانیکی تشکیل می شود که در آن فلز فعال، نقش آند را داشته و باعث جاری شدن جریان الکترونی از الکترولیت به فلز مورد نظر می گردد. آند از فلزی ساخته شده که قابلیت خورده شدن آن بیشتر از سازه مورد حفاظت است. اگر سیم اتصال آند به سازه و اتصالات آن سالم باقی بمانند، حفاظت کاتدی تا خورده شدن کامل فلز آند ادامه خواهد یافت.

<sup>1</sup> Rober Mallet

<sup>2</sup> Sacrificial Anode

<sup>3</sup> Impressed Current

حفاظت با آند فداشونده از نظر هزینه گران نیست و این به علت عدم نیاز به منبع نیروی برق خارجی است. این نوع حفاظت یک توزیع جریان یکنواخت و خوبی را ارائه میدهد اما خروجی جریان در حد پایینی بوده و تنها روش افزایش آن استفاده از آندهای بیشتر است. نگهداری و تعمیرات در این سیستم مورد نیاز نیست و یا بسیار کم بوده ولی تعویض آندها هر چند سال یکبار لازم است. مزیت دیگر این آندها ایجاد اختلاف پتانسیل کمتر نسبت به روش اعمال جریان است که باعث محافظت بیش از حد<sup>۱</sup> نشده و همچنین چون جریان کلی هر آند محدود است، لذا خطر ناشی از جریانهای نامطلوب و سرگردان<sup>۲</sup> به سازه های مجاور کمتر می شود [۶ و ۷].



شکل ۱-۲: حفاظت کاتدی به روش آند فداشونده

#### ۴-۲) روش جریان اعمالی

در این روش، ارسال جریان بین یک آند کمکی و فلز مورد نظر صورت می گیرد و فلز الکترون اضافی

<sup>1</sup> Over Protection

<sup>2</sup> Stray Current

دریافت نموده و حفاظت می گردد. منبع تولید کننده جریان مستقیم یک یکسوکننده<sup>۱</sup> است. یکی از اختلافات عمده این نوع حفاظت با حفاظت به روش آند فداشونده، نیاز به یک منبع نیروی برق مستقیم (DC) است که سیم منفی آن به سازه تحت حفاظت اتصال دارد. اختلاف عمده دیگر این است که در سیستم جریان اعمالی از آندهای فداشونده استفاده نمی شود بلکه بر عکس، آندهایی که تا حد ممکن غیر قابل خورده شدن هستند به کار می روند.

جریان اعمالی چندین مزیت قابل اهمیت نسبت به آندهای فداشونده دارد:

- ۱- جریان اعمالی قابل تنظیم است. در این سیستم، یک محدوده وسیع تنظیم ولتاژ وجود دارد که جریان حفاظتی دقیقاً قابل تنظیم است.
- ۲- این سیستم در خاک های با مقاومت بالا، حتی در مورد صخره های محکم با مقاومت ویژه بالاتر از ۱۰۰۰۰۰ اهم- سانتی متر نیز موثر است.
- ۳- اطلاع از وضعیت سیستم به طور دائمی امکان پذیر است و جریان حفاظتی را می توان توسط یک آمپر متر در منبع نیروی برق خواند.
- ۴- تعمیرات و نگهداری سیستم در ایستگاه های یکسو کننده انجام می گیرد. در این سیستم، آندهای نامساعد به راحتی مشخص و تعویض می گردند، در صورتیکه در مورد آندهای فداشونده، برای یافتن این گونه آندها باید در خط لوله با ردیاب مغناطیسی قدم زد. آندهایی که در سیستم های حفاظت با جریان اعمالی استفاده می شوند از فلزی که برای حفاظت آن طراحی شده اند نجیب تر هستند، زیرا سرعت خوردگی و تحلیل رفتن آندهای فداشونده مشکل آفرین است. با اینکه قراضه ها (لوله های کهنه یا ریل راه آهن) با سرعت ۹/۱ کیلوگرم بر آمپر ساعت) از بین می روند اما بعضی اوقات برای بیشتر آندهای موقت استفاده می شوند [۶].

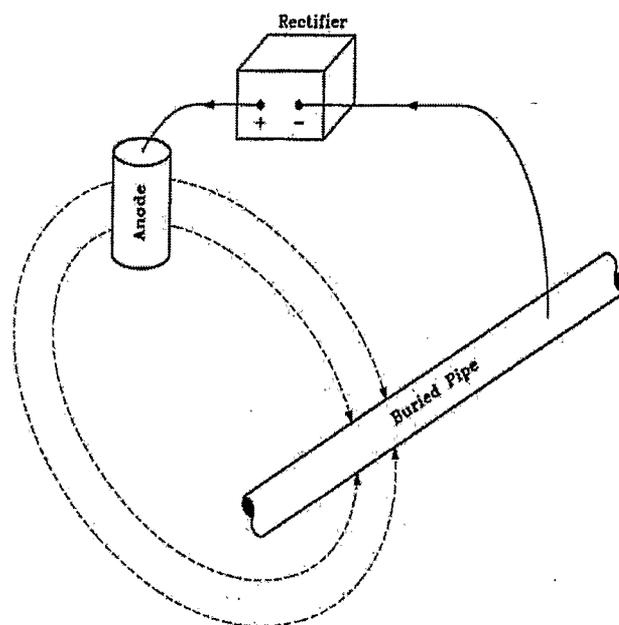
آندهای گرافیتی و یا آندهای دورایرون<sup>۲</sup>، گرچه از نظر هدایت الکتریکی به خوبی اکثر فلزات نیستند

<sup>1</sup> Rectifier

<sup>2</sup> Duriron

اما خیلی کمتر خورده می شوند. این نوع آندها معمولا در سیستم های حفاظت با جریان اعمالی به کار می روند. در اکثر خاک ها گرافیت با سرعت زیر ۰/۵ کیلوگرم بر آمپر سال (۱ پوند بر آمپر سال) از بین می رود. در سال های اخیر آندهای مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) سینتر شده و همچنین آندهایی از جنس اکسیدهای گروه پلاتین که بر روی تیتانیوم سینتر می شوند، خیلی معمول شده است. سرعت انحلال این نوع آندهای سینتر شده در حد صفر است.

در سیستم های جریان اعمالی، آندها در فاصله ۵۰ متر تا ۵۰ کیلومتر (۵۰ یارد تا ۳۰ مایل) از سازه تحت حفاظت و در محلی که یک مکان خوب با مقاومت پایین برای بستر آند پیدا شود، مدفون می شوند. در صورتیکه امکان تداخل جریان های سرگردان با سایر سازه های فلزی که در مجاورت سیستم هستند وجود داشته باشد، از یک سیستم "آند پخش شده" که آندها در فاصله ۱ تا ۲ متری سازه قرار دارند استفاده می شود. معمولا از یک پشت بند از جنس ذرات کک<sup>۱</sup>، برای افزایش سایز موثر آندها و اطمینان از تماس کافی آنها با خاک استفاده می شود [۶].



شکل ۲-۲: حفاظت کاتدی به روش جریان اعمالی

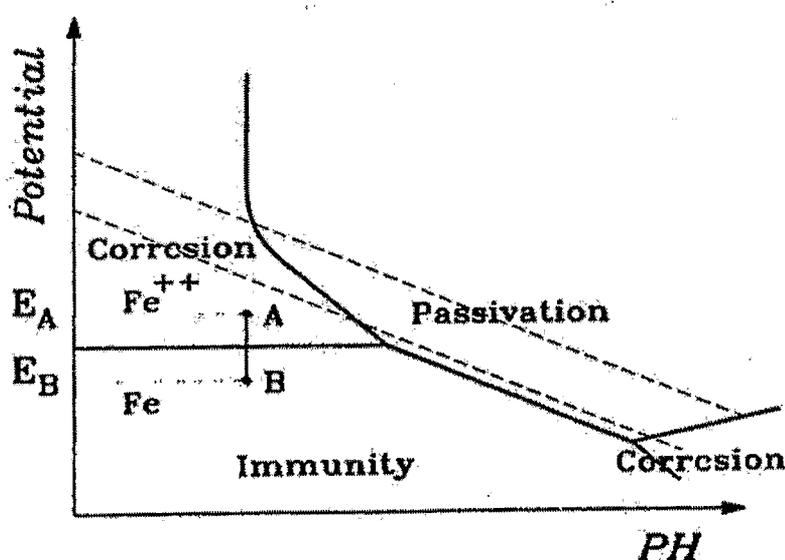
<sup>1</sup> Coke Breeze

واکنش آند در سیستم حفاظت با جریان اعمالی، خوردگی مواد آند نیست، بلکه اکسیداسیون محیط اطراف آن است. برای مثال، در آب واکنش ۱-۱ و در محلول های کلریدی واکنش ۲-۱ انجام می شود.



برای بیرون راندن جریان از آندها در صورتیکه سیم برق در دسترس باشد از ترانسفورمر یکسوکننده استفاده می شود. در مناطق دور دست ممکن است از باتری ها، ژنراتورهای موتوری، ژنراتورهای ترموالکتریکی، سل های خورشیدی و یا آسیاب های بادی استفاده شود [۶].

## ۲-۵) جنبه ترمودینامیکی حفاظت کاتدی بر مبنای دیاگرام (E-pH)



شکل ۲-۳: دیاگرام E-pH مربوط به آهن

باتوجه به دیاگرام E-pH مربوط به آهن، ملاحظه می گردد که ابتدا پتانسیل خوردگی در نقطه A است و واکنش های زیر محتمل می باشند:



تماس الکتریکی سازه های آهنی با آند فدا شونده یا با قطب منفی یک یکسو کننده DC، باعث ایجاد جریان الکتریکی و در نهایت انجام واکنش کاتدی در فصل مشترک فلز - الکترولیت می گردد. نتیجه این عمل پلاریزاسیون کاتدی یا تغییر در پتانسیل الکترود از A به B است.

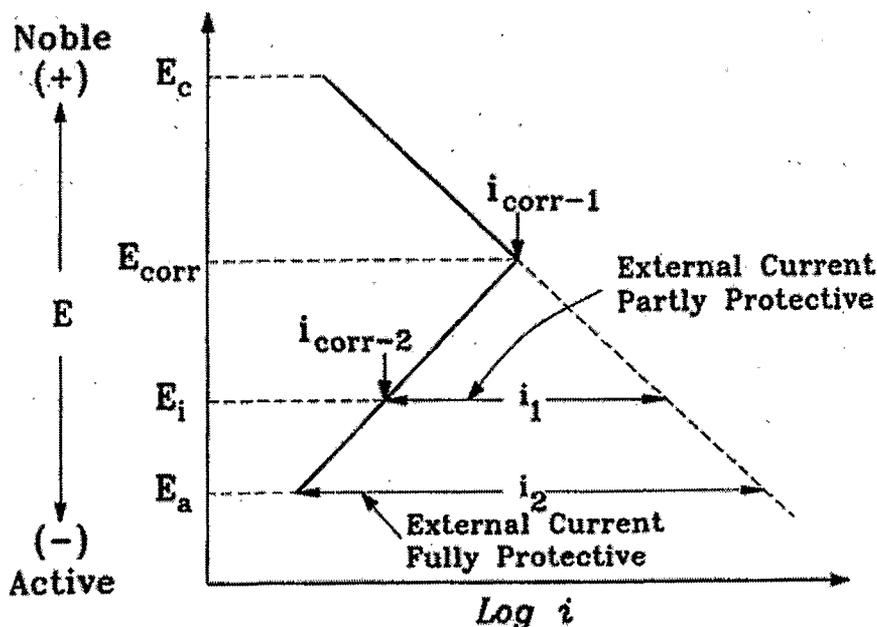
در دانسیته جریان های نسبتا بالا، پتانسیل الکترود به مقدار  $E_B$  در ناحیه مصونیت آهن می رسد که آهن خورده نمی شود لیکن تصاعد هیدروژن بر روی آهن افزایش یافته که می تواند باعث تردی هیدروژنی و مصرف انرژی اضافی گردد.

دیاگرام E-pH ایده اولیه ای از حفاظت کاتدی ارائه می دهد و ابزاری ترمودینامیکی است. حفاظت کاتدی نیز بیشتر جنبه ترمودینامیکی دارد زیرا به جای ایجاد یک لایه ی محافظ که به عنوان سد عمل نماید، شرایطی را به وجود می آورد که یون های فلزی پایداری خود را از دست داده و در حالت فلزی سیستم، موقعیت آن پایدار می گردد [4].

## ۶-۲) جنبه سینتیکی حفاظت کاتدی بر مبنای دیاگرام (E-log i)

هنگام خوردگی، پتانسیل خوردگی فلز  $E_{\text{Corr}}$  بوده و فلز با سرعتی معادل  $i_{\text{Corr-1}}$  خورده می شود. اگر پتانسیل فلز از  $E_{\text{Corr}}$  به  $E_i$  توسط اعمال جریان خارجی  $i_1$  کاهش یابد، در آن صورت فلز به صورت جزئی حفاظت می شود، زیرا جریان خوردگی از  $i_{\text{Corr-1}}$  به  $i_{\text{Corr-2}}$  کاهش می یابد. اگر پتانسیل فلز به  $E_a$  (پتانسیل مدار باز) از طریق اعمال جریان خارجی  $i_2$  کاهش یابد، در آن صورت فلز به طور کامل

حفاظت می گردد و در این حالت جریان خوردگی به صفر کاهش می یابد. لذا فلز جهت حفاظت کامل باید تا پتانسیل  $E_a$  پلاریزه شود. در عمل  $E_a$  تابعی از ماهیت، ترکیب، pH و دمای محیط است [۴].



شکل ۲-۴: دیاگرام  $E-\log i$ ، اثر پلاریزاسیون کاتدی بر جریان خوردگی

## ۷-۲) آندهای فداشونده

بر اساس اصول الکتروشیمیایی برای حفاظت کاتدی باید الکترون به سازه داده شود تا نرخ خوردگی کاهش پیدا کند. در این حالت پتانسیل الکتروشیمیایی سازه به سمت پتانسیل منفی می رود و انحلال آندی اتفاق نمی افتد. موادی که به عنوان آند فداشونده به کار برده می شوند باید دارای پتانسیل الکتروشیمیایی منفی تر از سازه باشند. میزان حفاظت کاتدی وابسته به پتانسیل اعمالی به سازه است که خود بستگی به خواص شیمیایی محیط و آند دارد. نیروی محرکه یک آند به اختلاف پتانسیل اعمالی و سازه پلاریزه شده بستگی دارد و پتانسیل پلاریزه برابر با پتانسیل حفاظتی می باشد [۵].

## ۲-۷-۱) آند فدا شونده آلومینیمی

آند فدا شونده آلومینیمی مناسب ترین انتخاب برای حفاظت سازه های دریایی مخصوصاً سکوهای دریایی می باشد. در این زمینه آند آلومینیمی اطمینان بیشتری نسبت به آند منیزی می داشته به طوری که ممکن است آند منیزی قبل از اینکه عمر سازه به پایان برسد به علت سرعت مصرف بالا به اتمام برسد. علاوه بر آن امکان جرقه زدن آند آلومینیمی نیز بسیار کمتر است. همچنین این آند نسبت به آند روی دارای جریان بیشتر و وزن کمتری می باشد. مهمترین نقطه ضعف این آندها در این است که ممکن است در بعضی شرایط محیطی مقاومت در برابر خوردگی و پسیو شدن از خود نشان دهند. آند آلومینیمی خوردگی قابل اعتمادی در آبهای شیرین ندارد. کلراید موجود در آب دریا است که سبب از بین رفتن لایه پسیو شده و می توان از آلیاژهای آلومینیم به عنوان آند فدا شونده استفاده کرد. متأسفانه برای جلوگیری از پسیو شدن آلومینیم بایستی از عناصری نظیر آنتیموان، جیوه، ایندیم، قلع و عناصر نظیر آن استفاده نمود. این عناصر سنگین سبب آلودگی محیط می شوند و به همین علت به عنوان مثال استفاده از جیوه در بعضی مناطق ممنوع شده است. از ۳۰ تا ۳۵ نوع آلیاژهای آلومینیمی که به عنوان آند از سال ۱۹۶۰ تا کنون ابداع شده است بیش از نصف آنها از رده خارج شده اند که یکی از دلایل اصلی آن همین عناصر سنگین مورد استفاده در آنها می باشد [۸].

آلومینیم به تنهایی با خلوص ۹۹/۵ درصد در محیطهای مختلف دارای پتانسیلی بین ۰/۶۷- تا ۰/۸۷- می باشد. این پتانسیل به اندازه کافی منفی نمی باشد تا بتواند سبب پلاریزاسیون کاتد در فولاد شود و آن را از خوردگی محافظت نماید. مشکل دیگر آلومینیم در محیط های دریایی ایجاد لایه اکسیدی و محافظ بر سطح آلومینیم است. به این علل آلومینیم را با عناصری نظیر روی، جیوه، قلع، ایندیم و... آلیاژ نموده تا پتانسیل آن به سمت مقادیر منفی تر سوق نماید و لایه اکسیدی شکسته شده تا بتواند از سازه های فولادی محافظت نماید [۹].

## ۲-۷-۲) آند فداشونده روی

قدمت استفاده از این آند به ۱۵۰ سال پیش بر می گردد که در حفاظت پوسته کشتی های جنگی مورد استفاده قرار می گرفته است. این آند در قسمت انتهای کشتی نزدیک پروانه آن بسته می شود. روی پتانسیلی برابر  $1/1V$  - نسبت به الکتروود سولفات مس دارد و در حفاظت کاتدی سازه فولادی ولتاژ اعمالی  $0/25V$  را داراست. راندمان این آندها تقریباً ۱۰۰ درصد است. به عنوان مثال از نظر تئوری برای هر آمپر ساعت نیاز به  $23 Ib$  روی است در حالی که از لحاظ عملی  $25 Ib$  روی مصرف می شود. از روی هم در آب شیرین و هم محیطهای دریایی می توان استفاده نمود. آند آلومینیمی ممکن است در حین عوض شدن محیط از شیرین به شور پسیو شود ولی این اتفاق برای روی نمی افتد. وزن روی یک پارامتر مهم برای حفاظت از لوله های کف دریا است و سبب پایداری و سنگین شدن خط لوله شده و از حرکت آن بر اثر تلاطم آب دریا و یا برخورد موجودات دریایی با خط جلوگیری کرده و همچنین سبب حفاظت خط نیز می شود [۱۰].

آند  $ML - A18001H$  و یا  $ASTM - B418 - 80$  از انواع معروف معروف آند روی هستند که در محیط آب دریا کاربرد زیادی دارند ولی با افزایش دما دچار اشکال می شوند و علت آن خوردگی بین دانه ایی تحت اثر حضور آلومینیم و کادمیم است. این آند را می توان تا دمای ۶۰ درجه سانتیگراد بر طبق استاندارد  $ASTM - B418 - 67$  استفاده نمود [۱۱].

## ۲-۷-۳) آند فداشونده منیزیمی

آند منیزیمی یکی از مؤثر ترین و اقتصادی ترین آندهای مورد استفاده مدفون در خاک می باشد و علت آن پتانسیل منفی ذاتی آن و مقدار جریان خروجی زیاد به ازای واحد وزن آن می باشد [۷]. راندمان این نوع در حدود ۵۰ درصد است. علت این امر می تواند به دلایل زیر باشد [۶]:

(۱) تشکیل یونهای ناپایدار تک ظرفیتی به جای یون دوظرفیتی

(۲) از بین رفتن و خرد شدن آند به ذرات کوچک

(۲) از بین رفتن و خورد شدن آند به ذرات کوچک

(۳) تسریع خوردگی که توسط جریان اعمالی، لایه محافظ را تخریب نموده

(۴) خوردگی خودبه خودی

رابینسون<sup>۱</sup> نیز در تحقیقات خود علت راندمان کم را سرعت زیاد خوردگی این نوع آند دانسته است [۱۲].

خوردگی خودبه خودی آند منیزیمی در شرایط پتانسیل مدار باز، وابسته به مقاومت الکترولیت است. با کاهش مقاومت الکترولیت سرعت خوردگی افزایش می یابد. یونهای خاصی در الکترولیت باعث تغییرات در رفتار آند منیزیمی می شوند. یون کلراید سبب حفره دار شدن، یون سولفات و کلسیم سبب افزایش راندمان و یون بی کربنات سبب پسیو شدن آند منیزیمی می شوند. دو نوع آزمایش برای ارزیابی عملکرد آند منیزیمی به طور معمول به کار می روند. اولی مطابق استاندارد  $ASTM - G97 - 89$  و دیگری  $NOM - K109 - 1977$  است که تفاوت آنها در مقدار جریان اعمالی و مدت زمان آزمایش و الکترولیت است [۱۳].

محققان عناصر زیادی را جهت افزایش راندمان و پتانسیل آند منیزیمی به آن اضافه نمودند. به عنوان مثال اضافه نمودن آلومینیم به این آند باعث افزایش راندمان شده و علت آن رسوب فاز  $Mg_{17}Al_{12}$  می باشد. عنصر روی نیز با خلوص بالا باعث افزایش راندمان می شود. اضافه نمودن عنصر منگنز باعث کنترل اثر نامطلوب ناخالصی ها بویژه آهن می شود. منگنز و روی و آلومینیم باعث تشکیل اینترمتالیک ها در ترکیب فلز شده و از خوردگی خود به خودی<sup>۲</sup> آند جلوگیری می کنند. عناصر ناخالصی در این آند شامل آهن، نیکل، مس، سیلیسیم، سرب و قلع هستند [۱۲].

<sup>1</sup> H. A. Robinson

<sup>2</sup> Self Corrosion

تلاش محققان در این است که با اضافه کردن عناصر آلیاژی و بدون افت پتانسیل افزایش راندمان را باعث شوند. به عنوان مثال آند منیزیمی استاندارد<sup>۱</sup>  $AZ63A(Mg-6Al-3Zn)$  دارای پتانسیل برابر  $V_{SCE} -1/48$  و راندمان ۶۰-۵۰ درصد است در حالی که آند منیزیمی پتانسیل بالا<sup>۲</sup> که تنها دارای ۰/۵ تا ۱/۳ درصد منگنز است پتانسیل  $V_{SCE} -1/68$  و راندمان ۵۰ درصد را به نمایش می گذارد. راندمان ۵۰ درصد به این معنی است که فقط نصف جریان حاصل از خوردگی آندها به سازه تحت حفاظت جاری می شود. به علت ولتاژ پایین، آندها معمولاً در فاصله چند متری سازه قرار می گیرند[۶].

## ۲-۷-۳-۱) آندهای منیزیمی پتانسیل بالا

آند منیزیمی پتانسیل بالا که دارای نیروی محرکه بیشتری نسبت به سایر آندهای فداشونده است (حدود ۱۸۰ تا ۲۰۰ میلی ولت بیشتر از آلیاژ AZ63 و نسبت به آند منیزیمی استاندارد حدود ۲۵ درصد نیروی محرکه بیشتری برای پلاریزاسیون فولاد فراهم می کند. راندمان این آلیاژ اندکی کمتر از آلیاژهای قبلی است، اما به عنوان آند فدا شونده برای خاکهایی با مقاومت ویژه بالا به کار می رود و هنگامیکه دانسیته جریان افزایش یابد، راندمان آن قابل قیاس با بهترین آلیاژها است[۱۴].

جرج<sup>۳</sup> و همکارانش تحقیقات گسترده ای بر روی این آلیاژها انجام داده اند. نتایج حاصل از آزمایشهای آنها، ضمن تایید مطالب فوق نشان می دهد، در حالیکه راندمان این آندها در مقایسه با آلیاژ AZ63 (آند منیزیمی استاندارد) در خاکهای معمولی اندکی کمتر است ولی در محیطهای نمکی راندمانی برابر یا بیشتر از آلیاژهای مذکور دارند. نیروی محرکه این آلیاژ به مراتب بیشتر از نیروی محرکه آلیاژ AZ63 است. تهیه یک آلیاژ با ولتاژ زیاد، بستگی به ساختار میکروسکوپی آن و اضافه نمودن مقدار قابل توجهی منگنز به فلز منیزیم دارد. در این آلیاژها اثر مخرب آهن به مقدار زیادی توسط انتقال

<sup>1</sup> Standard Magnesium Anode

<sup>2</sup> High Potential Magnesium Anode

<sup>3</sup> George

آهن به صورت محلول در منگنز کاهش می یابد. به هر حال جهت دستیابی به راندمان خوب، نوع فرایند تهیه آلیاژ و تاریخچه سرد شدن آن همانند ترکیب آن مهم است [۱۵].

## ۸-۲) راندمان و ظرفیت جریان آند های فداشونده منیزیمی پتانسیل بالا

به جرمی از آند که به صورت الکتروشیمیایی حل شده و جریان مورد حفاظت را برای حفاظت تامین می نماید ظرفیت جریان آند اطلاق می گردد. ظرفیت جریان آند بر اساس قانون فارادی محاسبه می شود و واحد آن آمپر ساعت بر کیلوگرم (Ah/Kg) است. به عنوان مثال، به صورت تئوری ۱ کیلوگرم منیزیم ۲۲۰۰ آمپر ساعت ظرفیت جریان دارد. ولی در شرایط عملی این مقدار کمتر از مقدار تئوری است و بنابراین راندمان را بر اساس رابطه ۱-۵ محاسبه می کنند:

$$(۵-۱) \quad (\text{ظرفیت جریان آند به صورت تئوری}) / (\text{ظرفیت جریان آند در عمل}) = \text{راندمان آند}$$

ظرفیت کاری آند مقدار جریانی است که یک وزن معینی از مواد آند می تواند تولید نماید. ظرفیت کاری آند را می توان به کمک آزمایش تعیین نمود، این مقدار برابر با حاصل تقسیم میزان جریان خروجی از آند در حین آزمایش تقسیم بر کاهش وزن آن است. ظرفیت جریان آند معمولاً بر حسب آمپر ساعت بر کیلوگرم (Ah/Kg) بیان می شود [۱۶].

ظرفیت تئوریک آند توسط قانون فارادی تعیین می شود. ظرفیت تئوریک هر آند معمولاً بیشتر از ظرفیت کاری آن است. راندمان آند، حاصل تقسیم ظرفیت کاری آند بر ظرفیت تئوریک آن است که به صورت درصد بیان می شود. به بیان دیگر راندمان آند درصدی از ظرفیت تئوریک آن است که در عمل به صورت جریان مفید قابل استفاده است [۱۶].

در انتخاب آند باید موارد ذیل در نظر گرفته شود [۱۷]:

۱- آند باید نیروی محرکه لازم را به سازه اعمال کند تا پلاریزاسیون کاتدی موثر بر روی

آن ایجاد شود.

- ۲- آند باید دارای مقاومت مناسب در برابر پلاریزاسیون باشد.
- ۳- آند باید دارای راندمان بالایی بوده و همچنین خوردگی در آن به طور یکنواخت انجام شود.
- ۴- تولید این آندها همراه با خواص مکانیکی مطلوب باید اقتصادی و قابل اجرا باشد [۱۷].

## ۲-۹) پارامترهای موثر بر راندمان آندهای فداشونده منیزیمی پتانسیل بالا

عوامل موثر بر راندمان آند منیزیمی پتانسیل بالا عبارتند از:

- ۱- ترکیب شیمیایی آند و ناخالصیها
  - ۲- دانسیته جریان آند
  - ۳- محیط
- در موارد خاص، مثلاً استفاده از آندها در زیرزمین، عوامل دیگری مثل بارانهای فصلی و تغییرات درجه حرارت نیز بر روی راندمان آند تاثیر می گذارند.

### ۲-۹-۱) ترکیب شیمیایی آند

آزمایشهای انجام شده با منیزیم خالص الکترولیزی و آلیاژهایی از آن نشان داده اند، در حالیکه فلز خالص منیزیم نیروی محرکه زیادی دارد (حدود ۱۵۰ میلی ولت بیشتر از نوع آلیاژی آن) برخی از آلیاژهای منیزیم به خصوص آلیاژ AZ63 راندمان بیشتری از خود نشان می دهند.

فلزاتی که دارای ولتاژ اضافی هیدروژن کمی هستند، سبب کاهش شدید راندمان می گردند. مس، نیکل و آهن از جمله این ناخالصیها می باشند که در منیزیم تجارتي وجود دارند. فلزات نجیبی که دارای پتانسیل اضافی هیدروژن بالایی هستند، مثل سرب، قلع، کادمیم و روی اثر کمی بر کارائی

و راندمان آندهای منیزیمی دارند. مطالب عنوان شده در این بخش گوشه ای از نتایج حاصل از آزمایشهای جرج و رابینسون ، بر روی ۱۲۰۰ عدد آند منیزیمی است، که اثر هر عنصر به تنهایی بر روی راندمان آندها بررسی شده است [۱۵].

### ۲-۹-۱-۱) اثر منگنز

آهن یکی از ناخالصیهای اصلی در بوجود آمدن خوردگی غیریکنواخت<sup>۱</sup> است، اما منگنز که میل ترکیبی زیادی با آهن دارد، بر رفتار آن اثر می گذارد. کاهش اثر نامطلوب آهن در منیزیم توسط منگنز طی دو مرحله زیر انجام می گیرد.

۱- جزئی از آهن توسط فرایند ته نشین سازی در مرحله تصفیه مذاب کاهش می یابد.

۲- باقیمانده آهن در آلیاژ، به وسیله منگنز کنترل و محاط می گردد.

نتایج حاصل از افزایش منگنز به منیزیم به محیط نیز بستگی دارد و این نتایج در آب دریا مشهودتر است [۱۸].

### ۲-۹-۱-۲) اثر آهن

این عنصر با ولتاژ اضافی هیدروژن باعث خوردگی آند گردیده و بدین ترتیب راندمان آند را کاهش می دهد. اثر مخرب آهن تا حدود زیادی توسط منگنز کنترل می گردد [۱۵].

### ۲-۹-۲) دانسیته جریان

به طور کلی دانسیته جریان آند از دو طریق بر کارایی و عملکرد آن تاثیر می گذارد:

<sup>1</sup> Parasitic Corrosion

۱- راندمان آند با افزایش دانسیته جریان زیاد می شود با افزایش دانسیته جریان خروجی، راندمان آند به سمت مقادیر حدی خود میل میکند. معمولا محدوده دانسیته جریانی که راندمان به حداکثر مقدار خود می رسد، ۷۰۰ میلی آمپر بر فوت مربع است. مقدار و نرخ این افزایش به الکترولیت و ترکیب شیمیایی آند بستگی دارد. در آندهای منیزیمی پتانسیل بالا، راندمانهای جریان سریعا به مقادیر حداکثری خود می رسند. در حالیکه در مورد آند منیزیم استاندارد افزایش راندمان با سرعت کمتری انجام شده و در نهایت در دانسیته جریانهای بیش از ۷۰۰ میلی آمپر بر فوت مربع مقدار آن به ۵۰۰ آمپر ساعت بر پوند می رسد.

۲- با افزایش دانسیته جریان، خوردگی آند منیزیم به صورت یکنواخت تری صورت می گیرد. جرج و رابینسون در تحقیقات خود بر روی آندهای منیزیمی در خاک، به این نتیجه رسیده اند که در دانسیته جریانهای کمتر از ۵۰ میلی آمپر بر فوت مربع خوردگی آند به صورت حفره ای صورت گرفته و به طور کلی غیریکنواخت است. در دانسیته جریانهای  $100 \text{ mA/ft}^2$ ، خوردگی یکنواخت شروع می شود و با افزایش آن تا حد دانسیته جریانهای حدود  $150 \text{ mA/ft}^2$ ، خوردگی آند کاملا یکنواخت و منظم می گردد.

سرعت خوردگی یا ترجیحا دانسیته جریان یک فلز در پلاریزاسیون آن موثر است، اما برای فلز منیزیم یک چنین پلاریزاسیونی در حضور یونهای کلراید و سولفات اتفاق نمی افتد. البته در محلولهایی که فاقد یونهای کلراید و سولفات هستند ولتاژ محرکه آند در دانسیته جریانهای ۵۰۰ میلی آمپر بر فوت مربع به نصف مقدار خود می رسد [۴].

## ۲-۹-۳ محیط

آب دریا به علت مقاومت ویژه بسیار کم و غلظت کلر بالا و همچنین زدایش محصولات خوردگی از روی آند در اثر تلاطم، سبب می شود تا جریان خروجی آند بیشتر شود و پلاریزاسیون آندی نیز رخ

دهد. معمولاً آندهای منیزیم در آب دریا در حداکثر دانسیته جریانهای خروجی کار می کنند و بنابراین عملکرد خوبی از خود نشان می دهند، ولی خوردگی این آندا در آب دریا سریع بوده و به همین دلیل عمر کوتاهی دارند.

آندهای منیزیمی در خاکهایی که شامل یونهای سولفات هستند و در اکثر زمین های زراعی که سولفات کلسیم هیدراته<sup>۱</sup> در آنها وجود دارد خوب عمل می کنند. در خاکهای خشک و مناطقی که عاری از یونهای سولفات و کلسیم هستند، آند منیزیم پلاریزه می شود. لذا این نوع خاکها مقاومت بالایی از خود نشان می دهند و راندمان آند در اثر کاهش دانسیته جریان، کم می شود. در آب شیرین، اگرچه رسوب محصولات خوردگی سبب کاهش پلاریزاسیون آند می گردد ولی شرایط مشابه ای با خاکهای خشک وجود دارد [۴].

## ۲-۱۰) جریان حفاظتی<sup>۲</sup>

پارامتر مؤثر در محاسبه مقدار جریان حفاظتی لازم، دانسیته جریان حفاظتی برای سطوح پوشش دار و بدون پوشش می باشد. دانسیته جریان حفاظتی به نوع فلز و پوشش و شرایط محیط (مقاومت مخصوص خاک) بستگی دارد و مقدار آن همواره باید از دانسیته جریان خوردگی فلز در همان شرایط بیشتر باشد. دما، pH و نمک های محلول در خاک و به طور کلی هر عاملی که باعث تغییر در سرعت خوردگی فلز در یک محیط خاص گردد، بر دانسیته جریان لازم برای حفاظت فلز در آن شرایط تاثیر می گذارد [۴].

به منظور تعیین مقدار دانسیته لازم برای حفاظت، معمولاً از جداول مختلف که بر حسب نوع پوشش، مقاومت مخصوص خاک، نوع خاک و میزان طول عمر طراحی سازه می باشد، استفاده می گردد که در

<sup>1</sup> Gypsum

<sup>2</sup> Protection Current

ادامه تعدادی از جداول آورده شده است که می توانند جهت انتخاب دانسیته جریان حفاظتی مورد استفاده کاربر قرار گیرند.

جدول ۱-۲: دانسیته جریان حفاظتی بر حسب طول عمر طراحی و نوع پوشش بر اساس استاندارد IPS

[۱۹]

دانسیته جریان حفاظتی ( $\text{mA/m}^2$ ) در دمای $30^\circ\text{C}$			نوع پوشش
طول عمر طراحی سازه (سال)			
۳۰-۱۵	۱۵-۵	۵-۰	
۰/۲	۰/۱	۰/۰۴	قیر پایه نفتی و قیر پایه زغال سنگی
۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۱	کولتار اپوکسی
۰/۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۲	پلی اتیلن اکسترود شده
۰/۲	۰/۱	۰/۰۴	نوار پلاستیکی (پلی اتیلن سه لایه)

x- به ازای هر  $10^\circ\text{C}$  بالاتر از  $30^\circ\text{C}$ ، ۲۵٪ به مقادیر فوق اضافه می گردد.

جدول ۲-۲: دانسیته ی جریان حفاظتی بر حسب کیفیت پوشش [۱۹]

کیفیت پوشش	دانسیته جریان
سازه ی لخت	۳۰-۱۰
سازه با پوشش ضعیف	۱
سازه با پوشش خوب	۰/۰۳
سازه با پوشش خیلی خوب	۰/۰۰۳

جدول ۲-۳: دانسیته ی جریان حفاظتی برای حفاظت فولاد لخت بر اساس شرایط خاک [۱۹]

شرایط خاک	دانسیته ی جریان
Neutral Soil	4.5-16
Well Aerated Neutral Soil	21.5-32
Highly Acid Soil	32-160
Soil Supporting Surface Reducing Bacteria	65-450
Heated Soil	32-270

### ۲-۱۱) خوردگی در خاک

فاکتورهای موثر در خوردگی در خاک عبارتند از:

- مقاومت مخصوص خاک<sup>۱</sup>
- فعالیت باکتری هایی نظیر (SRB)
- میزان نمک های محلول
- میزان اکسیژن
- میزان رطوبت
- اسیدیته یا PH خاک
- وجود جریان های سرگردان

### ۲-۱۱-۱) مقاومت مخصوص خاک

به عنوان آسانترین روش جهت تخمین خوردگی خاک می توان به مقدار مقاومت مخصوص خاک مراجعه نمود. با کاهش مقاومت مخصوص یا افزایش رسانایی خاک خوردگی آن افزایش می یابد.

<sup>۱</sup> Soil Resistivity

جدول ۲-۴: ارتباط خوردگی خاک با مقاومت مخصوص آن

مقاومت مخصوص خاک (Ohm-cm)	خوردگی خاک
<500	به شدت خورنده
500-1000	خیلی خورنده
1000-2500	خورنده
2500-7500	خوردگی متوسط
>10000	غیر خورنده

زمانی که خط لوله ای خاک هایی با مقاومت مخصوص متفاوت را طی کند پیل های خوردگی روی سطح ایجاد می گردد. مقاطعی از لوله که در تماس با خاک با مقاومت مخصوص کم است نسبت به نواحی در تماس با خاک با مقاومت مخصوص بیشتر آندی می گردند، اما مسئله ی مهم، بزرگی تغییرات و یا محدوده مقاومت مخصوص خاک بوده که اثر بیشتری نسبت به مقدار مطلق آن دارد.

به عنوان مثال میزان خوردگی یک خط لوله که در یک محیط با محدوده مقاومت مخصوص ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ اهم- سانتیمتر قرار دارد اصولاً بزرگتر از خط لوله مشابهی است که در محیط خاکی دیگری با محدوده مقاومت مخصوص بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ اهم- سانتیمتر قرار دارد هر چند که حداقل مقاومت مخصوص در محیط دوم است، محدوده بزرگتر مقاومت مخصوص نیروی محرکه بزرگتری بین سطوح آندی و کاتدی در طول لوله بر قرار می کند [۴].

عوامل موثر بر مقاومت مخصوص خاک عبارتند از:

**الف) رطوبت:** افزایش رطوبت باعث کاهش مقاومت مخصوص خاک می گردد.

**ب) تخلخل:** افزایش تخلخل تا میزان ۳۰٪ باعث کاهش قابل توجهی در مقاومت ویژه خاک می گردد و پس از آن با سرعت کمتری آن را کاهش می دهد.

ج) نمک های محلول: وجود نمک های محلول در آب های جذب شده در خاک باعث کاهش مقاومت مخصوص خاک می گردد و از میان نمک ها یون کلرید نقش بیشتری در کاهش مقاومت مخصوص خاک دارد.

د) دما: افزایش دما باعث کاهش مقاومت مخصوص خاک می گردد.

### ۲-۱۱-۲) اسیدیته یا PH خاک

در محدوده ۴-۰ PH خاک به خوبی نقش الکترولیت را دارد و در ۷/۵-۶/۵ PH شرایط خاک جهت احیای سولفات مناسب است و در ۱۴-۸/۵ PH خاک دارای نمک های حل شده است و مقاومت مخصوص پایینی دارد [۴].

جدول ۲-۵: حداقل و حداکثر برخی از پارامترهای مشخصه ی خاک

خاصیت	واحد	حداکثر	حداقل
مقاومت مخصوص خاک	Ohm-cm	۵۴۴۰۰	۳۲
میزان رطوبت	%	۷۵/۵	۲/۳
دانسیته	g/cm <sup>3</sup>	۲/۱	۱/۴
PH	--	۱۰/۲	۲/۶

### ۲-۱۱-۳) پتانسیل اکسیداسیون - احیاء

تلاش در جهت اندازه گیری پتانسیل اکسیداسیون - احیاء، به دلیل اینکه باعث مشخص شدن شرایط خاک می شود که ممکن است در آن باکتری های غیر هوازی نظیر باکتری احیاء کننده سولفات فعال شود از اهمیت خاصی برخوردار است. ارتباط بین پتانسیل اکسیداسیون - احیاء و میزان خورندگی

خاک در جدول ۳ آمده است [۴].

جدول ۲-۶: ارتباط خورندگی خاک با پتانسیل اکسیداسیون-احیاء

خورندگی خاک	پتانسیل اکسیداسیون-احیاء (mV)
خورنده	<100
خورندگی متوسط	100-200
خورندگی کم	200-400
غیر خورنده	>400

#### ۲-۱۱-۴) مقدار رطوبت خاک

مقدار رطوبتی که خاک می تواند در خود نگه دارد بستگی به خواص فیزیکی خاک دارد. واضح است که توزیع اندازه ی ذرات خاک از عوامل مهم در خورندگی می باشد، چرا که این عامل ارتباط مستقیم با میزان رطوبت و هوادار شدن خاک دارد. در خاکهایی که بافت آنها مانند ماسه ها و شن ها خشن است گردش آزاد هوا فراهم بوده و خورندگی همانند اتمسفر خواهد بود.

خاک ها در خلال خشک شدن منقبض و ترکدار شده و هنگام خیس شدن مجددا متورم می شوند. تنش های ایجاد شده توسط تورم یا انقباض خاک در فصول بارانی و خشک باعث حرکت نسبی خاک نسبت به سطح فلز مدفون شده می گردد که می تواند روی پوشش سطح فلز خسارت ایجاد کرده و در نتیجه خوردگی را تشدید نماید [۴].

#### ۲-۱۱-۵) نمک های محلول و ترکیبات نامحلول در خاک

تعداد بسیاری از عناصر شیمیایی در خاک ها وجود دارد اما اغلب به صورت ترکیبات نامحلول بوده و در نتیجه اثر مستقیم شیمیایی بر روی خوردگی ندارند.

به هر حال اکثر خاک های خورنده آن هایی هستند که حاوی مقادیر زیادی از نمک های قابل حل باشند. به علت حضور نمک ها چنین خاک هایی دارای رسانایی الکتریکی نسبتاً بالایی هستند [۴].

## ۲-۱۱-۶) باکتری احیاء کننده ی سولفات<sup>۱</sup>

مهم ترین باکتری مؤثر بر خوردگی لوله های مدفون در خاک، (SRB) می باشد که مطابق واکنش زیر، سولفات را به سولفید احیاء می کند:



و در صورت وجود یون آهن مناسب در محیط، ترکیب بیولوژیک سولفید آهن (FeS) سیاه رنگ نتیجه می شود [۴].

## ۲-۱۲) منیزیم و ویژگیهای آن

پوسته زمین شامل حدود ۲ درصد منیزیم می باشد که اصولاً به صورت دولومیت<sup>۲</sup> یا کربنات منیزیم - کلسیم و مگنیزیت می باشد. علاوه بر این منابع، یکی از منابع تقریباً بی پایان منیزیم، آب دریا می باشد، که در آب دریا آب نمک با درصد بالایی از کلرید منیزیم موجود می باشد.

با آنکه منیزیم در سال ۱۸۰۸ کشف گردیده است اما این فلز تا سال ۱۹۲۰ کاربرد آزمایشگاهی داشت. اما از زمانی که روشهای عملی ذوب و تصفیه این فلز مشخص گردید، آلیاژهای ریخته گری این فلز توسعه یافتند و با توسعه روشهای مدرن ریخته گری حدود ۳۰ آلیاژ مختلف قابل ریخته گری ایجاد گردید [۲۰].

در سال ۱۹۸۰ تولیدات منیزیم جهان به رکورد ۲۳۶۰۰۰ تنی رسید، حتی در زمان جنگ جهانی دوم در سال ۱۹۴۳ تولید ۲۳۲۰۰۰ تن را شامل گردید. کارخانجات ذوب منیزیم در مناطقی از جهان که

<sup>۱</sup> Sulfate Reducing Bacteria

<sup>۲</sup> -Dolomite

منابع کافی از انرژی موجود است قرار دارند که این مناطق شامل آمریکا، روسیه، نروژ، فرانسه، ایتالیا و یوگوسلاوی سابق می باشند [۲۱].

قاعدتاً هرگز کمبود موادخام اولیه وجود ندارد، توده های بزرگ از سنگ دولومیت در تعدادی از کشورهای غربی، کشورهای بلوک شرق و کشورهای جهان سوم فراهم می باشد، علاوه بر این منبع آب دریا عملاً پایان ناپذیر است به طوری که تولیدات سالانه ۱۰۰ میلیون تنی برای میلیونها سال تنها درصد منیزیم آب دریا را ۰/۰۱ درصد کاهش خواهد داد [۲۲].

### ۱۳-۲) مشخصات فیزیکی و شیمیایی منیزیم

منیزیم فلزی با رنگ سفید نقره گون و وزن مخصوص ۱/۷۳۸ گرم بر سانتی مترمکعب (در دمای اتاق)، سبکترین عنصر صنعتی است که در گروه دوم جدول تناوبی عناصر با تعداد ۱۲ پروتون و جرم اتمی ۲۴/۳۱ قرار دارد و در تمام ترکیبات شیمیایی، دو ظرفیتی است. نقطه ذوب منیزیم  $651^{\circ}\text{C}$  و نقطه جوش آن  $1105^{\circ}\text{C}$  در فشار اتمسفر می باشد و یکی از مشخصات بسیار مهم این عنصر در صنایع ذوب، فشار بخار زیادی است که در درجه حرارت های مختلف دارا می باشد و از این رو احتمال تصعید و تبخیر آن زیاد است. جدول ۲-۷ فشار بخار منیزیم را در درجه حرارت های مختلف نشان می دهد.

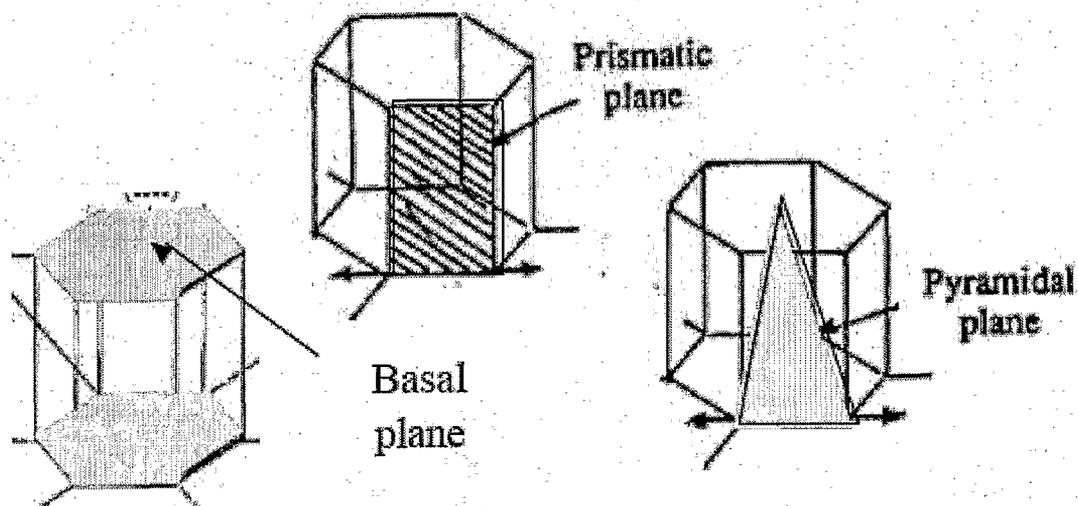
جدول ۲-۷: فشار بخار منیزیم در درجه حرارت های مختلف [۲۳]

فشار بخار (mm Hg)	درجه حرارت ( $^{\circ}\text{C}$ )	فشار بخار (mm Hg)	درجه حرارت ( $^{\circ}\text{C}$ )
۷/۷۸	۷۲۷	$1.26 \times 10^{-7}$	۲۲۷
۲۶/۴	۸۲۷	۰/۱	۵۲۷
۱۲۷	۹۲۷	۱/۲۶	۶۲۷
۷۶۰	۱۱۰۵	۲/۵	۶۵۱

منیزیم دارای ساختار کریستالی hcp می باشد که ثوابت کریستالی آن  $a = ۳/۲۰۲ \text{ \AA}$  و  $c = ۵/۰۰۲ \text{ \AA}$  است، در حالی که نزدیکترین فاصله اتمی آن  $d = ۳/۱۹۵ \text{ \AA}$  تعیین گردیده است. شرایط ساختمانی مذکور می تواند شکنندگی و عدم قبول کار مکانیکی فلز منیزیم را نسبت به عناصر با شبکه کریستالی مکعبی مانند آلومینیم و مس توجیه نماید و علاوه بر آن مقایسه نسبت  $\frac{c}{a}$  در منیزیم که برابر  $۱/۵۸$  می باشد، در مقایسه با نسبت منشور فشرده ایده آل ( $\frac{c}{a} = ۱/۶۳۳$ ) می تواند شکنندگی و خاصیت ایزوتروپیک منیزیم خالص را توجیه نماید. شکل ۲-۵ صفحات اصلی تغییر شکل در سلول واحد منیزیم را نشان می دهد [۲۴].

از مشخصات ساختمانی مذکور با توجه به مباحث متالورژی فیزیکی می توان مطالب زیر را در مورد منیزیم بیان نمود:

الف - محلول جامد یکنواخت که فقط در مورد آلیاژهای منیزیم و فلزات منشوری مانند روی، کادمیوم، بریلیوم، تیتانیوم و زیرکونیم امکان پذیر می باشد.



شکل ۲-۵: صفحات اصلی تغییر شکل در سلول واحد منیزیم

ب- ترکیبات الکترونی با نسبت‌های الکترون بر اتم  $\frac{3}{2}$ ،  $\frac{21}{13}$  و  $\frac{7}{4}$  که فقط در مورد آلیاژهای این عنصر با عناصر گروه اول و هشتم امکان پذیر است.

پ- تغییرات اندازه اتمی همواره مانع از آنست که حتی عناصری که فاکتور اندازه اتمی آنها نسبت به منیزیم از  $1 \pm 0/15$  تجاوز نمی کند، بتوانند محلول جامد پیوسته حاصل نمایند که تنها کادمیوم این خاصیت را دارد.

ث- خاصیت شدید الکترونی مثبت<sup>۱</sup> باعث می گردد که در آلیاژهای منیزیم، ترکیبات فلزی متعددی با عناصر گروههای ۴ مانند کربن و سیلیسیم و عناصر سایر گروهها تشکیل شوند.

ت- در درجه حرارتهای بالا منیزیم بشدت با اکسیژن ترکیب شده و سوختن آن با شعله سفید روشن همراه است. شکل ۲-۶ سوختن منیزیم را نشان می دهد.



شکل ۲-۶: سوختن منیزیم

<sup>1</sup> – Electro-Positive

با توجه به ایجاد محلول جامد منیزیم با فلزات دیگر، می توان گفت که تقریباً حدود نصفی از عناصر آلیاژی فلزی برای منیزیم در محدوده ۱۵٪ اختلاف اندازه اتمی قرار دارند و حدود یک دهم از فلزات در حد مرزی این محدوده و بقیه خارج از این محدوده هستند. از طرفی هر چه ظرفیت یک فلز بالاتر باشد، قابلیت انحلال آن در منیزیم بیشتر می باشد، مثلاً با آنکه اختلاف ظرفیت Mg-Ag و Mg-In یکسان است اما نقره تک ظرفیتی نسبت به ایندیم سه ظرفیتی در منیزیم دو ظرفیتی کمتر محلول می باشد [۲۵].

## ۲-۱۴) کاربردهای منیزیم و آلیاژهای آن

بعضی از مزایای منیزیم که سبب کاربرد موفقیت آمیز این فلز و آلیاژهای آن گردیده به قرار

زیر است [۲۳]:

- ۱- هدایت حرارتی بالا
- ۲- نسبت استحکام و سفتی به وزن، بالای آن
- ۳- عمر بالای قالب ریخته گری منیزیم
- ۴- امکان بازیابی
- ۵- عدم آسیب به محیط زیست
- ۶- جذب صوت و ارتعاش به صورت عالی
- ۷- هزینه ماشین کاری پایین
- ۸- مناسب بودن جهت ریخته گری تحت فشار و سادگی تولید قطعات بزرگ و پیچیده
- ۹- جوش پذیری قطعات ریختگی و کار شده
- ۱۰- مقاومت به خزش بعضی از آلیاژهای آن از دمای ۳۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد و پایداری ابعادی خوب

۱۱- منیزیم یک فلز استراتژیک نیست، چرا که در مقادیر نامحدود در آب دریا یافت می شود و همچنین استخراج آن از دولومیت یا مگنزیت نیز امکان پذیر است که تمام این منابع تقریباً در هر کشوری موجود است.

۱۲- منیزیم به دلیل دارا بودن خواص الکتروشیمیایی مناسب، اکی والان الکتروشیمیایی کم، عدم پلاریزاسیون آندی و نیروی محرکه زیاد نسبت به اکثر فلزات متداول ساختمانی، جهت استفاده در حفاظت کاتدی بطور وسیعی بکار می رود.

از نظر کاربردی منیزیم را می توان به دو گروه تقسیم کرد. گروه اول منیزیم جنبه ساختمانی نداشته مثلاً جهت کاربرد در آلیاژسازی با فلزات دیگر، سولفورزدایی، به عنوان آند در حفاظت کاتدی و جهت آتش بازی از منیزیم استفاده می شود.

گروه دوم که جنبه ساختمانی داشته خود به دو گروه تقسیم می شود:

الف: استفاده به دلیل مزیت تکنیکی در حالیکه هزینه اهمیت ثانویه دارد. مثلاً کاربرد در هوانوردی و مهندسی هسته ای، جهت کاربرد در هواپیما، ماهواره ها، تجهیزات الکترونیکی و تجهیزات کنترل زمینی و به عنوان مواد پوشینه (جهت سوخت هسته ای)

ب: حالتی که هزینه اهمیت اصلی را دارد مثلاً استفاده در صنعت نساجی، استفاده در ماشینهای اداری، استفاده در صنعت چاپ، استفاده در ماشینهای سوراخکاری، استفاده در موتور ماشینها و کامیونها، استفاده در اره های زنجیری و ...

به طور کلی منیزیم به دو صورت کار شده و ریختگی بکار می رود، که در هر روش اهمیت فرایند ذوب و ریخته گری منیزیم و آلیاژهای آن واضح و روشن است.

## ۱۵-۲) عناصر آلیاژی منیزیم و خواص آنها

منیزیم خالص بندرت برای تولید قطعات صنعتی به کار می رود زیرا برای بسیاری از کاربردهای تجاری خواص مکانیکی لازم را دارا نمی باشد. قطعات ریختگی و کار شده ای که از آلیاژهای منیزیم ساخته می شوند، در حدود ۹۰ درصد منیزیم دارند.

در زیر به طور مختصر به توضیح تعدادی از عناصر موجود در آلیاژهای منیزیم پرداخته می شود.

**آلومینیم:** عنصر آلیاژی اصلی در گروهی از آلیاژهای منیزیم است که می توان با عملیات حرارتی و از طریق رسوب سختی<sup>۱</sup> سختی آنها را افزایش داد، افزودن آلومینیم به منیزیم ساختمان قطعات ریختگی را اصلاح می کند، بویژه اگر با کنترل فوق ذوب یا تلقیح کربن باشد [۲۶]، در عین حال آلومینیم سبب بروز تخلخل میکروسکوپی در قطعات ریختگی می گردد و همچنین باعث کاهش خواص خزشی می شود [۲۷].

**روی:** استحکام و پذیرش کار مکانیکی آلیاژها را از طریق ریز کردن دانه افزایش می دهد. بر روی آلیاژهای منیزیم – روی می توان عملیات حرارتی انجام داد، اما این آلیاژها در درجه حرارتهای بالا تا حدی شکننده می باشند، مگر آنکه با افزودن زیر کونیم دانه ها ریزتر شوند. در آلیاژهای منیزیم – روی به همراه آلومینیم و منگنز می توان رسوب سختی ایجاد کرد. افزودن روی به منیزیم سبب بروز تخلخل میکروسکوپی می گردد. این آلیاژها قابلیت جوشکاری خوبی ندارند مگر آنکه محتوی عناصر خاکی کمیاب یا توریم باشند [۲۶].

**منگنز:** مقاومت به خوردگی آلیاژهای ریختگی را بهبود می بخشد اما اثر آن در افزایش استحکام ناچیز است، همچنین منگنز می تواند مقاومت در برابر خستگی را کاهش دهد [۲۳].

<sup>1</sup>- Precipitation Hardening

زیرکنیم: دانه ها را ریز کرده و پذیرش کار گرم در قطعات کار شده را بهبود می بخشد و نیز استحکام آلیاژ را به مقدار کم افزایش می دهد. آلیاژهای کار شده منیزیم - زیرکنیم در برابر رشد دانه ها مقاوم هستند و خواصی را که در دمای اتاق دارا می باشند در دمای آنیلینگ یا کار گرم از دست نمی دهند. زیرکنیم با آلومینیم و منگنز ترکیبات نامحلول ایجاد می کند که باعث رسوب سختی می گردند. در عین حال با استفاده از این خاصیت می توان برخی از عناصر از جمله آهن و سیلیسیم را با افزودن زیر کنیم به مذاب به صورت ترکیبات نامحلول رسوب داد و بدین ترتیب آلیاژهای بسیار خالص بدست آورد [۲۶].

**عناصر کمیاب خاکی:** تخلخل میکروسکوپی و شکنندگی ایجاد شده توسط روی راه، در برخی از آلیاژها برطرف می کنند، (مخصوصاً سریم) اما مستقیماً قابلیت انعطاف پذیری آلیاژ را بهبود نمی بخشند. آلیاژهای ریختگی منیزیم حاوی عنصر کمیاب خاکی دارای استحکام کششی خوبی نیستند مگر آنکه توسط زیرکونیم ریزدانه شوند. افزودن این عناصر به منیزیم باعث ایجاد مقاومت بلند مدت در برابر خزش در دماهای تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد می گردد [۲۳].

**لانतालیم:** در آلیاژهای ریختگی منیزیم خواص خزشی را بهبود می بخشد [۲۸].

**کلسیم:** موجب ریز دانه شدن آلیاژهای منیزیمی شده [۲۹] و همچنین در کاهش اکسیداسیون آلیاژهای ذوب شده موثر است [۳۰].

**توریم:** تخلخل میکروسکوپی و شکنندگی ایجاد شده توسط روی را جبران کرده و قابلیت انعطاف مکانیکی آلیاژ را بهبود می بخشد. توریم عموماً به همراه روی و زیرکونیم و به منظور بهبود قابلیت جوشکاری منیزیم اضافه می گردد. خاصیت دیگر توریم به عنوان عنصر آلیاژی ایجاد مقاومت در برابر خستگی و خزش تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد می باشد [۲۳].

**بریلیم:** فقط به میزان چند هزارم درصد در منیزیم حل می شود، با این حال در کاهش اکسیداسیون آلیاژهای ذوب شده تاثیر قوی دارد. در آلیاژهای گروه منیزیم - آلومینیوم و منیزیم - روی کاهش

اکسیداسیون مذاب ناشی از افزایش بریلیم با درشت شدن دانه همراه است و مقدار آن عموماً بین (۰/۰۰۵ - ۰/۰۱۵) می باشد [۲۳].

**نقره:** با منیزیم یک سیستم یونکتیک با حلالیت قابل ملاحظه در حالت جامد (۱۵/۵٪ نقره) تشکیل می دهد. آلیاژ منیزیم - نقره در عمل امتیاز چندانی بر دیگر آلیاژهای منیزیم ندارد. مگر به همراه عناصر کمیاب خاکی که در این صورت می توان عملیات حرارتی کاملی روی آن انجام داد. عملیات رسوب سختی روی آلیاژهای ریختگی منیزیم - روی حاوی عناصر کمیاب خاکی و نقره استحکام زیادی در دمای اتاق به قطعه می بخشد که از این لحاظ با آلیاژهای بسیار مستحکم آلومینیم رقابت می کند [۲۶].

حضور گروهی از عناصر در منیزیم و آلیاژهای آن خواص مفید آنها را به طور منفی تحت تاثیر قرار می دهند برخی از این عناصر به شرح زیر هستند.

**آهن:** مقاومت در برابر خوردگی در آلیاژهای منیزیم - آلومینیوم را کاهش می دهد. این اثر زیان آور را می توان با افزودن چند دهم درصد منگنز تا حد زیادی برطرف کرد.

**نیکل و کبالت:** اثر بسیار مخربی روی مقاومت در برابر خوردگی آلیاژهای منیزیم دارند.

**مس:** به میزان چند دهم درصد مقاومت در برابر خوردگی را اندکی کاهش می دهد.

**سدیم و پتاسیم:** می توانند شکنندگی زیادی در منیزیم ایجاد کنند.

**باریم:** در آلیاژهای ریختگی منیزیم شکنندگی ایجاد می کند.

**هیدروژن:** از طریق افزایش تخلخل میکروسکوپی، ازدیاد طول نسبی و استحکام کششی را کاهش می دهد [۲۳].

## ۲-۱۶) نمایش اختصاری آلیاژهای منیزیم

برای نمایش اختصاری آلیاژهای منیزیم به گونه ای که ترکیب شیمیایی تقریبی و نوع عملیات حرارتی یا مکانیکی انجام شده را بیان کند. سیستمهای گوناگونی پیشنهاد گردیده است که در این بین سیستم استاندارد ASTM (American Society for Testing and Material) در سطح جهانی پذیرفته شده و در این گزارش نیز مورد استفاده قرار می گیرد. در این سیستم علامت اختصاری در آلیاژ دارای چهار بخش است. بخش نخست نشان دهنده دو عنصر آلیاژی اصلی می باشد، این دو عنصر توسط دو حرف الفبا و به ترتیب کاهش درصد آنها در آلیاژ بیان می گردند. چنانچه درصدهای آنها برابر باشند، ترتیب الفبایی دو حرف رعایت می شود، که این حروف برای عناصر مختلف به صورت زیر می باشند:

A: آلومینیم	B: بیسموت	C: مس	H: توریم
E: خاکپهای کمیاب	F: آهن	M: منگنز	N: نیکل
K: زیرکونیم	L: لیتیم	R: کروم	S: سیلیسیم
P: سرب	Q: نقره	Z: روی	
T: قلع	Y: آنتیموان	D: کادمیم	

بخش دوم مقدار هر یک از دو عنصر آلیاژی اصلی را بیان می کند، این بخش از دو عدد صحیح تشکیل شده که هر یک نزدیکترین عدد صحیح به درصد عنصر مربوط به آنست. ترتیب نوشتن این دو عدد با ترتیب نمایش دو عنصر در بخش نخست یکسان است مثلاً آلیاژ AZ91 یعنی آلیاژی که حاوی تقریباً ۹ درصد آلومینیم و ۱ درصد روی می باشد.

در بعضی از موارد نوع عملیات حرارتی که روی آلیاژ انجام گرفته به صورت یک حرف و یک عدد در انتهای اسم آلیاژ آورده می شود. مثلاً F: بدون هیچگونه عملیات حرارتی، H: سخت شده در اثر تغییر شکل مکانیکی، T5: پیر سختی مصنوعی<sup>۱</sup>، T6: عملیات حرارتی محلولی و ... [۲۳].

## ۲-۱۷) تقسیم بندی آلیاژهای منیزیم

آلیاژهای مختلف منیزیم به دو دسته بزرگ آلیاژهای نوردی یا کار شده که در سیستمهای ورق کاری، نورد، اکستروژن و فلزکاری به کار می روند. مثل AZ31, ZK31 (به صورت ورق)، AZ81, AZ61 (به صورت اکستروژن) و AZ80, ZK60, HK31 (به صورت آهنگری) [۳۱].

دسته دوم آلیاژهای ریختگی می باشند که از طرق مختلف ریخته گری در ماسه، در قالب فلزی و ریخته گری تحت فشار تولید می شوند.

آلیاژهای صنعتی منیزیم عمدتاً از ۵ سیستم مختلف تجاوز نمی کند که عبارتند از:

اول: آلیاژهای حاوی آلومینیم و روی که در ASTM با AZ مشخص می گردند.

دوم: آلیاژهای حاوی آلومینیم و منگنز که با AM مشخص می شوند.

سوم: آلیاژهایی که تنها عنصر آلیاژی منگنز دارند که با M مشخص می شوند (آلیاژهای مورد بحث در این تحقیق).

چهارم: آلیاژهای روی و زیرکونیم که با ZK مشخص می شوند.

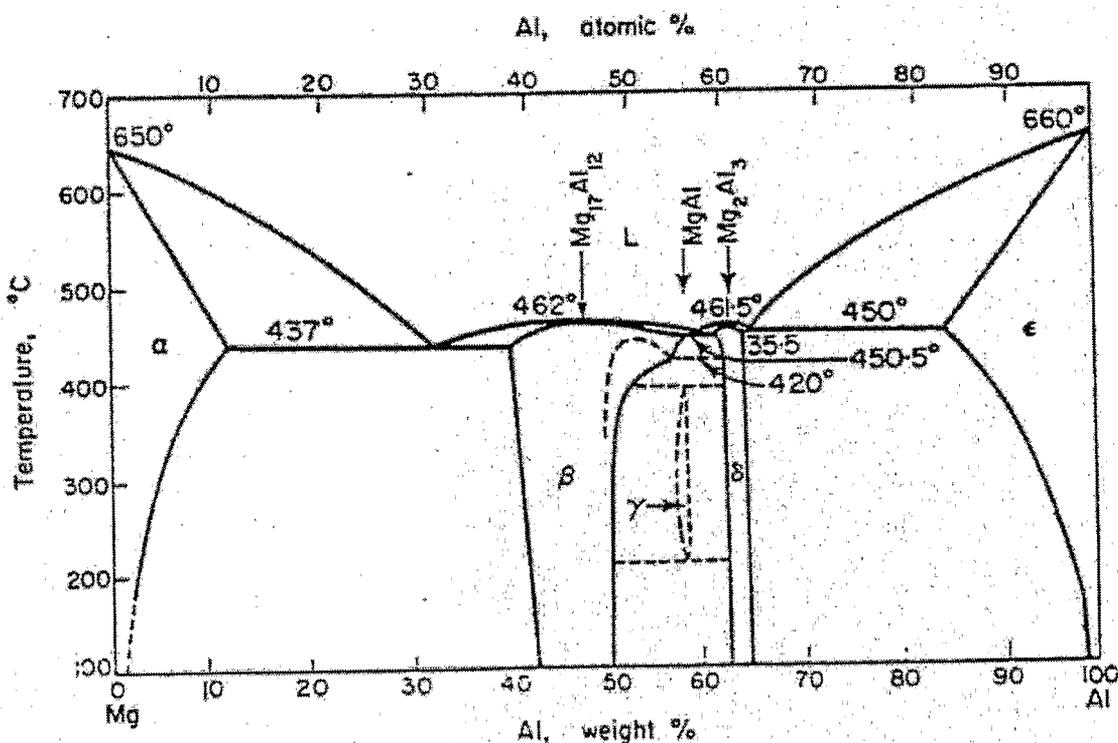
پنجم: آلیاژهای حاوی زیرکونیم و فلزات نادر که با علامت EK مشخص می شوند [۲۴].

<sup>۱</sup> - Artificially Aged

## ۲-۱۷-۱) آلیاژهای منیزیم - آلومینیم

آلومینیم عنصر اصلی و بسیار مهم در اکثر آلیاژهای منیزیم می باشد، که افزایش خواص مکانیکی رادر آلیاژ ایجاد می کند. شکل ۲-۷ دیاگرام تعادلی منیزیم و آلومینیم را نشان می دهد، میزان حداکثر حلالیت ۱۲/۱ درصد و حداقل حلالیت حدود ۱/۵ درصد می باشد.

فاز  $\alpha$  محلول جامد که تغییرات شدید حلالیت از ۱/۵ درصد در درجه حرارت محیط تا ۱۲/۱ درصد در  $437^\circ\text{C}$  را شامل می شود باعث آن می گردد که عملیات حرارتی محلولی به سهولت در این آلیاژ انجام گیرد، فاز  $\beta$  که یک فاز میانی است با ساختمان کریستالی  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  مشخص می شود.



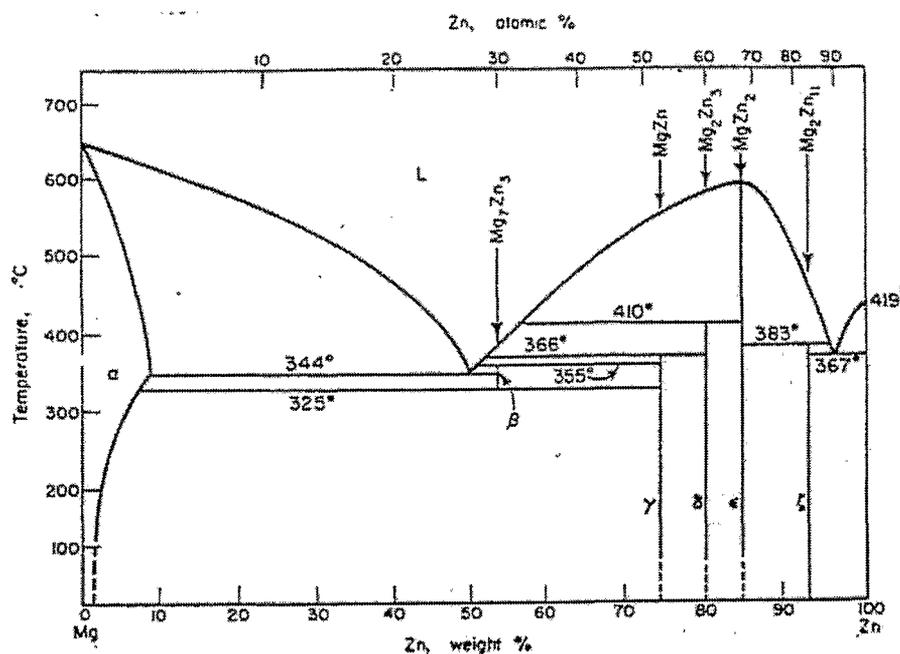
شکل ۲-۷: دیاگرام تعادلی منیزیم - آلومینیم [۲۳]

وجود آلومینیم در آلیاژهای منیزیم امکان تشکیل آخالهای مختلف از جمله اسپینل  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  که یکی از موارد ناخواسته است و سست و شکننده می باشد را تسریع می کند و مانع

از سیالیت و سهولت ریخته گری می شود و همچنین قابلیت جذب گاز هیدروژن و افزایش سطح تخلخلهای ماکروسکوپی و میکروسکوپی را در آلیاژ القا می نماید [۲۴].

## ۲-۱۷-۲) آلیاژهای منیزیم - روی

فلز روی که اغلب همراه با آلومینیم و سایر عناصر در ساخت ترکیبی آلیاژهای منیزیم به کار می رود مانند آلومینیم و حتی به میزان کمتر در درجه حرارت محیط در منیزیم حل می گردد، ماکزیمم حلالیت آن در دمای ۳۴۴ درجه سانتی گراد از ۸/۴ درصد تجاوز نمی کند (شکل ۲-۸).



شکل ۲-۸: دیاگرام تعادلی منیزیم-روی [۲۳]

وجود ترکیبات فلزی  $MgZn$  و  $MgZn_2$  به ترتیب از فعل و انفعالات پرتیکتیکی و تجانس حاصل می گردند، باعث آن می شود که ترکیبات به صورت طبیعی و تعادلی و یا بر اثر جدایش پدید آیند و در نتیجه استحکام و مقاومت فلز را افزایش دهند. روی علاوه بر افزایش خواص مکانیکی

افزایش قابلیت ریخته گری و تقلیل خواص مضر سایر عناصر مخصوصاً آهن را نیز دارا می باشد. ولی افزایش روی به میزان بیش از ۱ درصد باعث افزایش فاصله انجماد و تقلیل مقاومت فلز دردمای بالا و همچنین کاهش مقاومت در مقابل فشار انقباضی می گردد و از این رو بندرت مقدار آن از ۳ درصد تجاوز می کند [۲۳].

### ۳-۱۷-۲) آلیاژهای Mg-Al-Zn

آلیاژهای منیزی می که دارای روی و آلومینیم می باشند مهمترین آلیاژهای صنعتی محسوب می شوند که در ابتدا تنها برای مقاصد ریخته گری به کار می رفتند ولی اخیراً در سایر موارد با کمی تغییر به کار برده می شوند، آلیاژهای روی - آلومینیم دارای فاصله انجماد طولانی می باشند و امکان تولید قطعه ریختگی بدون تخلخل و ترکهای انقباضی جز با عملیات جهت دار کردن انجماد بسیار مشکل است. چنانچه میزان آلومینیم حداکثر از ۹ درصد تجاوز کند و اگر نسبت  $\frac{Zn}{Al} > \frac{1}{3}$  باشد، تشکیل ترکیبات فلزی  $Mg_{32}(AlZn)_{49}$  تسریع می گردد و همچنین ترکیبات  $Mg_{17}Al_{12}$  که در آلیاژهای دوتایی تیره رنگ موجود است در حضور روی سفید نشان داده می شود.

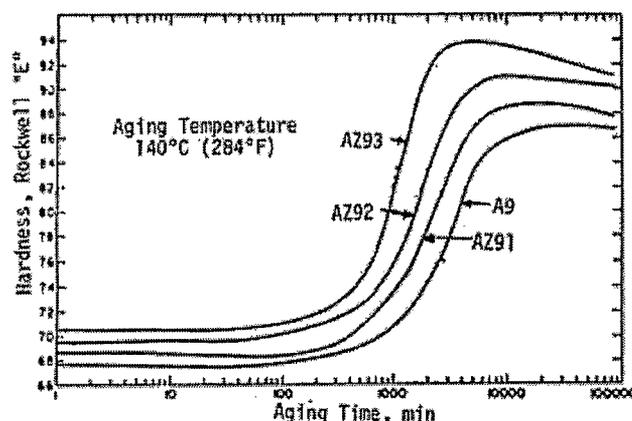
با توجه به دامنه حلالیت دو فلز آلومینیم و روی در درجه حرارت محیط و درجه حرارت  $375^{\circ}C$  می توان انتظار داشت که آلیاژهای مذکور عملیات حرارتی محلولی را پذیرا باشند.

اثر مطلق روی در آلیاژهای منیزیم و آلومینیم، افزایش شدید مقاومت مکانیکی در تمام موارد می باشد که با افزایش شکنندگی آلیاژ همراه نیست. از طرف دیگر حضور این دو عنصر سبب افزایش دامنه انجمادی و بالارفتن درصد حفرات انقباضی و گازی می شود. افزایش درصد روی در این آلیاژها موجب افزایش سختی می گردد و همچنین با بالارفتن درصد این عنصر در فرآیند پیر سختی زمان پیرسازی کاهش یافته و سختی افزایش می یابد [۳۲].

## AZ91-۲-۱۷-۳-۱) آلیاژ AZ91

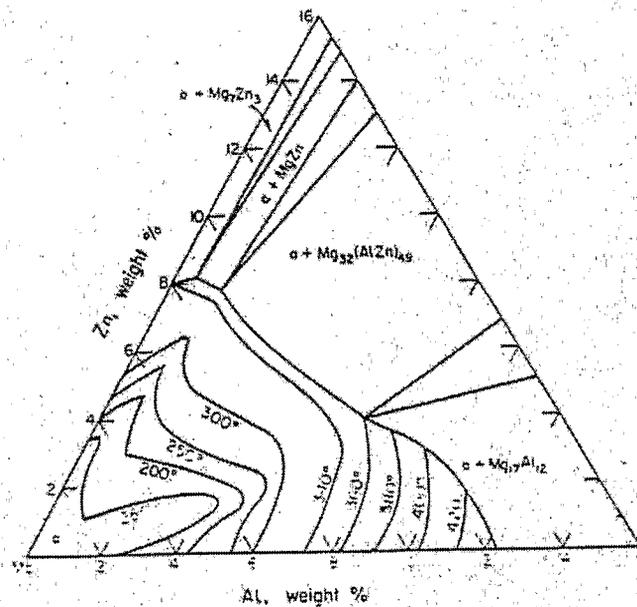
در بسیاری از موارد ریخته گری قطعات منیزیمی در ماسه و یا تحت فشار، برای کاربرد در صنایع هوافضا و اتومبیل از آلیاژ AZ91 استفاده می شود. آلیاژ AZ91 یک آلیاژ از سیستم آلیاژی Mg-Al-Zn می باشد که حاوی ۸/۱ تا ۹/۳ درصد آلومینیم، ۰/۴ تا ۱ درصد روی و حدود ۰/۱۳ درصد منگنز می باشد.

این آلیاژ نسبت استحکام به وزن بالا، ریخته گری خوب و مقاومت به خوردگی بالایی از خود نشان می دهد. عیب بزرگ این آلیاژ تمایل زیاد به حفرات انقباضی است که استحکام کششی و درصد



شکل ۲-۹: تاثیر درصد روی در فرآیند پیرسختی آلیاژهای Mg-Al-Zn [۳۳]

تغییر طول و فشار ریخته گری را پایین می آورد. استفاده از تغذیه و میرد تا حدی سلامتی قطعه ریختگی را بوسیله جهت دار کردن انجماد بهبود می بخشد. اما چون آلیاژ AZ91 دارای دامنه انجمادی وسیعی است. لذا یک انجماد خمیری از خود نشان می دهد، پس تولید یک قطعه کاملاً سالم تا حدودی مشکل می باشد [۳۳].



شکل ۲-۱۰: نمودارهای سه تایی Mg-Al-Zn (حد حلالیت)<sup>[۲۳]</sup>

آلیاژهای منیزیم به طور وسیعی به صورت ریختگی استفاده می شوند. در این بین خانواده AZ و در این خانواده نیز AZ91، حجم بالایی از این آلیاژها را تشکیل می دهند. خواص مکانیکی آلیاژهای ریختگی بشدت به ساختار آنها که در حین ریخته گری شکل می گیرد، بستگی دارد. اندازه دانه ها، توزیع فازهای آلیاژ، تخلخل های ریز و ساختار کریستالوگرافی خواص تولیدات ریختگی را تحت تاثیر قرار می دهند [۲۳].

## ۲-۱۷-۴) آلیاژهای Mg-Mn

با توجه به دیاگرام منیزیم- منگنز تحول پریتکتیکی در مقادیر کم منگنز و در درجه حرارت ۶۵۲ درجه سانتیگراد انجام می شود. در این درجه حرارت، انحلال منگنز در حالت جامد بیش از انحلال آن در حالت مذاب است، ولی بعدا حلالیت جامد کاهش می یابد. حلالیت منگنز در منیزیم مذاب در حضور آلومینیم و سیلیسیم به میزان قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. حضور آلومینیم در آلیاژهای

<sup>1</sup> - Solvus

مذکور سبب تشکیل فاز میانی MnAl می گردد که افزایش استحکام آلیاژ و تقلیل خواص شکل پذیری را به همراه دارد. منگنز تاثیر چندانی بر خواص کششی منیزیم ریختگی یا کار شده ندارد. در قطعات ریختگی بزرگ از رشد کریستالها جلوگیری کرده و بنابراین افت خواص مکانیکی در کارگرم را به حداقل می رساند.

ساختار میکروسکوپی آلیاژهای ریختگی Mg-Mn دارای دو مشخصه اصلی هستند، معمولا دانه درشت بوده و ذرات منگنز غیر محلول در ساختار مشاهده می گردد. تاریخچه سرد شدن مذاب بر روی این دو مشخصه تاثیر به سزایی دارد، به نحوی که آهسته سرد شدن مذاب سبب رسوب بیشتر منگنز به اشکال مختلف در آلیاژ می گردد.

میزان منگنز در آلیاژهای صنعتی از ۱/۵ درصد تجاوز نمی کند و تاثیر زیادی بر مقاومت خوردگی آلیاژ منیزیم دارد و در حقیقت با توجه به عدم تاثیر آن بر روی خواص مکانیکی منیزیم، آلیاژهای این گروه جزء آلیاژهای مقاوم به خوردگی محسوب می شوند.

منگنز تاثیر فراوانی در حذف اثر نامطلوب آهن و تا حدی مس در مقاومت به خورگی آلیاژ منیزیم دارد. علاوه بر آن، در فرایند ریخته گری آلیاژهای منیزیم-آلومینیم، جهت زدایش آهن از مذاب بکار می رود. امروزه منگنز در ساخت آندهای فداشونده منیزیمی به عنوان عنصر اصلی استفاده می شود.

اگر افزودن منگنز همراه با راسب نمودن آهن باشد باید مقدار منگنز بیشتری اضافه شود تا مقدار راسب شده جبران گردد [۲۳].

## ۲-۱۷-۴) مکانیزیم زدایش آهن توسط منگنز

زدایش آهن توسط منگنز به صورت زیر انجام می پذیرد:

الف- کریستالیزاسیون ترکیب منگنز-آلومینیم بر روی جوانه آهن یا به احتمال کمتر آهن بر روی ترکیب فوق.

ب- رسوب همزمان آهن و منگنز بصورت ترکیب با آلومینیم و یا بصورت یک ترکیب سه تایی یا ترکیب پیچیده تر. البته واضح است که منگنز حلالیت آهن در منیزیم را کاهش می دهد، بطوری که ذرات آهن از مذاب رسوب کرده و نهایتاً بصورت مکانیکی توسط ذرات بزرگتر (غنی از منگنز) به ته مذاب سقوط می کنند [۲۳].

## ۲-۱۸) ریخته گری منیزیم در قالب های دائمی

در فرایند ریخته گری زمانی از قالب های فلزی (دائمی) استفاده می شود که رسیدن به دقت ابعادی و کیفیت سطحی مورد نیاز با استفاده از قالب ماسه ای ممکن نباشد. استفاده مجدد از قالب و بنابراین صرفه جویی در وقت و کاهش هزینه ها برای ساخت مجدد قالب، از مهم ترین مزایای این روش است. رسیدن به کیفیت سطحی و دقت ابعادی بالاتر در قطعه نهایی با این روش در مقایسه با روش ریخته گری در ماسه از دیگر مزایای این روش محسوب می شود.

در ریخته گری منیزیم به دلیل عدم حلالیت آن در منیزیم در حین ریخته گری در قالب فلزی، مذاب منیزیم تمایلی به چسبیدن به قالب ندارد و بنابراین نیازی به اعمال روانکاری در قالب وجود ندارد. با توجه به این موضوع، عمر قالب های فلزی در ریخته گری آلیاژهای منیزیم در مقایسه با سایر آلیاژها بیشتر است. محدودیت اصلی ریخته گری در قالب دائمی، مشکل بودن، زمان بر بودن و گران بودن اصلاح طراحی سیستم راهگامی در این قالب هاست [۳۴].

## ۲-۱۸-۱) ریخته گری ثقلی در قالب های دائمی (ریژه)

تقریباً و در بیشتر موارد کلیه آلیاژهایی که در قالب های ماسه ای ریخته گری می شوند، برای ریخته گری در قالب دائمی نیز مناسب هستند. البته به استثنای آلیاژهای با درصد روی بالا که فاقد عناصر قلیایی خاکی هستند (مثل ZK61A). آلیاژهای منیزیم که معمولاً در قالبهای ریژه ریخته گری می شوند عبارتند از

R57 , ZKE1 , T26 , HK31 , AZ92 , AM100 , Z57 , A8 , AZ91, M1C

همانطور که پیشتر نیز اشاره شد به دلیل عدم واکنش مذاب با قالب، در ریخته گری این آلیاژها از ممانعت کننده و پوشش قالب استفاده نمی شود، اما در برخی موارد، دمش گاز خنثی مثلاً Ar به داخل قالب به منظور جلوگیری از اکسیداسیون مذاب صورت می گیرد [۲۳].

مساله ای که در ریخته گری آلیاژهای منیزیم در قالب های ریژه باید به آن توجه شود، حداقل نمودن احتمال وقوع ترک گرم در قطعه است و همچنین باید طراحی به گونه ای باشد که در موقع انقباض ماهیچه، تنش زیادی به قطعه داغ وارد نشود. نکته دیگری که حتماً باید در نظر گرفت این است که در قالبی که دو یا چند ماهیچه در آن تعبیه شده، باید ماهیچه ها را همزمان با هم از قالب خارج کرد.

در ریخته گری آلیاژهای منیزیم جنس قالب ها معمولاً از نوع فولادهای گرم کار H13 و H11 به کار گرفته می شود [۳۴].

## ۲-۱۸-۲) سیستم راهگاهی

از مهمترین ویژگی های منیزیم و آلیاژهای آن تمایل شدید آنها به اکسیداسیون است. نکته دیگری که باید در مورد منیزیم و آلیاژهای آن مورد توجه قرار بگیرد، دانسیته وزنی کم آن ها در مقابل سایر فلزات است. به دلیل این دو مشخصه است که در فرایند ریخته گری آلیاژهای منیزیم، کم کردن میزان تلاطم مذاب در قالب باید بسیار مورد توجه قرار بگیرد. تلاطم مذاب باعث تشکیل فیلم های اکسیدی می شود که بعد از انجماد قطعه، به صورت آخال یا عیوب سطحی ظاهر می شوند. بنابراین طراحی سیستم راهگاهی که برای انتقال مذاب به داخل محفظه قالب در نظر گرفته می شود، باید در جهت حداقل کردن میزان این تلاطم باشد. به طور مثال در بیشتر موارد فلز باید از زیر محفظه ریخته گری شود [۳۵].

در سیستم های ریخته گری ثقلی، فلز از حوضچه بارریز وارد راهگاه و سپس از سیستم کانال های مذاب رسانی که در کف قالب تعبیه شده است، وارد محفظه قالب می شود. راهگاه معمولاً کم کم باریک می شود تا کنترل جریان مذاب در پای راهگاه صورت بگیرد. این امر از مکش هوا جلوگیری می کند. برای کنترل جریان مذاب، خصوصاً سطح مقطع راهگاه های طویل باید در بین راه با استفاده از پله های میانی کاهش داده شود. در طول بارریزی باید حوضچه بارریز کاملاً پر بوده و طراحی راهگاه نیز به گونه ای صورت بگیرد که از پایه راهگاه، مذاب جریان افقی و یا رو به بالا داشته باشد.

طراحی سیستم راهگاهی خود نیز می تواند به گونه ای باشد که به آخال زدایی کمک کند. بنابراین اگر مقطع راهبار در مقایسه با راهگاه افزایش یابد، نرخ جریان کاهش می یابد و بنابراین اکسیدها و آخال ها می توانند از مذاب جدا شوند. لذا برای افزایش این اثر، مقطع راهبار را بزرگ و اندازه آن را طویل می سازند. از طرف دیگر مقطع راهبار باید طوری باشد که قبل از ورود مذاب به محفظه قالب، کاملاً پر شود. نسبت های ابعادی که معمولاً در طراحی سیستم راهگاهی در این موارد به کار برده می شوند، نسبت های ۱:۲:۴ یا ۱:۴:۸ هستند.

نکته ای که باید در طراحی این سیستم ها در نظر گرفت این است که فلز مذاب هرگز نباید از یک سطح به سطح پایین سقوط کند. این امر به این دلیل است که در صورت سقوط مذاب، هوا و گازها بین لایه های مذاب محبوس شده و آخال های اکسیدی ایجاد می شوند.

همچنین در طراحی سیستم راهگاهی آلیاژهای منیزیم، خصوصاً به جهت جلوگیری از پیش آمدن عیب نیامد مذاب در دیواره های نازک، داشتن نرخ بارریزی سریع، درجه حرارت بارریزی بالا و تعبیه تعداد راهبارهای بیشتر پیشنهاد شده است [۳۵].

## ۲-۱۹) مراحل آماده‌سازی مذاب منیزیم

## ۲-۱۹-۱) اکسیژن‌زدایی

از جمله منابع موجود اکسیژن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد :

الف) هوای محیط که یکی از منابع اصلی اکسیژن است.

ب) مواد حاصل از سوخت، مثلا سوختن ناقص سبب تولید CO می‌شود که در نهایت سبب اکسید شدن مذاب می‌گردد.

ج) بخار آب موجود در قالب و هوا که سبب اکسید شدن مذاب و بالارفتن درصد هیدروژن در مذاب می‌شود.

د) مواد اکسیدی مورد استفاده در بوته و قالب و لوازم تولید.

حذف اکسیژن و مواد اکسیدی به دو طریق اساسی در آلیاژهای منیزیم انجام می‌شود [۳۲].

**اول :** استفاده از فلاکسهای محافظ که جز در مرحله ذوب در خلاء در بقیه موارد اجباریست. زیرا مقادیر زیاد منیزیم در درجه حرارت بالا و استعداد به سوختن آن استفاده از فلاکسهای پوششی و تصفیه کننده را ضرورت می‌دهد.

فلاکسهای پوششی همراه مواد شارژ در داخل بوته و بدنه آن پاشیده می‌شوند و بعد مواد شارژی ریخته می‌شوند و بعد حرارت داده تا ذوب شوند، روی مواد شارژ را نیز از این نوع فلاکسها می‌ریزند. دمای ذوب این نوع فلاکسها باید زیر دمای سالیدوس آلیاژ منیزیم باشد، که این دما باید زیر دمای ۴۵۰ تا ۴۷۵ درجه سانتیگراد باشد، بعد از ذوب شدن مواد شارژی عمل ریزسازی دانه در صورت نیاز انجام می‌شود و بعد از آن قبل از ذوب ریزی از فلاکس تصفیه کننده استفاده می‌شود که در این حالت پوششی از فلاکسهای تصفیه کننده اضافه کرده و مدت ۱ تا ۲ دقیقه مذاب بسرعت به هم زده می‌شود که در این حالت فلاکس می‌تواند ناخالصیها را به سرباره بفرستد.

فلاکسهای مورد استفاده از هر دو نوع پوششی و تصفیه کننده باید دارای خواص زیر باشند: الف) نقطه ذوب کمتر از منیزیم خالص داشته باشند، از ویسکوزیته کافی جهت جدا کردن برخوردار باشند، قابلیت جذب مواد اکسیدی را داشته باشند، فعل و انفعالی بین فلاکسها و مذاب انجام نشود و پوشش غیرمتخلخل روی سطح مذاب ایجاد کنند.

در آمریکا یک نوع فلاکس با ترکیب ۵۵٪ کلرید پتاسیم، ۳۴٪ کلرید منیزیم، ۹٪ کلرید کلسیم و ۲٪ فلورید کلسیم به میزان ۱۰ درصد وزنی مذاب در ریخته‌گری تحت فشار استفاده می‌شود، مزیت آن این است که به محض شکسته شدن پوشش مذاب سریعاً این پوشش شکل می‌گیرد.

**دوم:** جلوگیری از تماس هوای محیط و مواد اکسیدکننده با مذاب با استفاده از گوگرد، هگزا فلئورید گوگرد و ... این مواد در بعضی از موارد که از فلاکس استفاده نمی‌شود روی سطح مذاب را می‌پوشانند که مانع از اکسید شدن مذاب می‌گردند. اما از بین این مواد گوگرد ارزان‌تر است که با پاشیدن گوگرد روی سطح مذاب دی‌اکسید گوگرد تولید می‌گردد، چون میل ترکیبی گوگرد با اکسیژن شدیدتر از میل ترکیبی منیزیم با اکسیژن است، لذا سطح مذاب را پوشانده و مانع از اکسید شدن آن می‌شود در مواردی هم که از فلاکس استفاده می‌شود پس از جمع کردن فلاکس از سطح مذاب جهت ذوب‌ریزی برای جلوگیری از اکسید شدن مذاب سطح آن با گوگرد محافظت می‌شود.

استفاده از گوگرد سبب تولید دی‌اکسید گوگرد می‌شود که بدبو و سمی است، لذا از یک سری فلوراید های فرار همراه با اسیدبوریک استفاده می‌کنند، که عبارتند از: بی‌فلئور آمونیم، بروفلوراید آمونیم و فلوراید آمونیم.

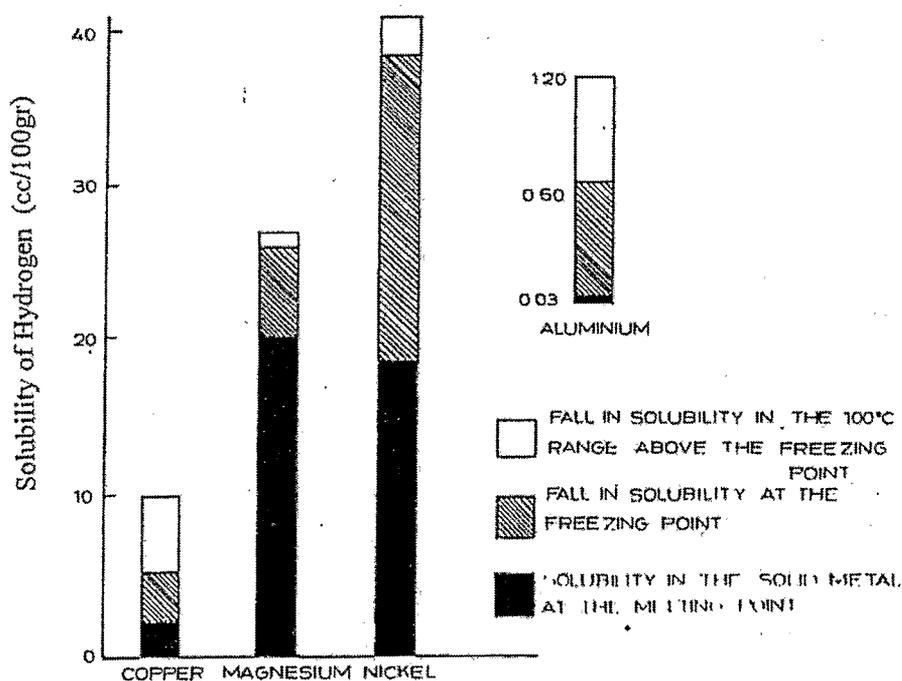
این مواد در درجه حرارت ذوب آلیاژ منیزیم تجزیه شده و با تولید گازهای آمونیاکی و فیلمهای نازک فلئور از سطح مذاب حفاظت می‌کنند [۳۲].

## ۲-۱۹-۲) پدیده گاززدایی

هیدروژن به هیچ عنوان منشاء ایجاد ترکیبات غیرفلزی در آلیاژهای منیزیم نمی‌باشد، مهمترین ضرر هیدروژن در آلیاژهای منیزیم از تقلیل حلالیت هیدروژن در منیزیم از حالت مذاب به جامد اتفاق می‌افتد که هیدروژن اتمی محلول در مذاب بصورت هیدروژن مولکولی تشکیل شده و در صورت عدم خروج از آلیاژ سبب ایجاد تخلخلهای گازی می‌شود.

در آلیاژهای منیزیم برخلاف آلیاژهای آلومینیم اختلاف درصد حلالیت هیدروژن از مذاب به جامد زیاد نیست و از این رو می‌توان در مقیاس عمومی کاهش عیوب گازی و تخلخلهای ناشی از عدم حلالیت هیدروژن در فاز جامد یا حداقل کاهش نسبی آن را نسبت به ذوب آلومینیم پیش‌بینی کرد [۲۲]. در شکل ۲-۱۲ مقایسه حلالیت هیدروژن در فلزات صنعتی مهم در سه منطقه فازی مختلف آورده شده است. درصد حلالیت در نقطه جامد به نقطه ذوب برای Al، Cu، Ni و Mg به ترتیب ۵، ۴۲، ۴۰ و ۸۲ درصد می‌باشد.

به هر حال مقداری هیدروژن در مذاب منیزیم موجود است که به سه روش می‌توان آن را کاهش داد.

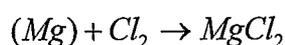


شکل ۲-۱۱ : حلالیت هیدروژن در چند فلز صنعتی [۳۶]

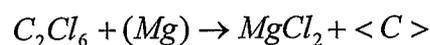
الف) کاهش مقدار هیدروژن محلول در مذاب با گاززدایی ب) افزایش حلالیت هیدروژن در حالت جامد که جز با وجود عناصر آلیاژی مخصوص حاصل نمی‌گردد، ج) افزایش سرعت سرد کردن جهت جلوگیری از رشد هیدروژن مولکولی

گاززدایی آلیاژهای منیزیم توسط کلروهیدروکربورهای کلر انجام می‌گیرد و در گاهی موارد از گازهای بی‌اثر (هلیوم، آرگون) نیز ممکن است استفاده شود.

در گاززدایی با کلر گاز کلر توسط لوله‌های گرافیتی وارد مذاب می‌شود و بهترین درجه حرارت جهت گاززدایی ۷۲۵ تا ۷۵۰ درجه سانتیگراد است، دمای کمتر از  $713^{\circ}\text{C}$  کلرور منیزیم جامد تشکیل می‌دهد و نمی‌تواند به سهولت از مذاب خارج شود و درجه حرارت بالای  $760^{\circ}\text{C}$  نیز سبب بالا رفتن شدت اکسیداسیون منیزیم می‌گردد. مدت زمان گاززدایی معمولاً ۵ تا ۱۵ دقیقه بر حسب سرعت ورود گاز کلر به مذاب می‌باشد.



هگزا کلرو اتان نیز یکی دیگر از گاززداها می‌باشد، عملاً با تجزیه خود و ایجاد کربور آزاد می‌تواند عمل ریز کردن دانه‌ها را با ایجاد هسته‌های غیریکنواخت انجام دهد.



اگر هگزا کلرواتان به صورت قرصهای فشرده با چگالی حدود ۲ وارد مذاب شود در آن غرق می‌شود و تجزیه به خوبی داخل مذاب صورت می‌گیرد [۳۶].

۲-۱۹-۳) ریز کردن دانه

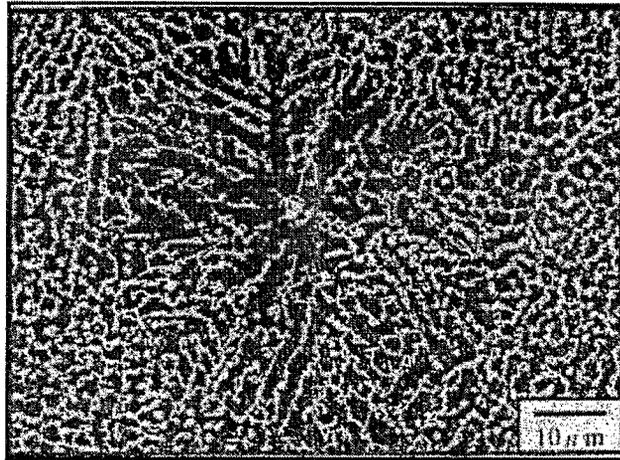
منیزیم خالص در شرایط ریختگی ساختمان درشت ستونی دارد، به همین دلیل خواص مکانیکی ضعیفی دارد، عناصر آلیاژی موجود در منیزیم اثر مهمی در ریز کردن دانه‌ها دارند، روشهای گوناگونی وجود دارد که می‌توان اندازه دانه را در آلیاژهای منیزیم ریز کرد که در زیر بررسی می‌شوند.

یکی از این روشها استفاده از فوق ذوب است، این پدیده در مورد آلیاژهای منیزیم - آلومینیم کاربرد دارد، این عمل در دمای ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد و نگهداری مذاب به مدت ۱۵ دقیقه گزارش شده است که از این دما تا دمای ریختن مذاب که حدود  $730^{\circ}\text{C}$  می‌باشد به سرعت سرد می‌کنیم، لازم به ذکر است که هر چه دمای فوق ذوب بالاتر باشد مدت زمان نگهداری ذوب در این دما کمتر می‌شود، به طوریکه در دمای  $925^{\circ}\text{C}$  این زمان به صفر تقلیل می‌یابد، مکانیزم عمل در این پدیده دقیقاً مشخص نیست ولی پیش بینی می‌شود که آلومینیم به عنوان عنصر آلیاژی به همراه کربن استخراج شده از بوته‌های گرافیتی، فولادی و چدنی در درجه حرارت  $880^{\circ}\text{C}$  تولید  $\text{C}_3\text{Al}_4$  می‌نماید که ساختمان کریستالی و ثوابت شبکه نزدیک به منیزیم دارد و مشخصات ریزکننده‌ها را دارا می‌باشد. یانو<sup>۱</sup> و همکارانش برای مشخص کردن مکانیزم جوانه‌زایی آلیاژهای پایه منیزیم حاوی آلومینیم در اثر فوق ذوب، آلیاژ AZ91E را در دمای  $1123^{\circ}\text{K}$  برای ۹۰۰ ثانیه فوق ذوب داده و سپس با نرخ  $2/5^{\circ}\text{K/S}$  سرد کردند و در مسیر سرد کردن نمونه‌هایی را از درجه حرارت‌های مختلف کوئنچ کرده و به بررسی ساختار آن‌ها پرداختند [۳۷].

در این تحقیق در نمونه‌ای که از  $1023^{\circ}\text{K}$  کوئنچ شده بود، عاملی شبیه ذره در مرکز دندریت‌های کریستال‌ها مطابق با شکل ۲-۱۳ مشاهده شد. بعد از آنالیز کیفی به وسیله میکروسکوپ الکترونی مشخص شد که این ذرات شامل آلومینیم، کربن و اکسیژن می‌باشند، در حالی که عامل جوانه‌زایی در ریزساختار وجود ندارد. در نمونه‌ای که از دمای  $973^{\circ}\text{K}$  کوئنچ شده بود، مشاهده گردید که عوامل، مرکب از آلومینیم، منگنز، آهن، سیلیسیم، کربن و اکسیژن بودند. به عبارت دیگر، عنصر کربن که به صورت ناخالصی در مذاب وجود دارد، با نقطه ذوب بالایش در مذاب حل نشده است.

<sup>1</sup> Yano

بنابراین کربن و آلومینیوم با هم واکنش داده و ترکیب  $Al_4C_3$  را حین عملیات فوق ذوب تشکیل می دهند. بعد از آن رسوبات Mn، Fe و Si در حین سرد شدن روی ترکیبات  $Al_4C_3$  تشکیل می شوند. نتیجتاً واضح است که ترکیبی مرکب از Al، C و O عامل جوانه‌زایی غیرهمگن در آلیاژ AZ91E فوق ذوب شده می باشد.



شکل ۲-۱۲: جوانه غیرهمگن آلیاژ AZ91E فوق ذوب شده [۳۷]

تئوری اثر کربن در ریز کردن شبکه کریستالی به دلیل تشکیل کربور آلومینیم یا بعنوان ذره‌های کربن معلق در مذاب باعث گردید که مواد مختلف کربنی برای این مقصود به کار روند که عبارتند از:

گرافیت، نفتالین ( $C_{10}H_8$ )، استیلن، پارافین جامد، هگزا کلرواتان و هگزا کلروبنزن [۳۶].

بهترین نتایج و ساده‌ترین روش با استفاده از افزایش هگزا کلرواتان ( $C_2Cl_6$ ) و هگزا کلروبنزن

( $C_6Cl_6$ ) حاصل می شود که هر دو ترکیب هم نقش گاززدا را دارند و هم نقش ریزکننده دانه.

کلروهای کربن در دمای  $750^\circ C$  به مذاب افزوده می شوند و معمولاً ۱۰ تا ۳۰ دقیقه بعد از تلقیح،

هسته‌های غیریکنواخت در تمام بوته پخش می شوند [۳۸].

یکی دیگر از موادی که به عنوان ریزکننده دانه استفاده می شود زیرکونیم و ترکیبات آن است.

تحول پریکتیکی دو فلز منیزیم و زیرکونیم عامل اصلی زیرکونیم آزاد و قابلیت ریزکنندگی می باشد.

زیرکونیم به عنوان عنصر آلیاژی و همچنین بعنوان ریزکننده در تمام آلیاژهای منیزم بدون وجود آلومینیم با موفقیت به کار می‌رود و بخصوص در آلیاژهای Mg-Zn به دلیل تشکیل ترکیب ZnZr قابلیت ریزکنندگی آن، افزایش می‌یابد.

استفاده از زیرکونیم در ترکیبات مختلف آمیزان ها یا استفاده از کلرور زیرکونیم ( $ZrCl_4$ ) که حداکثر ۰/۷ درصد زیرکونیم به مذاب تلقیح کند، همواره نتایج درخشانی داشته است [۳۷].

Zr غیرمحلول می‌تواند به صورت کمپلکس در مذاب باقی بماند که این امر باعث ایجاد انواع آلودگی در مذاب می‌شود. این ترکیبات کمپلکس معمولا با Al و Si تشکیل می‌شوند و به همین دلیل وجود Al و Si اضافی در مذاب بسیار نامطلوب است [۳۴].

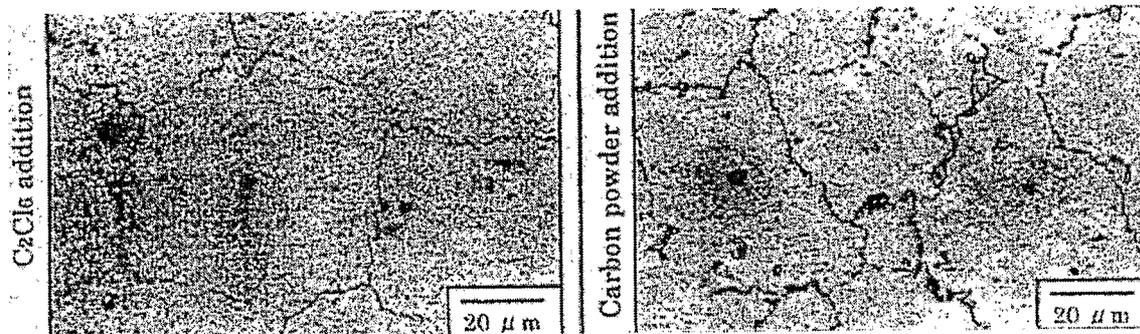
نیشینو و همکاران<sup>۱</sup> [۳۹] اخیرا آلیاژساز Al-B را به عنوان جوانه‌زا مطرح کرده‌اند، چرا که استفاده از قرص‌های هگزاکلرواتان و هگزاکلروبنزن از نظر زیست‌محیطی و اقتصادی دارای مشکلات عدیده‌ای است. در این تحقیق آنها به این نتیجه رسیدند که فازهای  $AlB_2$  و  $\beta - AlB_{12}$  موجب جوانه‌زایی و ریز شدن دانه‌ها می‌شوند و با افزایش درصد بور، متوسط اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد. نکته حائز اهمیت برای استفاده از بور به عنوان جوانه‌زا حضور Mn در آلیاژ به میزان ۰/۱٪ تا ۰/۵٪ است، چرا که به تشکیل ترکیبات  $AlB_2$  و  $AlB_{12}$  کمک می‌کند. همچنین بور اضافی در ته پاتیل که سطح آن غنی از آهن و منگنز است رسوب می‌کند و بنابراین درصد آهن در آلیاژ با افزودن بور کاهش خواهد یافت [۳۵].

ماده Al-B در دمای  $750^\circ C$  به مذاب اضافه شده و بعد از ۱۰ دقیقه بارریزی نتایج رضایت‌بخشی حاصل می‌شود.

در آلیاژهای حاوی آلومینیوم، کربن عنصری مهم برای جوانه‌زایی می‌باشد. پودر کربن خالص ۹۹/۹٪ با گازی حامل آرگون با خلوص بالا در داخل مذاب AZ91E دمیده شده است. شکل ۲-۱۴ ریزساختار آلیاژ را که با افزودن قرص  $C_2Cl_6$  و پودر کربن جوانه‌زایی شده است نشان می‌دهد که

<sup>۱</sup> – Nishino et al

بیانگر آن است که دانه‌های ریزتر توسط پودر کربن بدست آمده است. ذرات خارجی را در مرکز هر دانه می‌توان مشاهده کرد که نقش جوانه غیرهمگن را ایفا می‌کنند [۴۰].



شکل ۲-۱۳: ریز ساختار آلیاژ AZ91E جوانه زایی شده با  $C_2Cl_6$  و پودر کربن [۳۷]

بنابراین امروزه استفاده از پودر کربن به جای قرص های  $C_2Cl_6$  با توجه به مضرات ضد اکسیدانی  $C_2Cl_6$  مورد توجه قرار گرفته است. در اغلب تحقیقات انجام شده، روشن شده است که کربن به خودی خود یا به صورت کاربید در جوانه زایی نقش مهمی دارد. پودر گرافیت، پارافین، نفتالین و اکستالین همگی می‌توانند در این فرآیند عمل کنند [۳۷].

استرانسیوم نیز می‌تواند توسط آلوده کردن فصل مشترک دانه های فاز  $\alpha$  و مذاب به صورت یک فیلم نازک موجب کند شدن رشد دانه ها و ریزدانه‌گی شود [۳۸].

یکی دیگر از ریزکننده ها  $FeCl_3$  (کلرورفریک) می باشد که در مورد آلیاژهای حاوی منگنز موفقیت آمیز بوده است [۲۳].

ریز کننده دیگر عنصر کلسیم است. کلسیم با ایجاد فازهای  $Al_2Ca$ ،  $Mg_2Ca$  و  $(Mg,Al)_2Ca$  و قرار گرفتن این فازها بر روی مرزدانه از رشد دانه جلوگیری می‌کند [۲۹].

## ۲-۱۹-۴) آخال زدایی

فرآیند آخال زدایی در موقعی که شارژ کوره از قراضه های برگشتی بوده و شامل آخال های فلزی و غیرفلزی است، حائز اهمیت می باشد. ۸۰ درصد وزنی آخال های موجود در مذاب منیزیم، به صورت اکسید منیزیم بوده و مورفولوژی آن ها به صورت پوسته ای و خوشه ای است.

در بیشتر موارد برای آخال زدایی از فلاکس های محافظ مذاب در برابر اکسیداسیون استفاده می شود، مانند کلریدها و فلوریدها. این امر به خاطر خاصیت ترشوندگی خوب و دانسیته نزدیک آن ها به مذاب است.

کلرید های منیزیم، آب را به سرعت جذب می کنند و این آب نمی تواند دوباره به راحتی با حرارت دادن از آن گرفته شود، چرا که به صورت اسید کلریدریک درآمده است. برای دی هیدراته کردن کامل منیزیم بدون تجزیه آن، باید آن را در اتمسفر اسید کلریدریک یا کلرید آمونیوم حرارت داد. در سال های اخیر، کارنالیته نیز به عنوان فلاکس استفاده می شود. این ماده یک نمک دوتایی از کلرید پتاسیم و منیزیم است ( $KCl.MgCl_2.6H_2O$ ). مطابق با این فرمول، کارنالیته، مرکب از ۶۰٪ کلرید پتاسیم و ۴۰٪ کلرید منیزیم است. نقطه ذوب این ماده در حدود  $380^{\circ}C$  است و در صورت استفاده به عنوان فلاکس از سیالیت بالایی برخوردار است [۳۷].

البته فلاکسی که فاقد  $CaCl_2$  است، سریع تر می تواند آخال ها را جدا کند، چرا که پوششی که روی سطح آخال اکسیدی ایجاد می کند ضخیم تر است و سریع تر می تواند آن را به سمت پایین بکشد. به هر حال در نهایت این فلاکس ها آخال ها را پوشش داده و آن ها را با سرعت های متفاوت به پایین پاتیل مذاب خواهند برد.

معمولاً آخال زداها در درجه حرارت  $760^{\circ}C$  برای آلیاژهای سری AZ به میزان ۱/۲٪ وزن شارژ اضافه می شوند. به هر صورت همانطور که قبلاً گفته شد استفاده از فلاکس در بازیافت قراضه های آلیاژهای با خلوص بالا به خصوص برای روش دایکاست مقرون به صرفه نیست و از طرفی مقداری از

فلاکس ممکن است که وارد قالب شود. البته در ریخته گری قالب ماسه ای، قبل از بارریزی، اکسیدها از روی سطح مذاب توسط ابزار مناسب جمع می شوند و همچنین مذاب ته پاتیل هیچگاه ریخته گری نمی شود که معمولاً این مقدار در حدود ۳۰٪ وزنی از کل شارژ کوره است [۳۵].

بنابراین استفاده از گازهای خنثی برای آخال زدایی مطلوب به نظر می رسد. در این روش به وسیله دمش یک مخلوط گاز خنثی در داخل مذاب این امکان فراهم می شود که اغلب آخال ها به سطح مذاب آمده و با کف گیر جمع آوری شوند. پس می توان بدون استفاده از فلاکس، قطعات ضایعاتی و قراضه را ذوب مجدد کرد که این روش به خصوص در دایکاست بسیار اقتصادی و مقرون به صرفه می باشد. مخلوطهای گازی  $Ar + 1\%SO_2$  و  $N_2 + 1\%SO_2$  برای آخال زدایی منیزیم، نتایج خوبی ارائه داده است [۴۱].

اهمیت خارج کردن عناصر آهن و مس و نیکل در فرایند بازیافت قراضه نیز بسیار حائز اهمیت است. تحقیقات اخیر نشان می دهد که آلومینیوم به مقدار قابل توجهی حلالیت نیکل را کاهش می دهد و از آنجایی که روشی برای خارج کردن نیکل از مذاب شناخته نشده است، اهمیت جلوگیری از وارد شدن نیکل به مذاب روشن می شود [۴۲].

## ۲-۱۹-۵) آلیاژ سازی

عناصر تشکیل دهنده آلیاژهای منیزیم عمدتاً آلومینیوم، روی و منگنز می باشند که دو فلز اول به صورت خالص به مذاب منیزیم اضافه می شوند و منگنز به صورت آمیزان اضافه می گردد. با توجه به نقطه ذوب منیزیم ( $650^{\circ}C$ ) پس از ذوب شدن منیزیم تحت حفاظت، روی که نقطه ذوب  $^{\circ}C$  ۴۱۹ دارد چنانچه به مذاب اضافه شود سریعاً در آن ذوب شده و بعد می توان دمای مذاب را به حدود  $700^{\circ}C$  رسانده تا آلومینیوم به سهولت در مذاب حل گردد.

منگنز را می توان به صورت آمیزان آلومینیم- منگنز اضافه نمود، که این ترکیب مقدار آلومینیم خالص را نیز جبران می کند، منگنز را می توان بوسیله کلرید منگنز خشک که به منگنز فلزی تجزیه می شود نیز اضافه نمود.

در صورت نیاز به عنصر سیلیسیم، این عنصر به صورت خالص قابل افزایش به مذاب اضافه است. اما عناصری مثل بریلیم و زیرکنیم بصورت آمیزان اضافه می شوند. بریلیم به صورت آمیزان آلومینیم اضافه می گردد و زیرکنیم ممکن است به صورت آمیزان منیزیم ۳۰ درصد زیر کونیم اضافه شود. سزیم و توریم به صورت فلزی یا آمیزان به مذاب افزوده می شوند. اما به دلیل تمایل شدید این دو عنصر به واکنش با اکسیژن و کلر این عناصر باید به خوبی از اکسیداسیون محافظت شوند و همچنین نباید از گاز کلر استفاده کرد [۳۷].

تحقیقات نشان داده است که افزودن استرانسیم (Sr) به مذاب باعث تجمع حفرات ریز انقباضی در مقاطع ضخیم از جمله راهگاه شده و این نوع حفرات از قطعه حذف می شود. با این وجود استرانسیوم تاثیر زیادی بر کاهش مقاومت به خوردگی آلیاژ خواهد داشت [۳۳].

ذوب مجدد منیزیم نسبت به شمشهای اولیه از اهمیت بیشتری برخوردار است زیرا در اکثر مواقع تمایل ترکیبی شدید منیزیم در ذوب اول باعث آن می گردد که وجود اکسیدها، کلرورها و به طور اعم ناخالصیها شرایط نامناسبی را برای شمش بوجود آورند [۳۲].

فصل سوم

روش انجام آزمایش

## ۳-۱) تهیه مواد اولیه

مواد مورد استفاده در آزمایشهای مورد نظر شامل شمش منیزیم، آمیزان Mg-15%Mn، آلومینیم خالص تجاری، آمیزان Al-10%Ca و آمیزان Al-70%Ti می باشد.

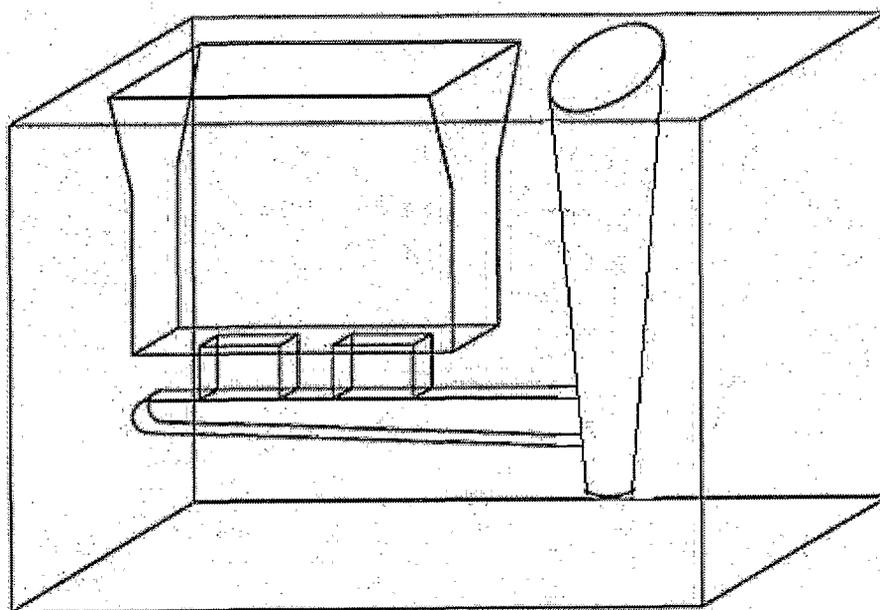
## ۳-۲) آلیاژ سازی و ریخته گری جهت تولید نمونه های آزمایشگاهی

کلیه نمونه ها در این سری آزمایشها دارای ترکیب اسمی Mg-0.5%Mn هستند که در دماهای مختلف قالب و بارریزی و عناصر آلیاژی مختلف ریخته گری شدند. برای اضافه نمودن آلومینیم از مفتول آلومینیم خالص استفاده شد. برای افزودن سایر عناصر مورد استفاده در این آزمایش از آمیزان آنها استفاده شد. بدین منظور از آمیزان هایی با ترکیب Mg-15%Mn، Al-10%Ca و Al-70%Ti استفاده شد. علت استفاده از آمیزان را می توان به این صورت بیان نمود که با استفاده از آمیزان، ترکیب شیمیایی مذاب بهتر کنترل شده، اتلاف عناصر آلیاژی کمتر بوده و انحلال آمیزان نسبت به فلز خالص در دمای پایین تری صورت می گیرد.

عملیات ذوب درون بوتۀ گرافیتی انجام شد. برای ذوب کردن از کوره مقاومتی با کنترل دمایی بسیار دقیق مجهز به ترموکوپل نیکل، نیکل کروم K-type استفاده شد که دقت ترموکوپل مورد استفاده  $2 \pm ^\circ\text{C}$  بود. وزن نمودن شارژ توسط ترازوی دیجیتالی با دقت 0/1 گرم انجام شد.

جهت ریخته گری از قالب فلزی Y بلوک استفاده شد که جنس آن از چدن خاکستری بود (مطابق شکل ۳-۱).

برای انجام عملیات ریخته‌گری برای کلیه نمونه‌ها، ابتدا شمش منیزیم خالص توسط اره لنگ به قطعات کوچکتر تبدیل شده و سپس تحت عملیات تمیزکاری سطحی و پیشگرم قرار گرفتند. ذوب آلیاژ با قرار دادن منیزیم در بوتله گرافیتی شروع و با اعمال مقدار بسیار کمی فلاکس محافظ از نوع مگرکس ۳۶ بر روی سطح بوتله و فلز گرم کردن آغاز گردید. جهت جلوگیری از تماس مذاب با هوا مجموعه بوتله در داخل کوره ای انجام شد که حداقل جابجائی هوائی را با بقیه درپوش مناسب ممکن می ساخت. مذاب منیزیم در دمای  $740^{\circ}\text{C}$  مهیا شد و سپس آمیزان Mg-15%Mn به آن اضافه شد و برای همگنی بیشتر مذاب، به مدت ۳۰ ثانیه مذاب همزده شد و به مدت زمان ۱۰ دقیقه در این دما نگهداری شد. پس از این مرحله تا زمان ذوب ریزی باز هم مقدار کمی از فلاکس محافظ پیشگرم شده استفاده شد. در صورت نیاز به استفاده از افزایش عناصر آلیاژی، سایر آمیزانها که قبلاً پیشگرم شده بودند به مذاب اضافه شدند و به مدت ۳۰ ثانیه به همزده شدند. پس از ۱۰ دقیقه عملیات ذوب ریزی در قالب فلزی انجام شد.



شکل ۱-۳: شکل شماتیک قالب Y بلوک مورد استفاده

### ۳-۲-۱) تاثیر دمای قالب بر عملکرد آندهای ریختگی فداشونده Mg-Mn

در این تحقیق نمونه هایی با ترکیب Mg-0.5%Mn تهیه و در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد در قالب فلزی با دماهای قالب متفاوت ریخته گری گردیدند. جهت پیشگرم قالب از مشعل استفاده شد و دمای قالب ۲۵، ۱۰۰، ۱۷۵، ۲۵۰ و ۳۲۵ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد.

### ۳-۲-۲) تاثیر دمای بارریزی بر عملکرد آندهای ریختگی فداشونده Mg-Mn

نمونه هایی با ترکیب Mg-0.5%Mn تهیه و در قالبی که تا دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد پیشگرم شده بود، در دماهای بارریزی مختلف ۷۱۰، ۷۹۰ و ۸۳۰ درجه سانتیگراد ریخته گری شدند (نمونه با دمای بارریزی ۲۵۰ درجه سانتیگراد در قسمت تاثیر دمای قالب تهیه شده بود).

### ۳-۲-۳) آلیاژ سازی و ریخته گری نمونه های حاوی آلومینیم

جهت بررسی تاثیر اثر عنصر آلومینیم نمونه هایی حاوی آلومینیم با درصدهای مختلف ۰/۱۵، ۰/۳۰، ۰/۴۵ و ۰/۶۰ با دمای مذاب ۷۱۰ درجه سانتیگراد و دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد ریخته گری شدند. این امر به صورت اضافه نمودن آلومینیم خالص تجاری انجام شد و سپس مذاب به مدت ۳۰ ثانیه به علت ایجاد مذابی همگن و یکنواخت همزده شد. سپس در انتها مذاب به درون قالب ریخته گری شد.

### ۳-۲-۴) آلیاژ سازی و ریخته گری نمونه های حاوی کلسیم

جهت بررسی تاثیر اثر عنصر کلسیم بر روی آند منیزیمی نمونه هایی با درصدهای مختلف ۰/۱۵، ۰/۳۰، ۰/۴۵ و ۰/۶۰ با دمای مذاب ۷۱۰ درجه سانتیگراد و دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد ریخته گری شدند. درصد آلومینیم مذاب نیز مشابه با درصدهای آزمایش تاثیر آلومینیم و با همان

روند صعودی در نظر گرفته شد. کلسیم به صورت آمیزان  $Al-10\%Ca$  در انتهای عملیات ساخت آند یعنی بعد از اضافه نمودن منگنز به مذاب اضافه شد.

### ۳-۲-۵) آلیاژ سازی و ریخته گری نمونه های حاوی تیتانیم

جهت بررسی تأثیر اثر عنصر تیتانیم بر روی آند منیزی می نمونه هایی با درصدهای مختلف ۰/۰۱۵، ۰/۰۳۰، ۰/۰۴۵ و ۰/۰۶۰ با دمای مذاب ۷۱۰ درجه سانتیگراد و دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد ریخته گری شد. درصد آلومینیم مذاب نیز مشابه با آزمایش تأثیر آلومینیم در نظر گرفته شد.

### ۳-۳) آزمایش تعیین پتانسیل اکسیداسیون<sup>۱</sup>، ظرفیت جریان و راندمان آند

این آزمایش طبق استاندارد ASTM G97\_89 انجام گردید [۴۱]. الکترولیت مورد استفاده سولفات کلسیم اشباع و هیدروکسید سدیم اشباع است. در اطراف آندهای منیزی می که در درون زمین به کار می روند، معمولاً از مواد پشت بندی<sup>۲</sup> استفاده می شود که شامل ۷۵ درصد سنگ گچ ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )، ۲۰ درصد خاک رس بنتونیت<sup>۳</sup> و ۵ درصد سولفات سدیم ( $Na_2SO_4$ ) است. الکترولیت مذکور مشابه با شرایط محیط اطراف آند در پشت بند می باشد.

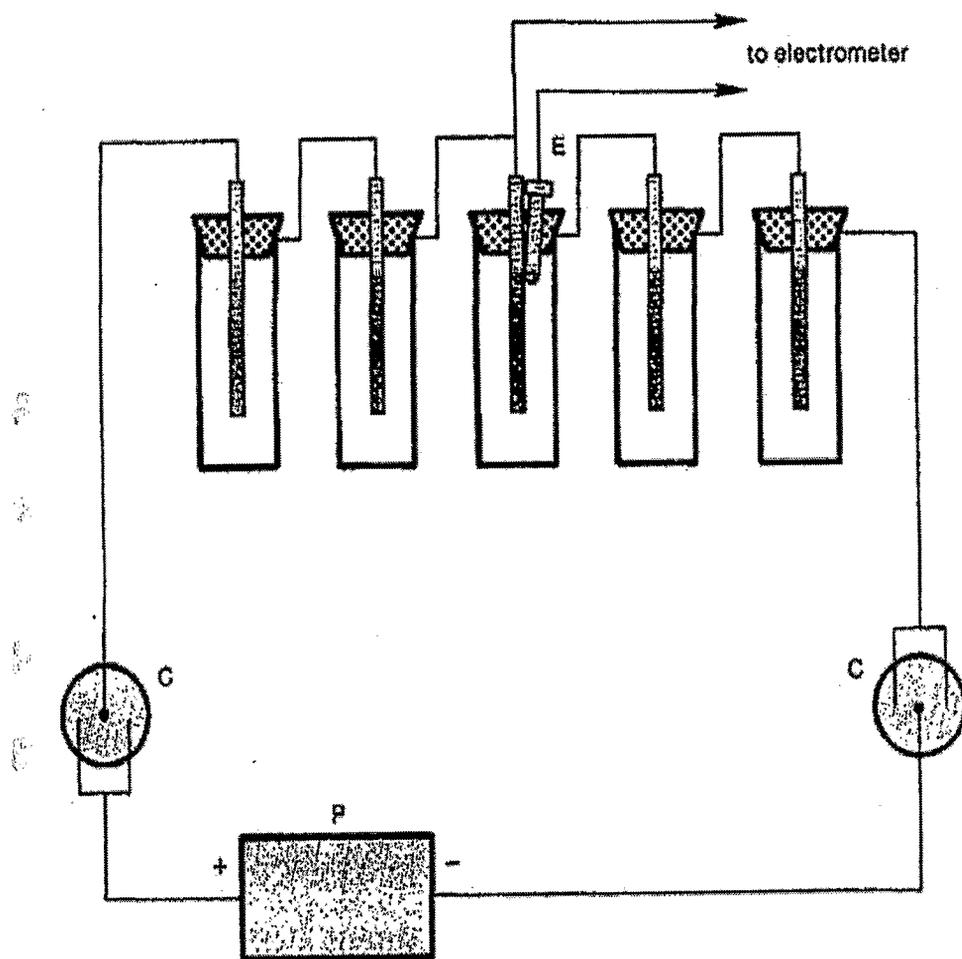
این آزمایش معمولاً برای اطمینان از کیفیت آندهای منیزی می انجام می شود. در این آزمایش یک جریان مستقیم (DC) از سل هایی که به صورت سری به هم متصل هستند عبور می نماید. هر کدام از سل ها شامل یک نمونه وزن شده از آلیاژ آند منیزی می، یک مخزن فولادی و مقداری الکترولیت است.

<sup>1</sup> Oxidation potential

<sup>2</sup> Backfill

<sup>3</sup> Bentonite

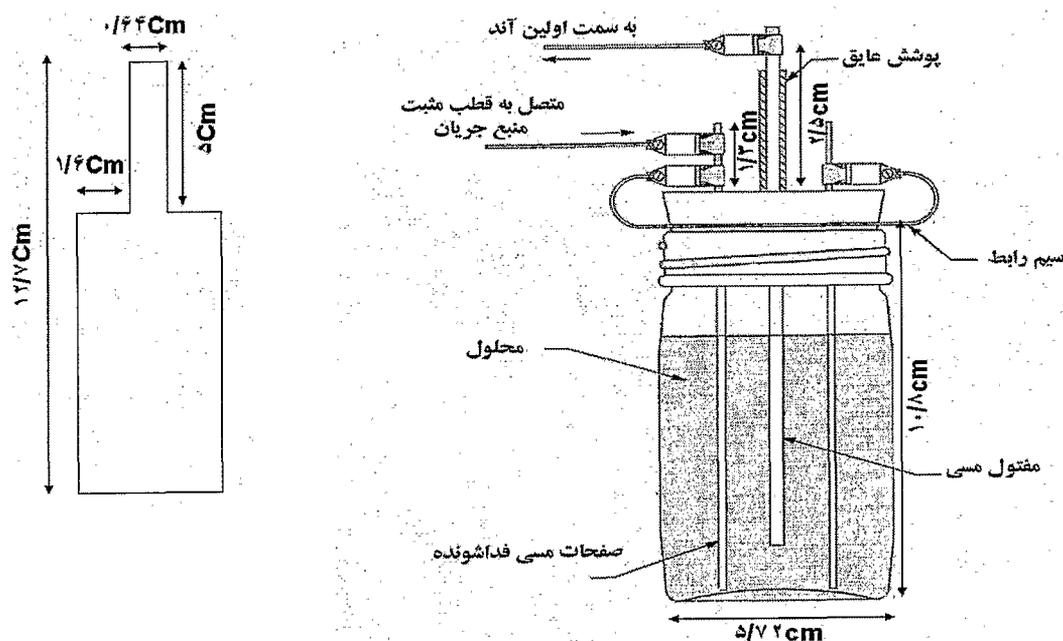
شکل ۲-۳ مدار الکتریکی را نشان می دهد. از یک کولومتر برای مشخص شدن آمپرساعت عبوری از مدار استفاده می شود. کولومتر بطور سری با سل ها قرار گرفته است. یک آمپر متر نیز برای خواندن شدت جریان مدار به طور سری وصل شده است



شکل ۲-۳: مدار الکتریکی مربوط به آزمایش تعیین راندمان آند

بر طبق استاندارد، شدت جریان  $1/6$  میلی آمپر از مدار عبور داده شد، این جریان توسط یکسوکندنه جریان الکتریسیته تأمین شد. کنترل جریان اعمالی در چند ساعت اولیه آزمایش به طور مداوم و سپس هر روز یک بار انجام گردید. بر طبق استاندارد، مدت زمان انجام تست برابر ۱۴ روز است. هر

روز ولتاژ مدار توسط الکتروُد مرجع کالومل اشباع<sup>۱</sup> (الکتروُد مرجع نقره-نقره کلرید نقره اشباع) ثبت گردید. برای اندازه گیری ولتاژ مدار بسته یک سر ولت‌متر را به آند و سر دیگر را به الکتروُد مرجع متصل و الکتروُد مرجع را در کنار آند در فاصله چند میلی متری آن نگه داشته و ولتاژ ثبت گردید. آمپر ساعت عبوری از مدار با افزایش وزن سیم مسی کولومتر که به طور سری در مدار قرار دارد محاسبه می شود. ساخت کولومتر دست ساز بر اساس استاندارد *ASTM - G97* انجام شد. محلول موجود در کولومتر ۵۰ میلی لیتر اتیل الکل، ۲۷ میلی لیتر اسید سولفوریک ۹۸ درصد، ۲۳۵ گرم سولفات مس هیدراته و ۹۰۰ میلی لیتر آب مقطر بود. سیم مسی قبل از قرار گرفتن در کولومتر با استن شسته و در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد خشک شد و با دقت چهار رقم اعشار بر حسب گرم وزن گردید. در ساخت این کولومتر از ورقهای مسی با ابعاد نشان داده شده در شکل ۳-۳ استفاده و مونتاژ انجام گرفت.



شکل ۳-۳ کولومتر دست ساز مورد استفاده در آزمایش راندمان

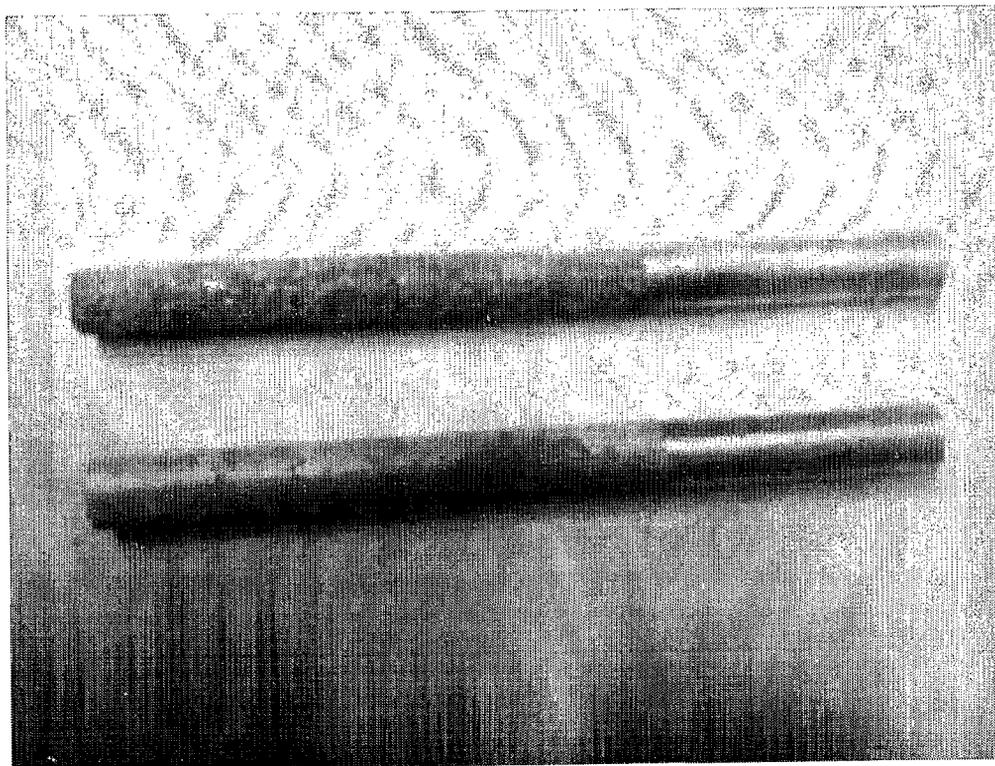
<sup>1</sup> Saturated Calomel Reference Electrode

پس از انجام آزمایش، آندها تمیز شده و وزن آنها نیز با دقت  $\pm 0.0001$  گرم اندازه گیری می شدند. محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی آندها توسط محلول ۲۵۰ گرم  $\text{CrO}_3$  در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب برداشته می شد. در چنین شرایطی آمپر ساعت تولید شده بر واحد جرم مصرفی نمونه های منیزیمی محاسبه گردید. از تقسیم کردن آمپر ساعت عملی به دست آمده بر آمپر ساعت تئوریک آندهای منیزیم که توسط قانون فارادی محاسبه می شود، راندمان آند محاسبه گردید.

نمونه های منیزیمی که در این استاندارد استفاده گردید از قسمت وسط آندها استحصال گردید.

قطر نمونه های ماشینکاری شده باید از دقت کافی برخوردار میگردد  $(12.7 \pm 0.2)$ .

نمونه های تراشکاری شده را ابتدا در آب و سپس در استن شسته و به مدت ۳۰ دقیقه در کوره های خشک کن در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد قرار داده تا عاری از رطوبت باشند. پس از سرد شدن، نمونه ها با دقت یک ده هزارم گرم وزن شدند. شکل ۳-۴ دو نمونه را پس از انجام آزمایش نشان می دهد.



شکل ۳-۴: دو نمونه از نمونه های موردنظر، پس از انجام آزمایش

مساحت سطح مقطع و سطح جانبی نمونه ها که در معرض الکترولیت قرار گرفتند  $41/2$  سانتیمتر مربع بود که جهت تحقق این امر، از قسمت  $10$  سانتیمتری نمونه ها عایق پیچی نواری شدند. برای خواندن پتانسیل آندها از یک الکتروود مرجع نقره-کلرید نقره اشباع استفاده شد. در انتها نمونه ها با دقت چهار رقم اعشار وزن شدند و اختلاف وزن نسبت به وزن قبل از انجام آزمایش محاسبه گردید. سپس با بکارگیری رابطه زیر ظرفیت جریان و راندمان آند محاسبه شد. ظرفیت جریان عبارت است از مقدار جریانی که وزن مشخصی از آند می تواند تولید کند.

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

$W$  میزان تقلیل وزن آند بر حسب گرم =

$C$  مقدار بار عبور داده شده توسط کولومتر =

مقدار بار عبوری که در فرمول همان  $C$  است نیز از فرمول زیر قابل محاسبه است:

$$C = 0.8433 \times \Delta W$$

که در آن  $\Delta W$  افزایش وزن سیم مسی کولومتر بر حسب گرم می باشد. راندمان آند نیز مطابق رابطه زیر قابل محاسبه است:

ظرفیت جریان تئوری / ظرفیت جریان واقعی = راندمان آند (/)

ظرفیت جریان تئوری برای آلومینیم طبق قانون فارادی برابر  $2200$  آمپر ساعت بر کیلوگرم می باشد.

### ۳-۴) رسم نمودارهای آمپر- زمان

برای بررسی عملکرد آند و میزان جریان دهی آند به سیستم، آزمایش رسم منحنی های آمپر- زمان، انجام شد. ابتدا سطح آند نمونه با سمباده  $1200$  آماده سازی شد و آند در الکترولیت قرار داده شد و

بلافاصله جریان عبوری به سمت کاتد فولادی ثبت گردید. در کلیه نمونه ها سطح یکسان از آند در برابر کاتد قرار گرفت. این آزمایش تا زمانی ادامه یافت که آمپراژ به یک مقدار ثابتی برسد و آمپر و زمان در مقادیر مشخص برای کلیه نمونه ها ثبت گردید.

### ۳-۵) آزمایش پلاریزاسیون

برای بررسی عملکرد آند و پسیو شدن و میزان سرعت مصرف آند، آزمایشات پلاریزاسیون انجام و نمودارهای پتانسیل- دانسیته جریان آند رسم شد. آزمایشها توسط دستگاه *EG & G* مدل *M273-A* انجام شد. ابتدا همانند آزمایش راندمان نمونه ها آماده سازی شد سپس کلیه سطوح آند بجز مساحت یک سانتیمتر مربع از قسمت سطح جانبی آند توسط لاک پوشانده شد تا نمونه فقط از سطح مورد نظر با محلول در تماس باشد. سپس نمونه ها در سل آزمایش در تماس با محلول ۷۵ درصد سنگ گچ ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، ۲۰ درصد خاک رس بنتونیت و ۵ درصد سولفات سدیم ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) قرار گرفت. سپس الکتروود مرجع کالومل والکتروود کمکی از جنس پلاتین درون سل قرار گرفت و سیمهای مربوطه به دستگاه متصل شدند. سپس دستگاه روشن گردید و اطلاعات مربوطه به نمونه مانند سطح تماس نمونه با محلول، اکی والان عنصر، جرم حجمی نمونه و همچنین سرعت اسکن وارد نرم افزار دستگاه گردید. در انتها منحنی پلاریزاسیون، بر روی صفحه کامپیوتر ثبت گردید.

### ۳-۶) تعیین پتانسیل خوردگی آزاد نمونه ها

نمونه های مورد آزمایش تماماً در محلول سولفات کلسیم اشباع غوطه ور شدند و پس از یکساعت، پتانسیل هر یک از نمونه ها نسبت به الکتروود مرجع نقره- کلرید نقره اشباع اندازه گیری شد.

### ۳-۷) آزمایش متالوگرافی

جهت مشاهده درشت ساختار و ریز ساختار نمونه ها و مقایسه آنها از لحاظ ستونی بودن یا هم محور بودن دانه ها و یا توزیع رسوبات و یا مشاهده تخلخل ساختار و غیره بر روی نمونه ها آزمایش متالوگرافی صورت گرفت. متالوگرافی نمونه های منیزیمی بدلیل نرم بودن آنها بسیار مشکل بود و در ضمن پالیش کردن در آنها تغییر فرم<sup>۱</sup> هم ایجاد می گردید. ضمناً به علت پایین بودن نقطه ذوب این فلز امکان تبلور مجدد در دمای پایین در نمونه ها هم وجود داشت. از این رو در تهیه نمونه های متالوگرافی سعی لازم بکار برده شد تا حداقل مقدار تغییر فرم در نمونه ایجاد شود. نمونه های منیزیمی با آب واکنش می دهند و به این علت، بررسی سطح آنها قبل از اچ شدن به راحتی سایر فلزات میسر نیست. پس از برشکاری و ساخت نمونه های متالوگرافی نمونه ها با سمباده های ۱۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ صیقلکاری و کاملاً براق شدند. سپس توسط محلول اسید سیتربک ۵ درصد حکاکی<sup>۲</sup> و توسط میکروسکوپ نوری مشاهده ساختار و تهیه عکس ها صورت گرفت [۴۲].

### ۳-۸) تصاویر میکروسکوپ الکترونی

در انتها نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM نوع Cam Scan مدل MV2300 مورد بررسی قرار گرفته و توسط تکنیک توزیع انرژی پرتو ایکس EDAX نیز آنالیز شیمیایی در نقاط مورد نظر انجام گرفت.

<sup>۱</sup> Deformation

<sup>۲</sup> Etching

فصل چهارم

نتایج و بحث

#### ۱-۴) بررسی نتایج ظرفیت جریان ، راندمان و پتانسیل مدار باز آندها

از نتایج حاصل از آزمایش راندمان می توان ظرفیت جریان و سپس راندمان آند را محاسبه نمود.

#### ۱-۱-۴) تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب

با توجه به جدول ۱-۴ مشاهده می شود که با اضافه نمودن درجه حرارت پیشگرم قالب از ۲۵ تا ۳۲۵ درجه سانتیگراد، راندمان، ظرفیت جریان و پتانسیل آند دچار تغییرات زیادی می شوند.

جدول ۱-۴: تاثیر دمای قالب بر ظرفیت جریان، راندمان و پتانسیل مدار باز آندهای Mg-Mn

شماره نمونه	درجه حرارت پیشگرم قالب	نتایج		
		ظرفیت جریان ( $A.h.kg^{-1}$ )	راندمان آند (درصد)	پتانسیل مدار باز ( $mV_{SCE}$ )
۱	۲۵	۶۶۱	۳۰	-۱۶۳۱
۲	۱۰۰	۷۷۴	۳۵	-۱۶۴۲
۳	۱۷۵	۸۴۴	۳۸	-۱۶۴۰
۴	۲۵۰	۹۵۷	۴۳	-۱۶۵۴
۵	۳۲۵	۹۰۹	۴۱	-۱۶۴۹

برطبق این نتایج موقعی که دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد باشد، راندمان و ظرفیت جریان بهتری خواهیم داشت، همچنین مشاهده می شود که با افزایش دمای پیشگرم قالب تا ۳۲۵ درجه سانتیگراد

کاهش اندکی در راندمان و ظرفیت جریان آند ایجاد می شود. افزایش دمای قالب موجب حذف ساختار ستونی شده و در این حالت عناصر آلیاژی به طور یکنواخت در نمونه توزیع می شوند و خوردگی به صورت یکنواخت تری صورت می گیرد [۱۷].

#### ۴-۱-۲) تاثیر درجه حرارت بارریزی

با توجه به جدول ۳-۴ کاهش دمای بارریزی تا درجه حرارت ۷۱۰ درجه سانتیگراد موجب افزایش ظرفیت جریان و راندمان آندها می شود. در این نمونه ها دمای پیشگرم قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شده است. در درجه حرارت بارریزی کمتر، ساختار دانه ریز بوده و خوردگی به صورت متمرکز نمی باشد. به دلیل پایین بودن ظرفیت حرارتی منیزیم، نرخ سرمایش این فلز بالا بوده و این امر موجب بروز مشکلاتی در قطعات ریخته گری شده به روش ریخته گری ریژه می شود. کنترل دمای بارریزی و دمای قالب از روشهای کنترل نرخ سرمایش قطعه هستند [۴۵].

جدول ۴-۲: تاثیر درجه حرارت بارریزی بر ظرفیت جریان، راندمان و پتانسیل مدار باز آندهای

منیزیمی پتانسیل بالا

شماره نمونه	درجه حرارت بارریزی	نتایج		
		ظرفیت جریان ( $A.h.kg^{-1}$ )	راندمان آند (درصد)	پتانسیل مدار باز ( $mV_{SCE}$ )
۱۱	۷۱۰	۱۰۱۳	۴۶	-۱۶۵۹
۴	۷۵۰	۹۵۷	۴۳	-۱۶۵۴
۱۲	۷۹۰	۷۰۳	۳۲	-۱۶۴۴
۱۳	۸۳۰	۴۵۰	۲۰	-۱۶۲۷

## ۴-۱-۳) تاثیر آلومینیم

با توجه به جدول ۳-۴ مشخص می شود که درصدهای کم آلومینیم تاثیر چندانی بر ظرفیت جریان و راندمان آند نمی گذارد. آند حاوی ۰/۴۵ درصد آلومینیم دارای بیشترین ظرفیت جریان و آند حاوی ۰/۳۰ درصد آلومینیم دارای کمترین ظرفیت جریان است، البته تفاوت بسیار اندک و قابل چشم پوشی است. عنصر آلومینیم می تواند تحت شرایطی با تشکیل  $Al_4C_3$  باعث جوانه زائی و نتیجتاً ریزدانه شدن ساختار آند گردد [۳۷]. ریزدانه‌گی باعث خوردگی یکنواخت آندهای فدا شونده می شود. نقش دیگر آلومینیم خاصیت پسیوکنندگی آن است که موجب کاهش راندمان می شود [۴]. دیده می شود که در درصدهای کم آلومینیم این دو اثر خنثی کننده یکدیگر هستند و به همین دلیل تغییر خاصی در راندمان مشاهده نمی شود.

جدول ۳-۴: تاثیر عنصر آلومینیم بر ظرفیت جریان، راندمان و پتانسیل مدار باز آندهای منیزیمی

## پتانسیل بالا

شماره نمونه	درصد عنصر آلومینیم	نتایج		
		ظرفیت جریان ( $A.h.kg^{-1}$ )	راندمان آند (درصد)	پتانسیل مدار باز ( $mV_{SCE}$ )
۱۱	-	۱۰۱۳	۴۶	-۱۶۵۹
۱۴	۰/۱۵	۹۷۰	۴۴	-۱۶۵۵
۱۵	۰/۳	۹۵۲	۴۳	-۱۶۵۳
۱۶	۰/۴۵	۱۰۴۳	۴۸	-۱۶۶۸
۱۷	۰/۶	۱۰۰۹	۴۶	-۱۶۵۷

## ۴-۱-۴) تاثیر همزمان آلومینیوم و کلسیم

نتایج حاصل از آزمایش الکتروشیمیایی نمونه های حاوی کلسیم و آلومینیوم در جدول ۴-۴ مشاهده می شود. نتایج حاکی از اثر مثبت اضافه کردن کلسیم بر روی راندمان، ظرفیت جریان و پتانسیل آند بوده، به صورتی که در بهترین حالت راندمانی بالاتر از ۵۸ درصد حاصل شده است. با افزودن کلسیم ساختار همگن و ریزدانه می شود و این امر موجب خوردگی یکنواخت آند می شود، همچنین کلسیم اکسیداسیون مذاب را کاهش میدهد و در نتیجه کیفیت آند تولید شده افزایش می یابد [۲۹ و ۳۰].

جدول ۴-۴: تاثیر همزمان آلومینیوم و کلسیم بر ظرفیت جریان، راندمان و پتانسیل مدار باز آندهای

منیزیمی پتانسیل بالا

شماره نمونه	درصد عنصر کلسیم	درصد عنصر آلومینیوم	نتایج		
			ظرفیت جریان ( $A.h.kg^{-1}$ )	راندمان آند (درصد)	پتانسیل مدار باز ( $mV_{SCE}$ )
۱۱	-	-	۱۰۱۳	۴۶	-۱۶۵۹
۱۸	۰/۰۱۵	۰/۱۵	۱۱۰۸	۵۰	-۱۶۷۱
۱۹	۰/۰۳	۰/۳	۱۲۰۵	۵۵	-۱۶۷۹
۲۰	۰/۰۴۵	۰/۴۵	۱۲۷۷	۵۸	-۱۶۹۴
۲۱	۰/۰۶	۰/۶	۱۲۶۹	۵۸	-۱۶۹۰

## ۴-۱-۵) تاثیر همزمان آلومینیوم و تیتانیوم

با توجه به جدول ۴-۵ مشاهده می شود که با اضافه نمودن تیتانیوم، راندمان و ظرفیت جریان و پتانسیل آند دچار تغییرات زیادی می شوند. حضور تیتانیوم به میزان ۰/۱۵ درصد وزنی در آلیاژ پایه،

تا حدی باعث بهبود خواص الکتروشیمیایی آند شده و با افزایش مقدار تیتانیم به میزان ۰/۳۰ درصد وزنی این بهبود در خواص به بیشترین حد خود یعنی راندمانی در حدود ۶۲ درصد می رسد و سپس در نمونه های بعدی که دارای تیتانیم بیشتری از مقدار بهینه ۰/۳۰ درصد هستند، افت راندمان مشاهده می شود. تیتانیم هیچ آلیاژی با منیزیم ایجاد نمی کند [۴۶] و اثر آن به صورت ایجاد لایه های پسیو است که از خوردگی غیر یکنواخت منیزیم جلوگیری می کند و در نتیجه موجب افزایش راندمان میگردد [۴۷].

جدول ۴-۵: تاثیر همزمان تیتانیم و آلومینیم بر ظرفیت جریان، راندمان و پتانسیل مدار باز آندهای

منیزیمی پتانسیل بالا

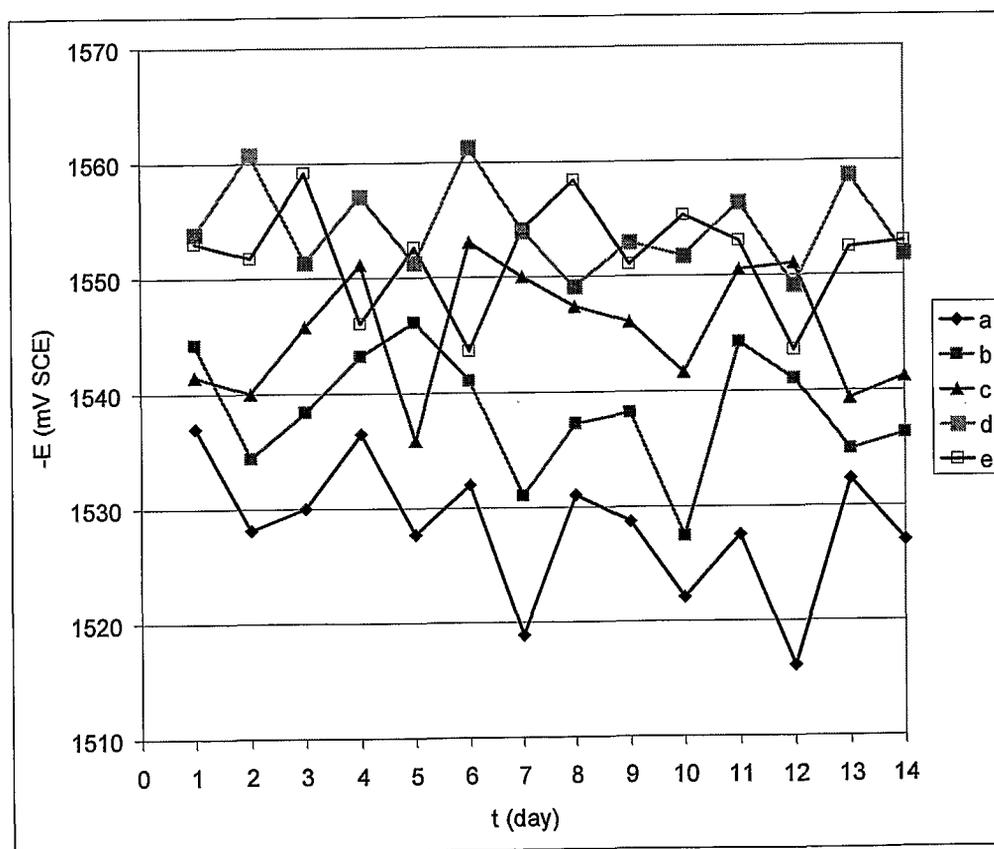
شماره نمونه	درصد عنصر تیتانیم	درصد عنصر آلومینیم	نتایج		
			ظرفیت جریان ( $A.h.kg^{-1}$ )	راندمان آند (درصد)	پتانسیل مدار باز ( $mV_{SCE}$ )
۱۱	-	-	۱۰۱۳	۴۶	-۱۶۵۹
۱۸	۰/۱۵	۰/۱۵	۱۱۹۹	۵۵	-۱۶۷۶
۱۹	۰/۳	۰/۳	۱۳۷۲	۶۲	-۱۷۰۲
۲۰	۰/۴۵	۰/۴۵	۱۳۰۰	۵۹	-۱۶۹۴
۲۱	۰/۶	۰/۶	۱۲۸۱	۵۸	-۱۶۸۵

۴-۲) آزمایشهای تغییرات پتانسیل - زمان

در این سری آزمایشها با بکارگیری استاندارد ASTM G97-89، منحنی های پتانسیل - زمان در یک دوره ۱۴ روزه برای بررسی عملکرد آند قابل ترسیم است.

## ۴-۲-۱) تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب

با توجه به شکل ۴-۱، در آند با دمای قالب پایین، تغییرات پتانسیل نسبت به زمان، شدیدتر از سایر آندها است. آندهای با دمای قالب بالاتر در مقایسه با آند ذکر شده تغییرات پتانسیل کمتری نسبت به زمان داشته و با افزایش دمای قالب تا حدود ۲۵۰ درجه سانتیگراد، این تغییرات پتانسیل نسبتاً پایدار می شود. این تاثیر مربوط به کاهش منطقه ستونی در ساختار بوده که باعث پایداری پتانسیل و خوردگی یکنواخت تر می شود. همچنین با توجه به شکل های مذکور می توان نتیجه گرفت که نمونه ریخته شده در قالب با دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد نسبت به نمونه های دیگر علاوه بر پتانسیل منفی تر، پایداری بیشتری در پتانسیل دارد.

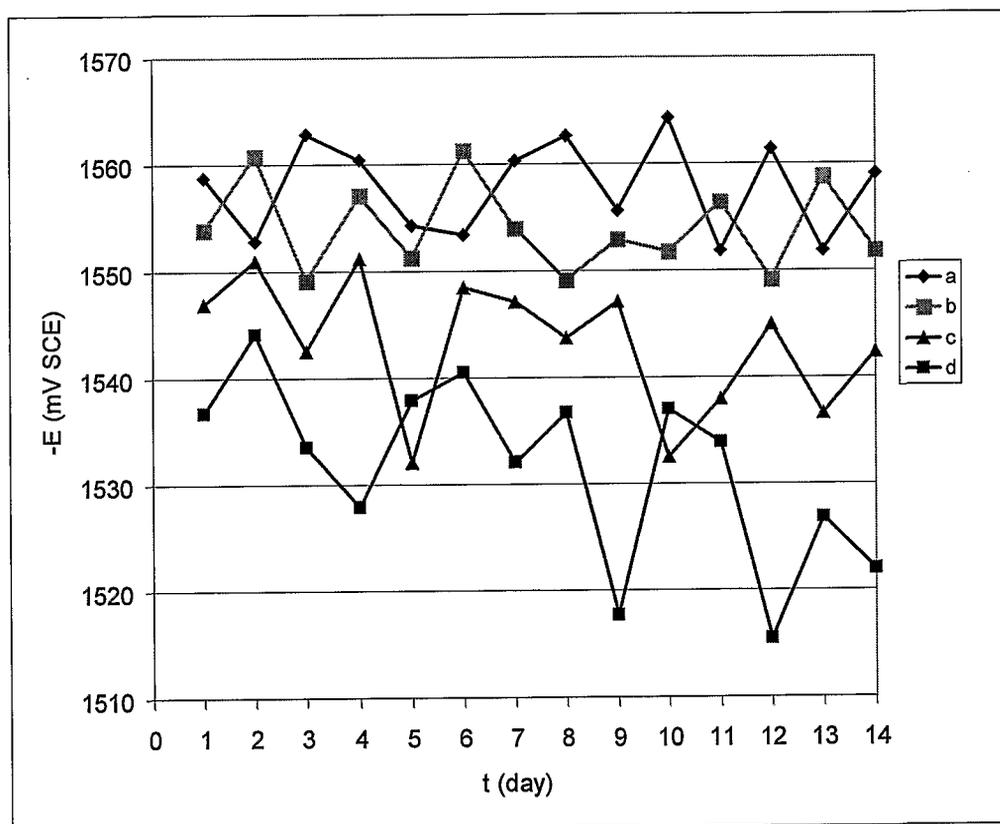


شکل ۴-۱: نمودار پتانسیل - زمان (تغییرات پتانسیل) آندها با دماهای قالب: (a) ۲۵، (b) ۱۰۰، (c)

۱۷۵، (d) ۲۵۰ و (e) ۳۲۵ درجه سانتیگراد

با ایجاد ساختار با گرادیان غلظتی زیاد خواص الکتروشیمیایی متفاوتی از آند به وجود می آید. وقتی ساختار مناسب باشد و غلظت عناصر در آلیاژ یکنواخت باشد با ایجاد خوردگی یکنواخت، سطح بیشتری از آند در معرض محیط خورنده قرار می گیرد و با آزاد شدن تعداد الکترون بیشتر، پتانسیل آند منفی تر و پایدارتر می شود.

#### ۲-۲-۴) تاثیر درجه حرارت بارریزی



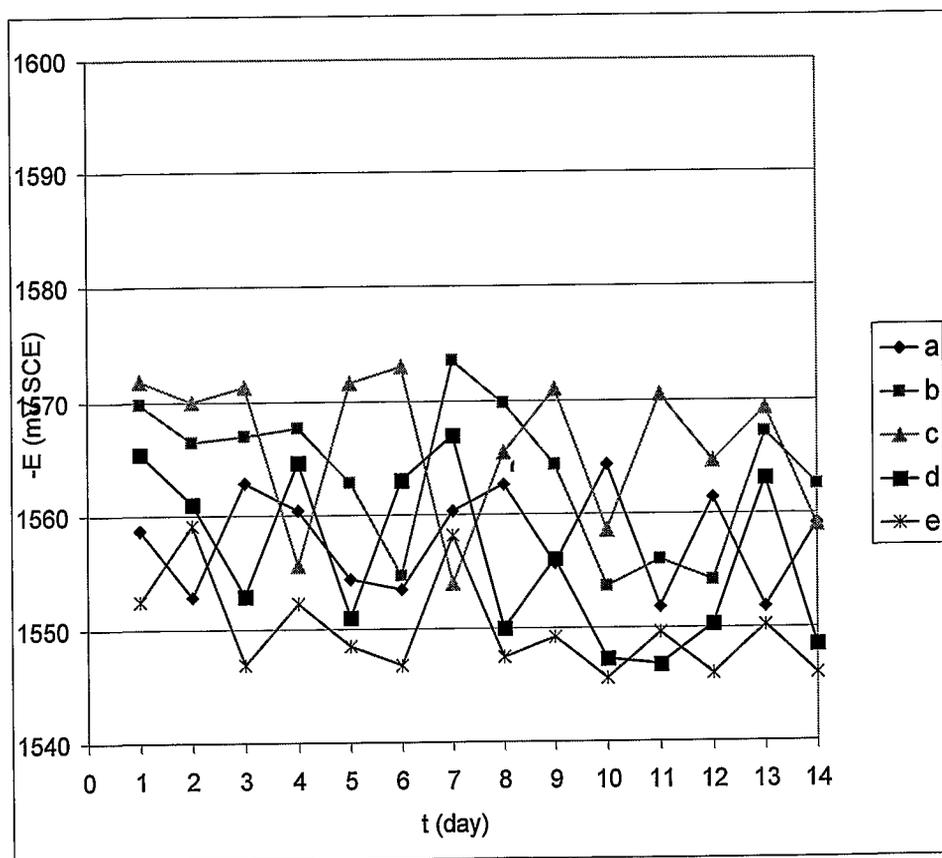
شکل ۲-۴: نمودار پتانسیل - زمان (تغییرات پتانسیل) آندها با دماهای بارریزی مختلف: (a) ۷۱۰، (b)

۷۵۰، (c) ۷۹۰ و (d) ۸۳۰ درجه سانتیگراد

با توجه به شکل ۲-۴ مشاهده می شود که تغییرات پتانسیل آندها نسبت به زمان در درجه حرارت های بارریزی مختلف، متفاوت است. دمای قالب برای تمام نمونه ها ۲۵۰ درجه سانتیگراد در نظر

گرفته شده است. مشاهده می شود که کمترین تغییرات پتانسیل آندها نسبت به زمان، مربوط به آند ریخته شده در دمای ۷۱۰ درجه سانتیگراد بوده و هر چه درجه حرارت بارریزی بیشتر باشد این تغییرات پتانسیل افزایش می یابد. دلیل این امر می تواند ایجاد ساختار هم محور ریز باشد که پیامد آن کاهش جدایش، کاهش گرادیان غلظتی و در نهایت خوردگی یکنواخت تر آند است.

#### ۳-۲-۴) تاثیر آلومینیم

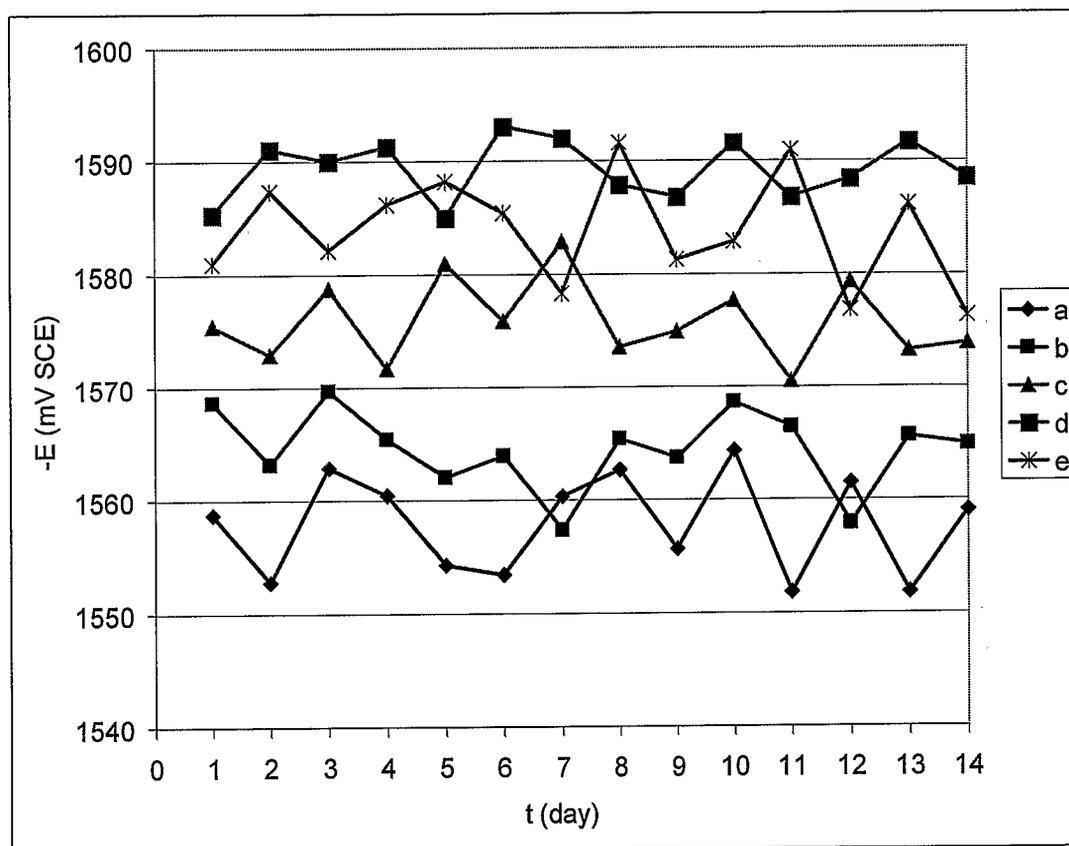


شکل ۳-۴: منحنی پتانسیل-زمان نمونه های حاوی مقادیر مختلف آلومینیم

(a) مرجع، (b) ۰/۱۵ درصد، (c) ۰/۳۰ درصد، (d) ۰/۴۵ درصد و (e) ۰/۶۰ درصد

در شکل ۳-۴ تأثیر آلومینیم بر آند منیزیمی پتانسیل بالا در نمودار پتانسیل-زمان مشاهده می شود. دیده می شود که تغییرات پتانسیل یک آند نسبتاً زیاد است، اما منحنی مربوط به درصد‌های مختلف آلومینیم تفاوت چندانی با هم ندارند.

#### ۴-۲-۴) تأثیر همزمان کلسیم و آلومینیم



شکل ۴-۴: منحنی پتانسیل-زمان نمونه های حاوی مقادیر مختلف کلسیم و آلومینیم:

(a) مرجع، (b) ۰/۰۱۵ درصد کلسیم، (c) ۰/۰۳۰ درصد کلسیم، (d) ۰/۰۴۵ درصد کلسیم و

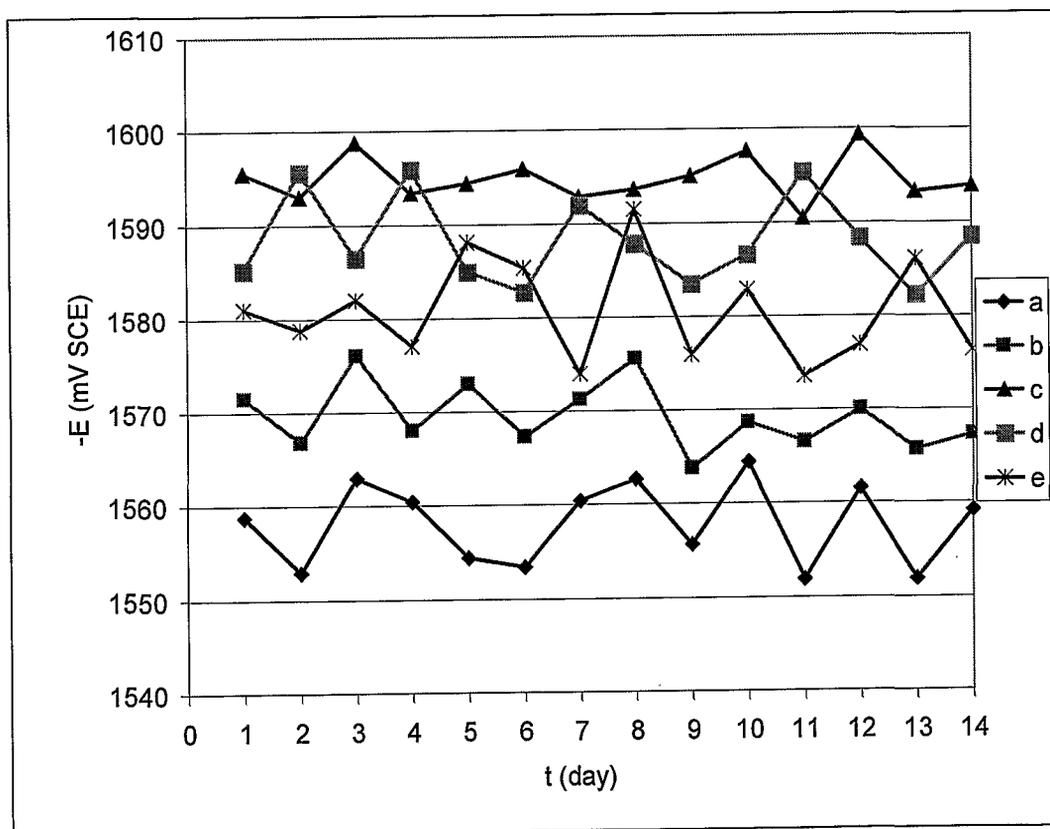
(e) ۰/۰۶۰ درصد کلسیم

در شکل ۴-۴ تأثیر میزان کلسیم افزوده شده بر تغییرات پتانسیل آند نسبت به زمان مشاهده می شود. با افزایش کلسیم مقدار آلومینیم نیز در آلیاژ افزایش می یابد. این امر به دلیل استفاده از ماده

آمیژان Al-10%Ca بود. ولی از آنجائیکه تاثیر مقادیر کم آلومینیم در رابطه با عملکرد آند عملاً ناچیز است، می توان اثر کلسیم را حاکم دانسته و بحث را صرفاً با اثر کلسیم مرتبط بدانیم. بخوبی آشکار است که در شکل ۴-۴، آند با ۰/۳۰ درصد کلسیم در طی مدت ۱۴ روز، از بقیه نمونه ها در اکثر مواقع پتانسیل بیشتری از خود نشان داده است. همچنین این آند کمترین میزان تغییر پتانسیل را دارا می باشد. این امر به علت حضور متناسب کلسیم در آلیاژ است.

#### ۴-۲-۵) تأثیر همزمان آلومینیوم و تیتانیوم

شکل ۴-۵ اثر همزمان تیتانیوم و آلومینیم بر نمودار پتانسیل-زمان را نشان می دهد.



شکل ۴-۵: منحنی پتانسیل-زمان نمونه های حاوی مقادیر مختلف تیتانیوم و آلومینیم:

(a) مرجع، (b) ۰/۱۵ درصد تیتانیوم (c) ۰/۳۰ درصد تیتانیوم (d) ۰/۴۵ درصد تیتانیوم

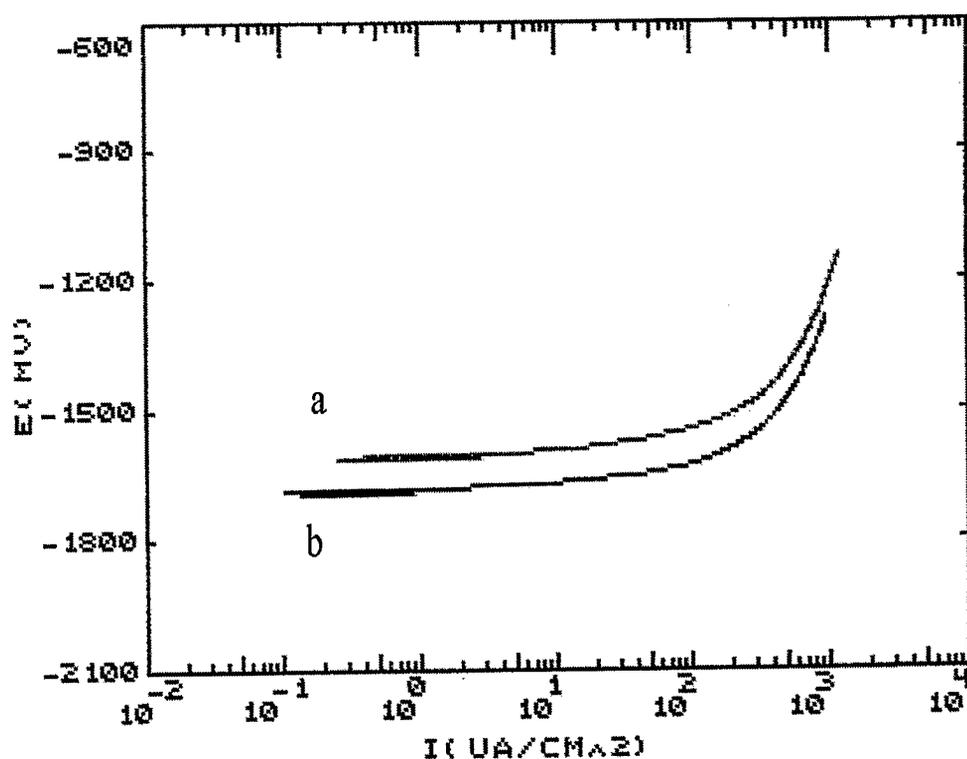
(e) ۰/۶۰ درصد تیتانیوم

مشاهده می شود که نمونه دارای ۰/۳۰ درصد تیتانیم بیشترین مقدار پتانسیل را داشته و تغییرات پتانسیل این آند نیز کمترین مقدار را به خود اختصاص داده است. افزودن مقدار بیشتر تیتانیم، دامنه نوسانات پتانسیل آند را افزایش می دهد.

### ۳-۴) آزمایش پلاریزاسیون

#### ۱-۳-۴) تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب

منحنی پلاریزاسیون مربوط به نمونه های ریخته گری شده در دو قالب با دمای محیط و دمای پیشگرم ۲۵۰ درجه سانتیگراد در شکل ۴-۶ آمده است.



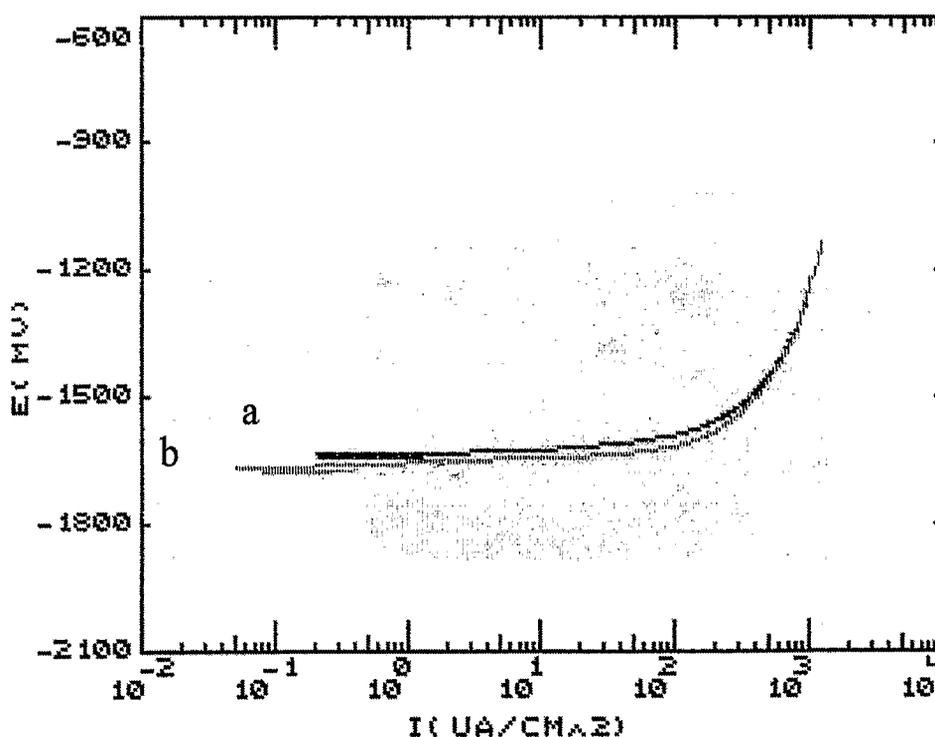
شکل ۴-۶: تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون:

(a) دمی محیط و (b) ۲۵۰ درجه سانتیگراد

همانطور که مشاهده می گردد، دمای پیشگرم بیشتر موجب جابجایی پتانسیل خوردگی آند به سمت مقادیر منفی تر می شود که این مسئله برای عملکرد آند مطلوب است، زیرا موجب افزایش اختلاف پتانسیل بین آند و سازه مورد حفاظت گشته و بنابراین آند توانایی بیشتری را جهت حفاظت از سازه خواهد داشت. همچنین مشاهده می شود که در یک پتانسیل ثابت، آند ریخته گری شده در قالب با دمای پیشگرم ۲۵۰ درجه سانتیگراد جریان بیشتری اعمال می کند. که این مسئله نیز مرتبط با تاثیر افزایش دمای پیشگرم بر روی ساختار است.

#### ۴-۳-۲) تاثیر درجه حرارت بارریزی

شکل ۴-۷ نمایانگر تأثیر دمای بارریزی بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون آند منیزیمی پتانسیل بالا است.



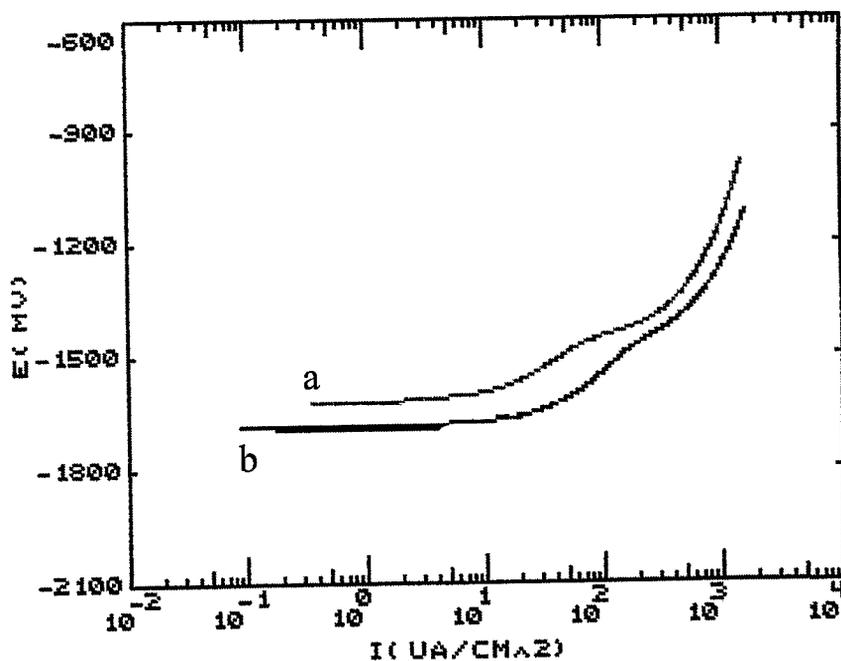
شکل ۴-۷: تأثیر درجه حرارت بارریزی بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون:

(a) ۷۵۰ و (b) ۷۱۰ درجه سانتیگراد

مشخص است است که دمای بارریزی پایین تر باعث می گردد که پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی تر متمایل شده و علاوه بر آن موجب کاهش دانسیته جریان خوردگی نیز گردیده است. این امر مرتبط با اثر کاهش دما بر ساختار و تشویق ساختار به ریزدانه شدن و یکنواختی بیشتر ساختار است. ریزدانه شدن ساختار است که باعث کاهش خوردگی خودبه خودی در ساختار میشود و سبب افزایش عملکرد آند شده است.

#### ۳-۳-۴) تاثیر آلومینیم

منحنی پلاریزاسیون مربوط به نمونه های با درصد های مختلف آلومینیم در شکل ۴-۸ آمده است.



شکل ۴-۸: تاثیر مقادیر مختلف آلومینیم بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون

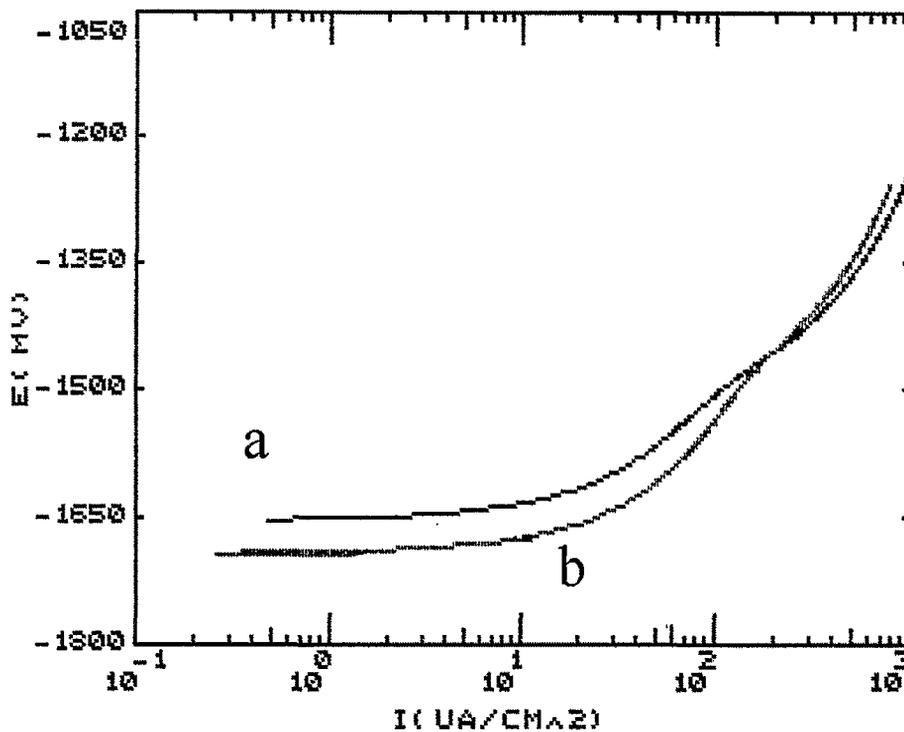
(a) درصد آلومینیم ۰/۱۵ (b) درصد ۰/۴۵

مشاهده می گردد که درصد بالاتر آلومینیم موجب جابجایی پتانسیل خوردگی آند به سمت مقادیر منفی تر می شود که این مسئله برای خواص الکتروشیمیایی آند مناسب است. همچنین دیده می

شود که افزودن آلومینیم موجب ایجاد انحنا در نمودار پلاریزاسیون آند شده است. این انحنا به جهت نقش پسیوکننده آلومینیم است.

#### ۴-۳-۴) تأثیر همزمان آلومینیم و کلسیم

شکل ۴-۹ نشان دهنده تأثیر کلسیم بر شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون آندهای حاوی کلسیم است.



شکل ۴-۹: تأثیر مقادیر مختلف کلسیم بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون:

(a) ۰/۰۱۵ درصد کلسیم و ۰/۱۵ درصد آلومینیم (b) ۰/۰۴۵ درصد کلسیم و ۰/۰۱۵ درصد آلومینیم

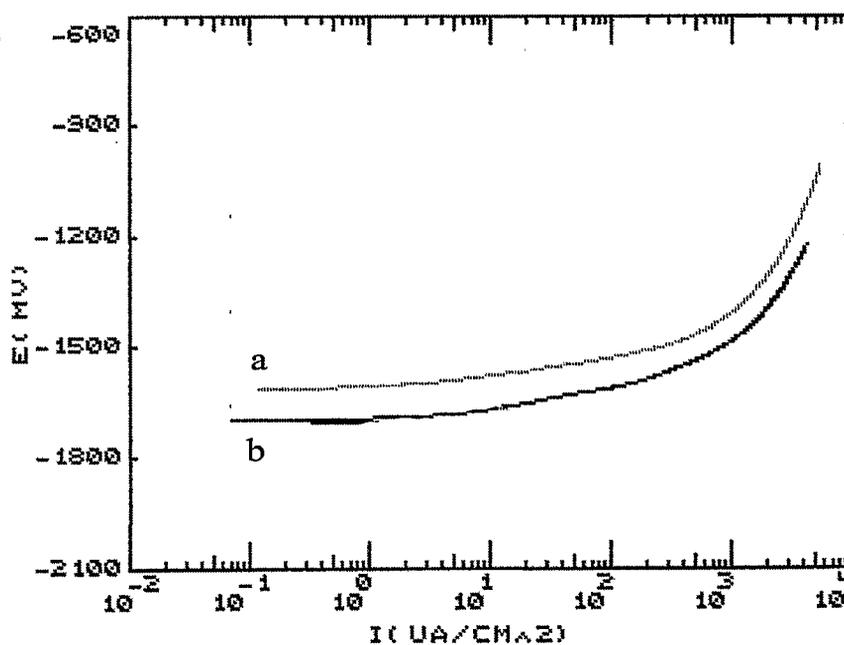
آند دارای ۰/۰۴۵ درصد کلسیم منفی ترین پتانسیل و کمترین دانسیته جریان خوردگی را داشته است. پتانسیل منفی این آلیاژ در عمل، قابلیت ارایه جریانهای حفاظتی بالاتر را به آند می دهد و دانسیته جریان کم خوردگی سبب جلوگیری از اتلاف بیهوده آند می شود. در مباحث قبلی ذکر گردید

که این آند بیشترین ظرفیت جریان و پتانسیل را دارا است. به منظور استفاده از آلیاژ منیزیم-منگنز به عنوان آند فداشونده، لازم است که آند از پتانسیل منفی کافی و خوردگی یکنواختی در شرایط عملی برخوردار باشد. از این روی هرگونه افزایش شدت جریان خوردگی اضافی که به علت واکنش های ناخواسته ثانویه و یا غیر همگن بودن ساختار باشد مطلوب نبوده و ممکن است سبب افت عملکرد آند شود.

همچنین با مقایسه این شکل با شکل ۴-۸ درمی یابیم که افزودن کلسیم انحنای موجود در نمودار پلاریزاسیون تاثیر آلومینیم را به مقدار زیادی کاهش می دهد.

#### ۴-۳-۵) تأثیر همزمان آلومینیم و تیتانیم

شکل ۴-۱۰ تأثیر تیتانیم بر نمودار پلاریزاسیون، شاخه آندی نمونه ها را نشان می دهد.



شکل ۴-۱۰: تأثیر مقادیر مختلف تیتانیم بر روی شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون:

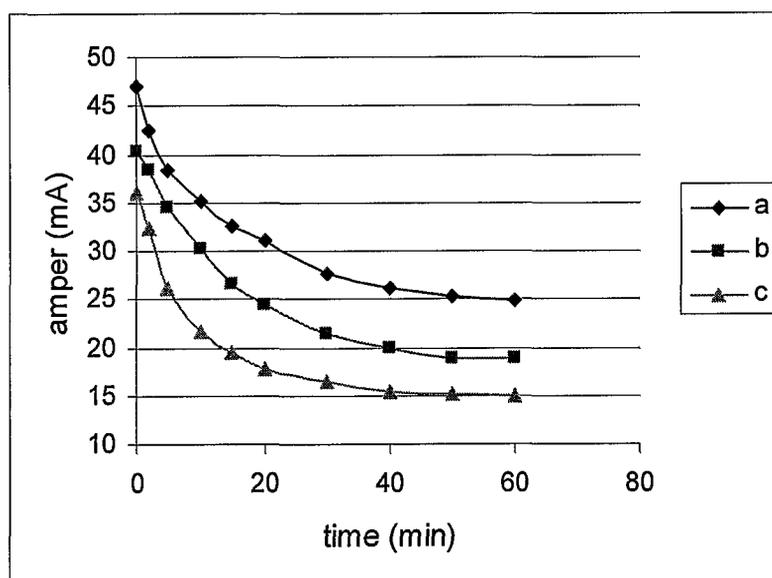
(a) ۰/۱۵ درصد تیتانیم (b) ۰/۴۵ درصد تیتانیم

مشاهده می شود که نمونه دارای ۰/۳۰ درصد تیتانیم دارای منفی ترین پتانسیل خوردگی نسبت به سایر نمونه ها می باشد که این امر نشانه عملکرد بهتر این آند است. علاوه بر آن مشاهده می شود که دریک پتانسیل ثابت، آند حاوی ۰/۳۰ درصد تیتانیم دارای کمترین دانسیته جریان خوردگی است که ناشی از مصرف و اتلاف کمتر آند و در نتیجه راندمان بیشتر آن می باشد. نمونه های حاوی بیش از ۰/۳۰ درصد تیتانیم دارای پتانسیل مثبت تر می باشند.

با مشاهده شکل ۴-۱۰ مشخص می شود که افزودن تیتانیم انحناي موجود در نمودار پلاریزاسیون تاثیر آلومینیم را حذف می کند.

#### ۴-۴) منحنی های آمپر- زمان

شکل های ۴-۱۱ الی ۴-۱۵ نشان دهنده منحنی های آمپر- زمان برای نمونه های آند مختلف هستند.

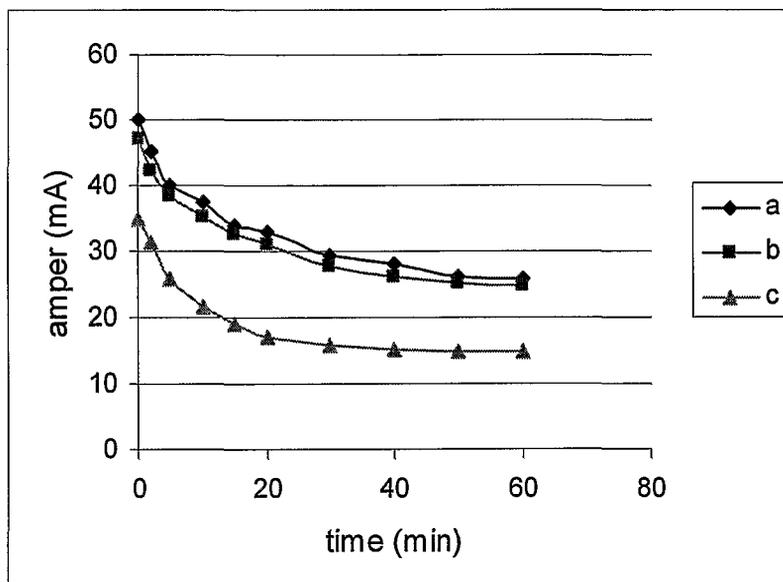


شکل ۴-۱۱: تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب بر روی منحنی آمپر- زمان :

(a) ۲۵۰، (b) ۱۷۵ و (c) ۲۵ درجه سانتیگراد

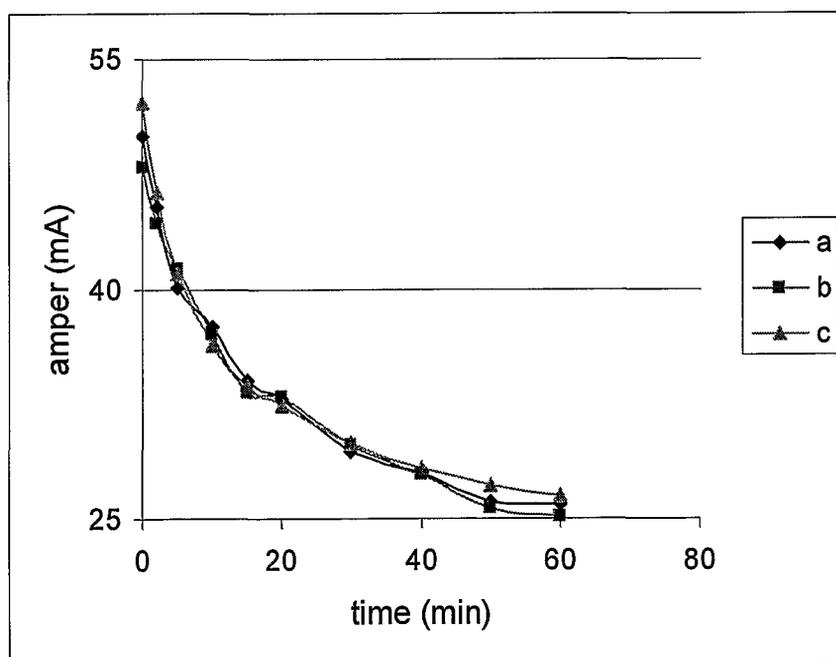
همانطور که در شکل های مورد مشاهده مشاهده می شود نمودار آندی که در هر شکل بالاتر است آمپر بیشتری را به سمت کاتد هدایت می کند و این امر حاکی از عملکرد بهتر نمونه نسبت به نمونه دیگر هر شکل است. آمپر بالاتر به این معنی است که پتانسیل بالاتری را به کاتد فولادی اعمال می کند و

حفاظت مناسب تری نسبت به بقیه آندها فراهم می سازد. نتایج حاصل از این آزمایش در تطابق کامل با نتایج آزمایشهای قبل است.



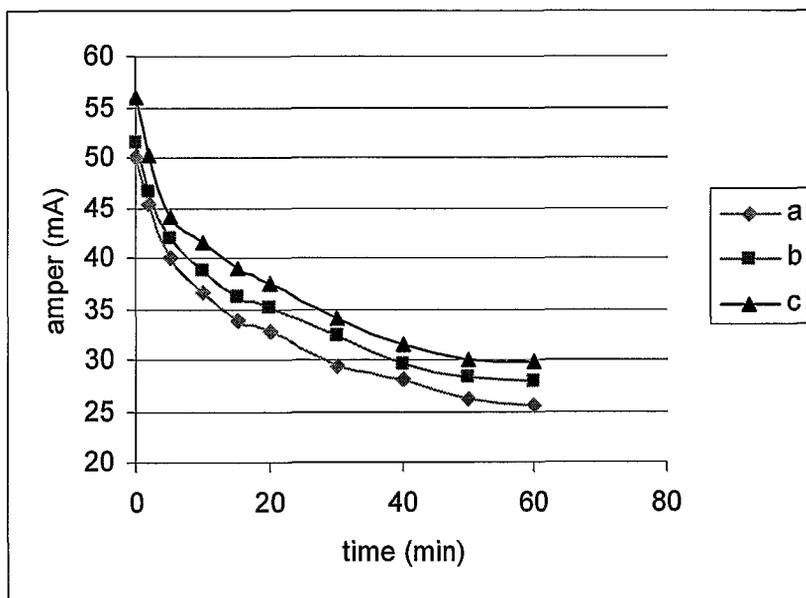
شکل ۴-۱۲: تأثیر درجه حرارت بارریزی بر روی منحنی های آمپر- زمان:

(a) ۷۱۰، (b) ۷۵۰ و (c) ۸۳۰ درجه سانتیگراد



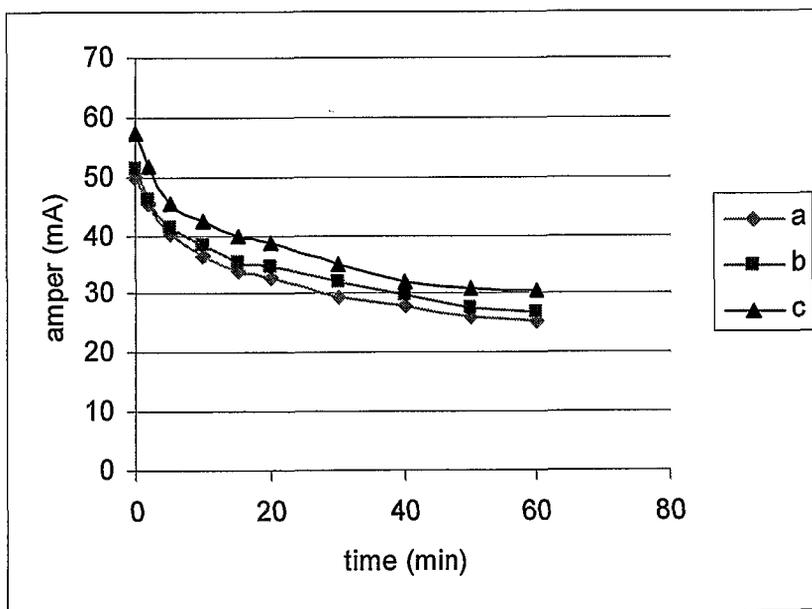
شکل ۴-۱۳: تأثیر مقادیر مختلف آلومینیم بر روی منحنی آمپر- زمان:

(a) ۰/۱۵ درصد آلومینیم، (b) ۰/۳۰ درصد آلومینیم و (c) ۰/۴۵ درصد آلومینیم



شکل ۴-۱۴: تأثیر مقادیر مختلف کلسیم بر روی منحنی آمپر- زمان:

(a) ۰/۱۵ درصد کلسیم، (b) ۰/۳۰ درصد کلسیم و (c) ۰/۴۵ درصد کلسیم



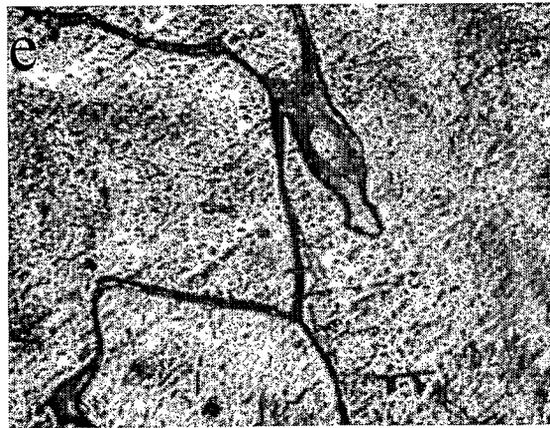
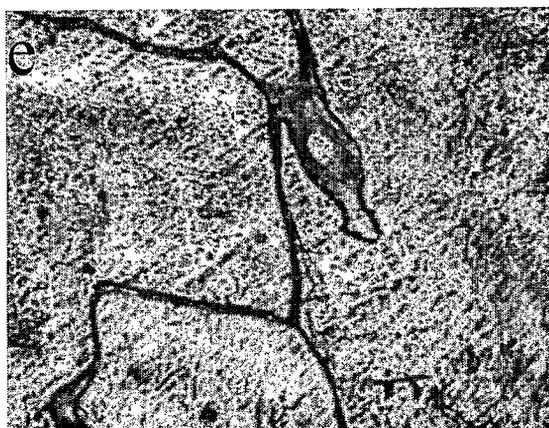
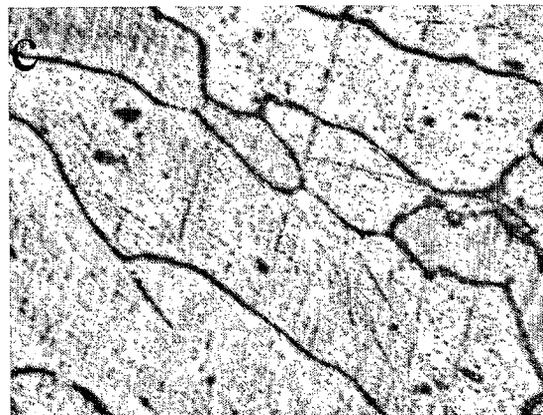
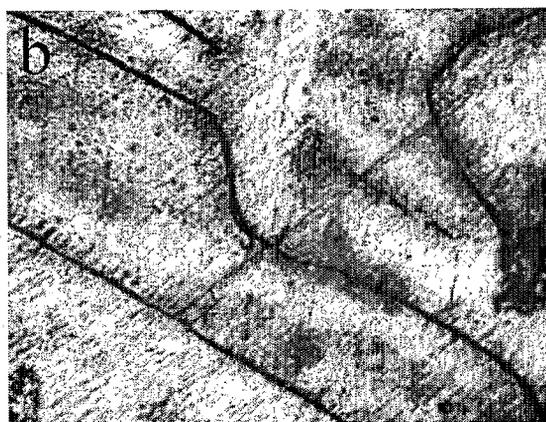
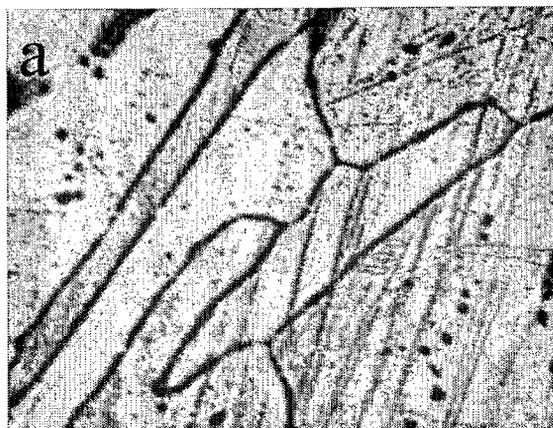
شکل ۴-۱۵: تأثیر مقادیر مختلف تیتانیوم بر روی منحنی آمپر- زمان:

(a) ۰/۱۵ درصد تیتانیوم، (b) ۰/۴۵ درصد تیتانیوم و (c) ۰/۳۰ درصد تیتانیوم

## ۵-۴) مشاهدات میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی

## ۴-۵-۱) تاثیر درجه حرارت پیشگرم قالب و دمای بارریزی

شکل ۴-۱۶ ساختار میکروسکوپی آندها را در درجه حرارت‌های مختلف پیشگرم قالب نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۶: ساختار میکروسکوپی آندها با دماهای قالب: (a) ۲۵، (b) ۱۰۰، (c) ۱۷۵، (d) ۲۵۰ و (e)

۳۲۵ درجه سانتیگراد

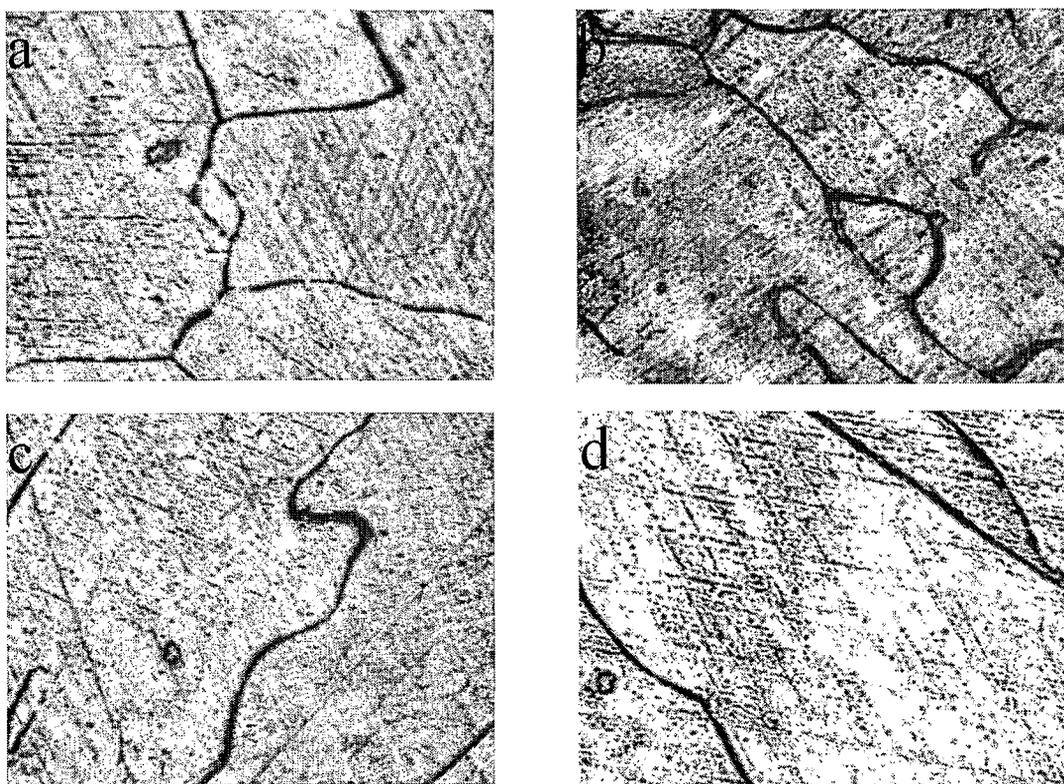
در آلیاژهای Mg-Mn منگنز تمایل به تجمع در مرز دانه‌ها و مناطق بین دندریتی دارد، که در چنین شرایطی در این حالت مقدار عنصر آلیاژی در دانه خیلی کم می‌باشد. با افزایش دمای قالب به علت کاهش شیب حرارتی و کمتر شدن اثر دیواره قالب، ساختار جهت دار کمتر شده و ساختار به سمت ساختار هم محور پیش می‌رود. در صورت پایین بودن دمای قالب با ایجاد ساختار ستونی در حین انجماد، منگنز تمایل به جدایش در مرزهای دانه ای و یا وسط قطعه داشته و در این مناطق پدیده اکتیواسیون و پلاریزاسیون اتفاق می‌افتد، که باعث منفی‌تر شدن پتانسیل شده ولی به علت خوردگی موضعی<sup>۱</sup> راندمان کاهش می‌یابد، (از لحاظ تئوری خوردگی یکنواخت آند، بیشترین راندمان را خواهد داشت).

در دمای پیشگرم بهینه (۲۵۰ درجه سانتیگراد) ساختار مناسب بوده و انحلال آندی یکنواخت موجب افزایش ظرفیت جریان (جدول ۴-۱)، پایداری پتانسیل (شکل ۴-۱)، بهبود عملکرد آند و افزایش طول عمر آند خواهد شد.

شکل ۴-۱۷ تاثیر دمای بارریزی را بر ساختار میکروسکوپی آند منیزیمی نشان می‌دهد. با کاهش دمای فوق ذوب تغییرات ساختاری به سوی ریزدانه شدن متمایل شده که با ایجاد یک ساختار همگن و مناسب جدایش عناصر حداول و تغییرات غلظتی کمتر بوده و خوردگی در آند به صورت یکنواخت تر خواهد بود. ولی زمانی که ساختار ناهمگن باشد و تجمع عناصر آلیاژی رخ دهد، با تغییرات زمان، آند خواص الکتروشیمیایی متفاوتی از خود نشان می‌دهد لذا تغییرات پتانسیل نسبت به زمان زیاد است. همانطور که در شکل ۴-۱۷ دیده می‌شود با افزایش دمای مذاب (۷۹۰ و ۸۳۰ درجه سانتیگراد) ساختار همگنی وجود ندارد.

دمای بیش از حد مذاب باعث اکسید شدن منیزیم می‌شود و به دلیل وجود لایه‌های اکسیدی، خوردگی به صورت غیریکنواخت بوده و راندمان و ظرفیت جریان نیز ممکن است به این علت کاهش یابد.

<sup>1</sup> Localized Corrosion



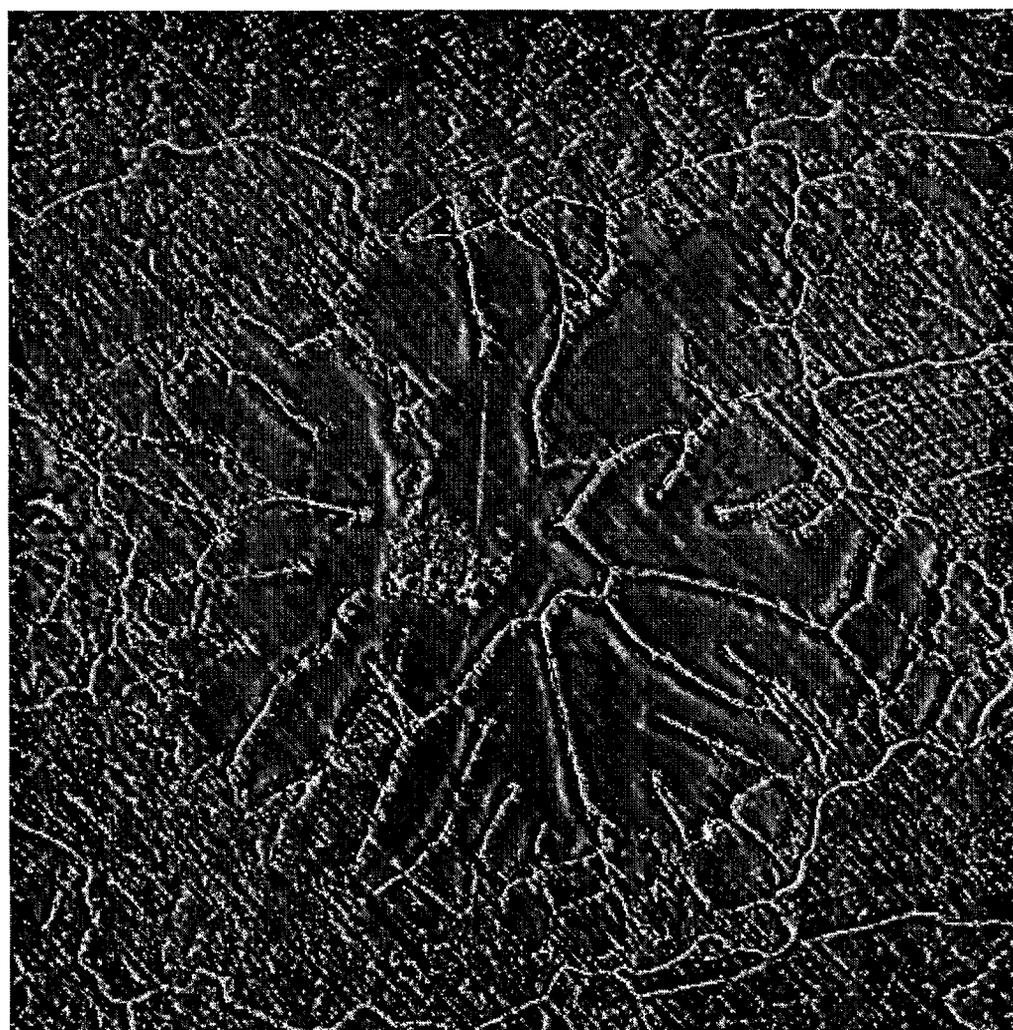
200 micrometers

شکل ۴-۱۷: ساختار میکروسکوپی آنها با دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دماهای بارریزی:

(a) ۷۱۰، (b) ۷۵۰، (c) ۷۹۰ و (d) ۸۳۰ درجه سانتیگراد

در دماهای نامناسب حفره‌های عمیق در مرز دانه بوجود می‌آید و توزیع غیریکنواخت عناصر آلیاژی باعث تغییرات پتانسیل الکتروشیمیایی می‌شود.

شکل ۴-۱۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه با دمای قالب ۲۵ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۵۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. در شکل هاله‌های سفید رنگی مشاهده می‌شود، با توجه به آنالیز نقطه‌ای (جدول ۴-۹) می‌توان بیان نمود که این هاله‌ها بیانگر حضور عنصر منگنز در این مناطق هستند.



SEM MAG: 200x HV: 25.0 kV  
 VAC: HiVac DET: BSE 200 um Vega ©Tescan  
 DATE: 08/31/06 Device: MV2300 Obducat CamScan

شکل ۴-۱۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ریخته شده با دمای قالب ۲۵ درجه سانتیگراد و

دمای بارریزی ۷۵۰ درجه سانتیگراد

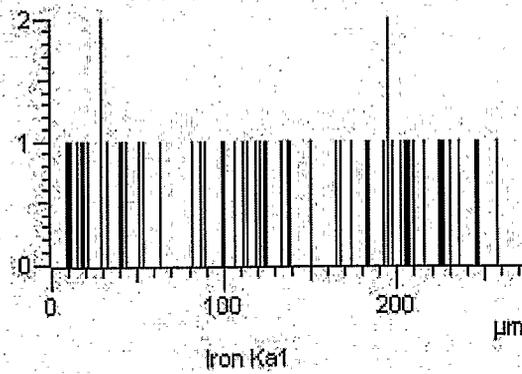
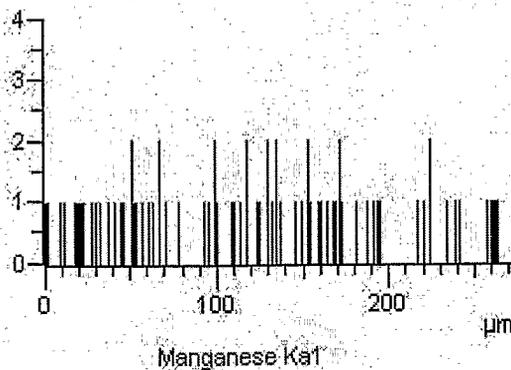
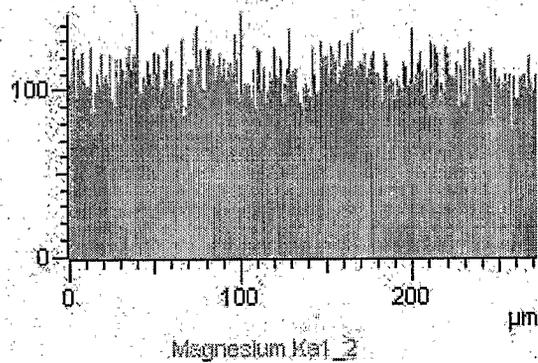
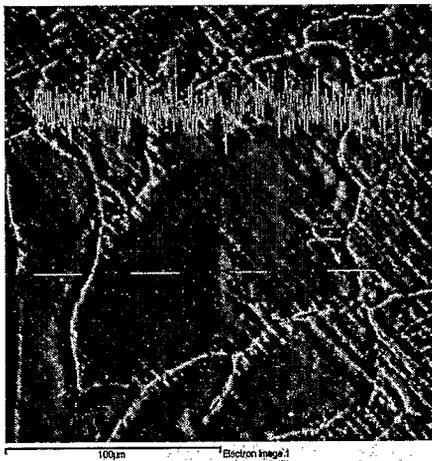
با توجه به جدول ۴-۶ مشاهده می شود که تجمع منگنز و آهن در مجاورت هم صورت می گیرد که

این امر نشان دهنده ایفای نقش منگنز در جهت تسهیل خروج آهن از ساختار است.

جدول ۴-۶: آنالیز نقطه ای از ها له های سفید رنگ نمونه با دمای قالب ۲۵ درجه سانتیگراد

عنصر	درصد وزنی
Mg	87.40
Mn	11.25
Fe	1.34

شکل ۴-۱۹ آنالیز خطی نقاط اطراف هاله های سفید رنگ است. با توجه به این شکل مشاهده می شود که روی هاله ها و مناطق نزدیک به هاله ها نسبت به اطراف هاله ها عنصر منگنز و آهن بیشتری دیده می شود.



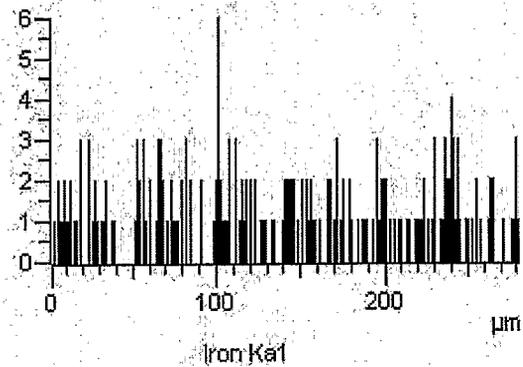
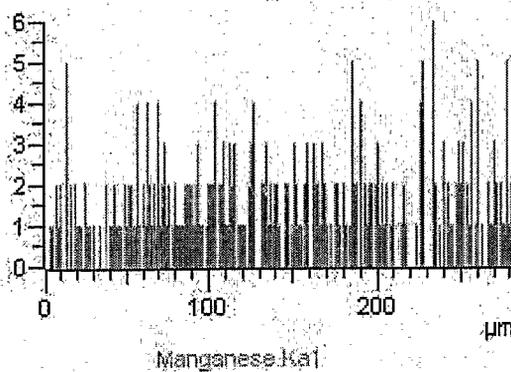
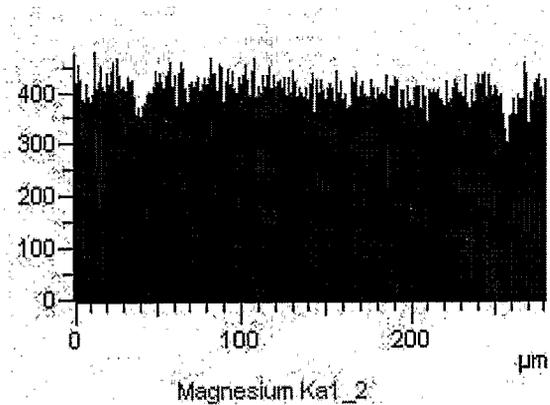
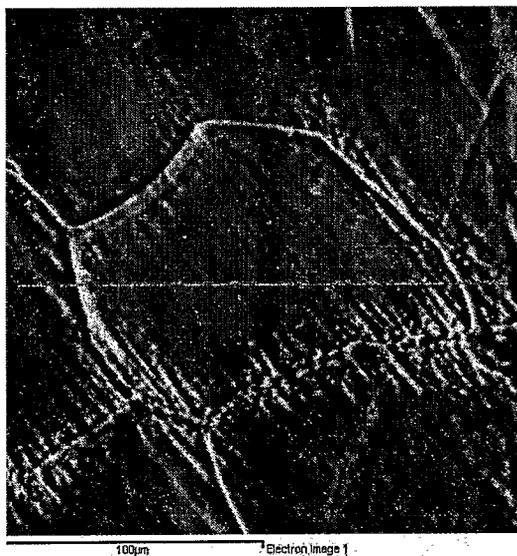
شکل ۴-۱۹: تصویر آنالیز خطی از نمونه با دمای قالب ۲۵ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۵۰

درجه سانتیگراد

جدول ۴-۷: آنالیز نقطه ای از ها له های سفید رنگ نمونه ریخته شده با دمای قالب ۲۵۰ درجه

سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۱۰ درجه سانتیگراد

عنصر	درصد وزنی
Mg	89.84
Mn	9.10
Fe	1.05



شکل ۴-۲۰: آنالیز خطی نمونه ریخته شده با دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۱۰

درجه سانتیگراد

در جدول ۴-۷ و شکل ۴-۲۰ به ترتیب آنالیز نقطه ای و خطی نمونه ریخته شده در قالب با دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۱۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. مشاهده می شود که در این نمونه غلظت عنصر منگنز و آهن در مرزدانه ها کمتر از نمونه قبل است. این مسئله نشان دهنده جدایش کمتر در این نمونه است.

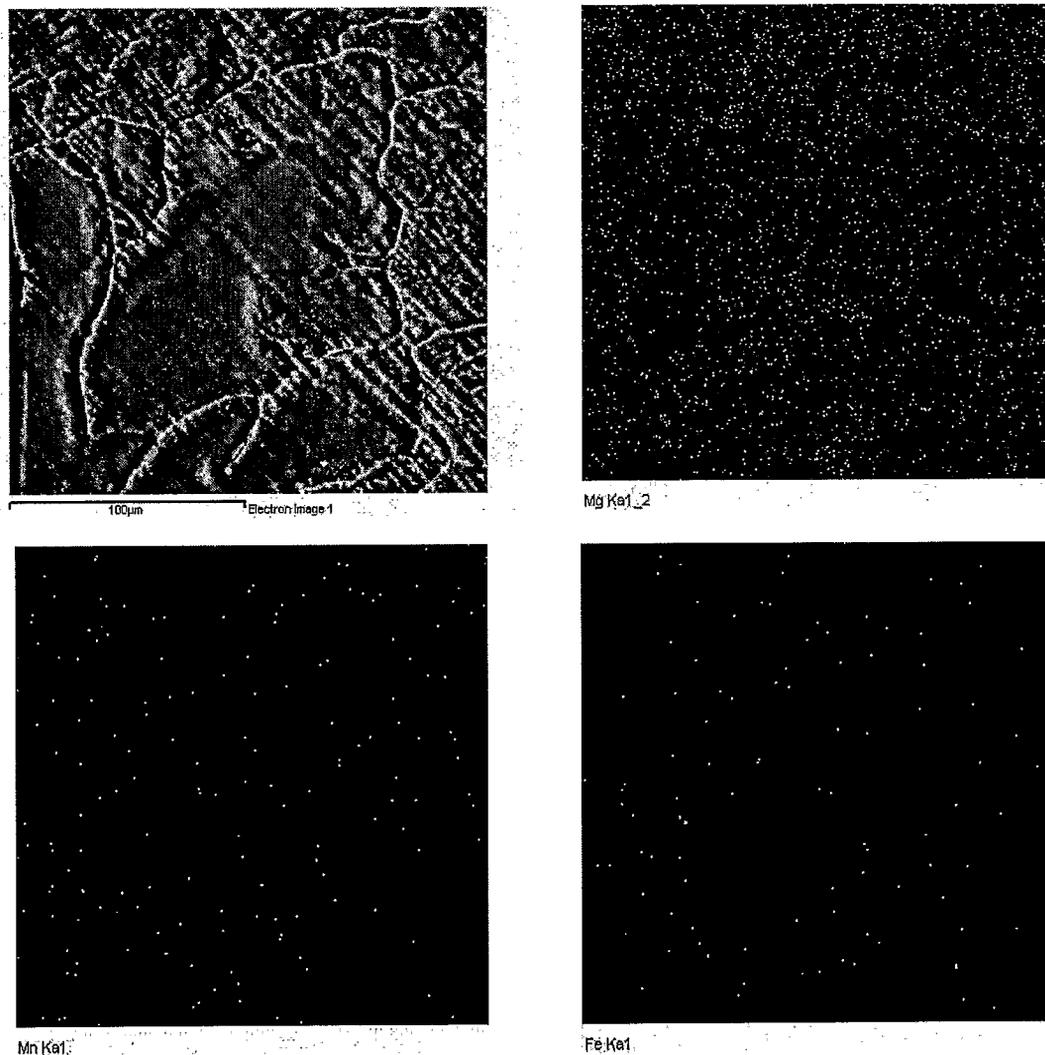
با توجه به مطالب فوق می توان نتیجه گرفت که در نمونه با دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۱۰ درجه سانتیگراد، اختلاف غلظت عنصرهای منگنز و آهن کمتر بوده و همانگونه که انتظار می رفت ساختار یکنواختی حاصل گردیده است و با تطابق آنالیزهای نقطه ای، کمترین جدایش را در این نمونه می توان مشاهده کرد. در واقع گرادیان غلظتی کمتر شده و توزیع مناسب تری از عناصر آلیاژی وجود خواهد داشت و لذا میتوان انتظار داشت که خواص الکتروشیمیایی در سرتاسر آند یکنواخت خواهد باشد.

در نمونه های دیگر عدم توزیع مناسب عناصر منگنز و آهن در زمینه آلیاژ موجب خوردگی غیریکنواخت خواهد شد. با افزایش دمای مذاب توزیع مقدار این عنصر در فواصل بین دندریتی بیشتر شده و ساختار غیریکنواختی مورد انتظار است.

این تغییرات غلظتی متفاوت نشانگر تجمع عناصر آلیاژی در مرز دانه و نواحی بین دندریتی است. همچنین این تجمع عناصر آلیاژی باعث تغییر ترکیب شیمیایی در نقاط مختلف آند می گردد. در نتیجه باعث تغییر در رفتارهای الکتروشیمیایی از جمله پتانسیل می شود. بنابراین تغییرات ترکیب شیمیایی خوردگی غیریکنواخت و خوردگی خودبخودی را افزایش می دهد.

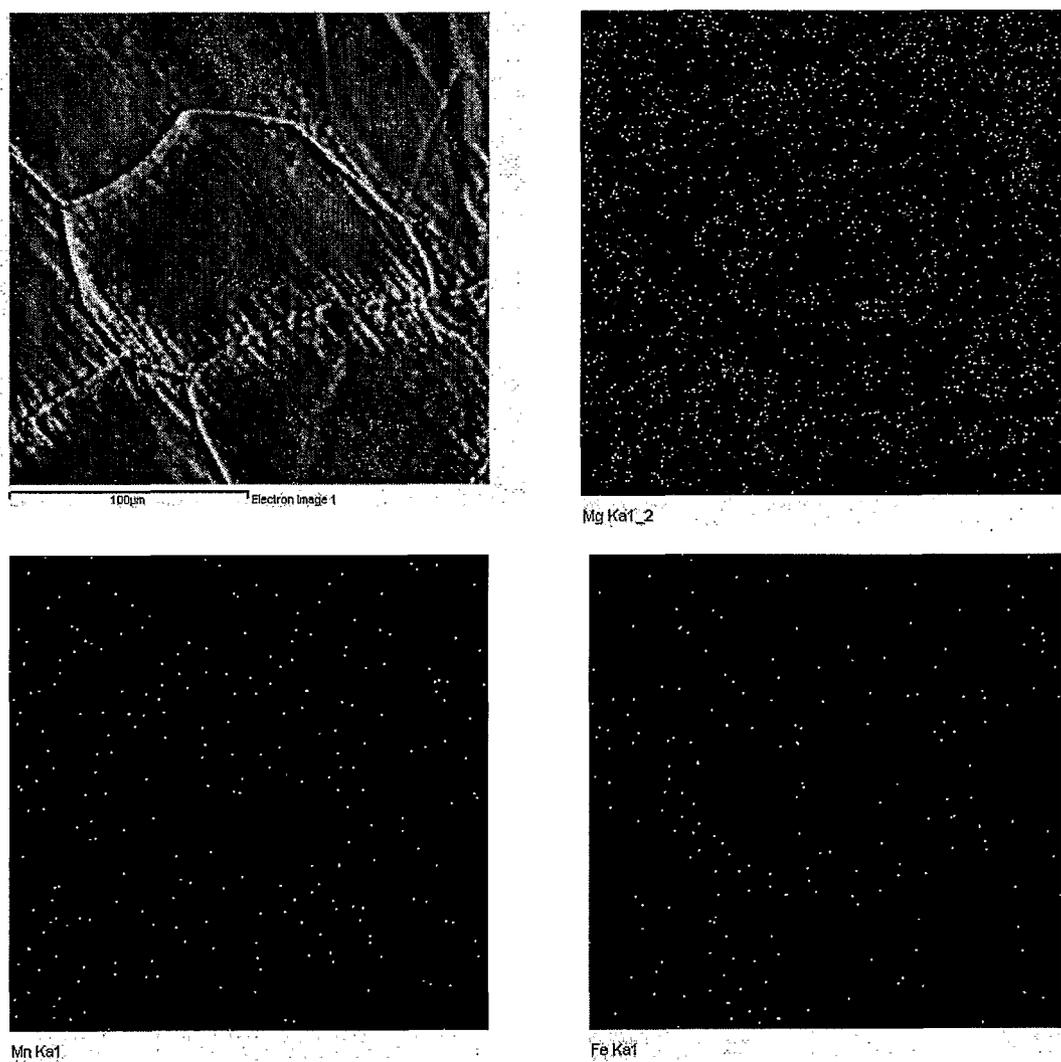
شکل های ۴-۲۱ و ۴-۲۲ تصاویر توزیع عناصر را در نمونه های مورد بحث در بالا نشان می دهند. با مقایسه این شکل ها دیده می شود که با افزایش دمای قالب و کاهش دمای بارریزی توزیع عنصر منگنز و آهن بهتر شده و در نتیجه ساختار مطلوب تری ایجاد می شود. به نظر می رسد علت این امر

ارتباط مستقیمی با کاهش منطقه ستونی داشته که با افزایش دمای قالب و رسیدن به ساختار هم محور حاصل می شود.



شکل ۴-۲۱: تصویر توزیع عنصری از نمونه با دمای قالب ۲۵ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۵۰

درجه سانتیگراد

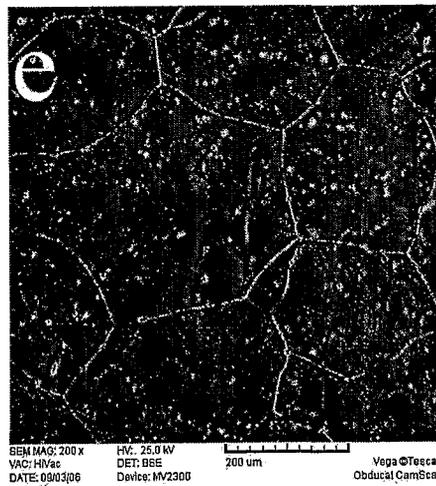
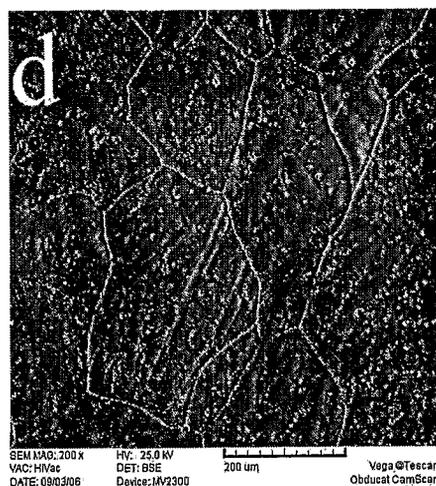
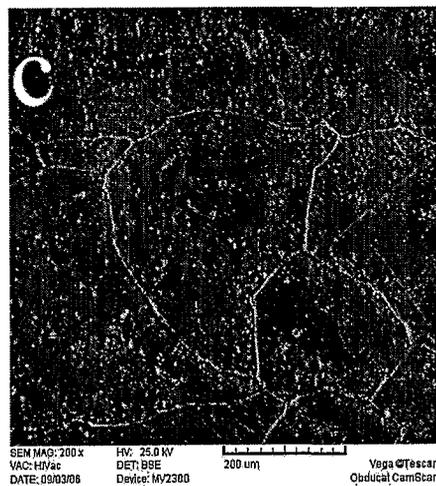
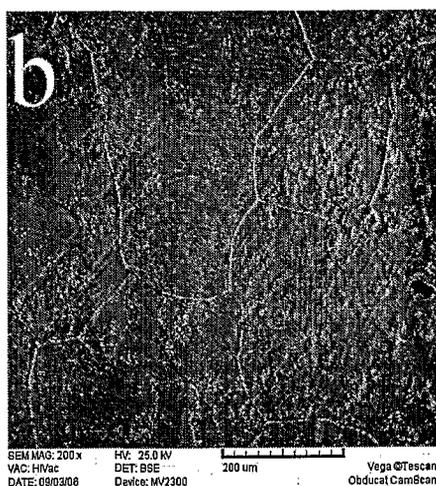
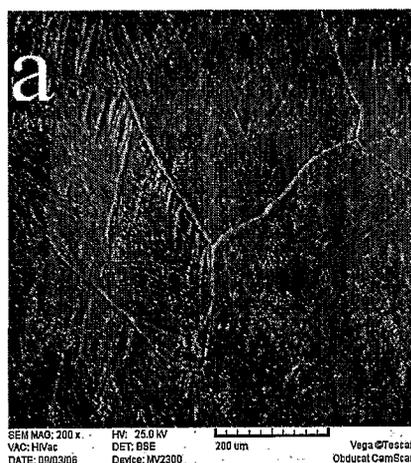


شکل ۴-۲۲: تصویر توزیع عنصری از نمونه با دمای قالب ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای بارریزی ۷۱۰

درجه سانتیگراد

#### ۴-۵-۲) تاثیر آلومینیم

شکل ۴-۲۳ مربوط به ریز ساختارهای نمونه های حاوی آلومینیم است. اثر ریزدانه کنندگی آلومینیم بر ساختار کاملاً مشهود است. که این امر با واکنش آلومینیم و کربن و تشکیل  $Al_4C_3$  ایجاد شده است.



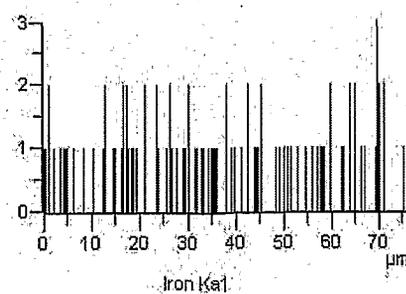
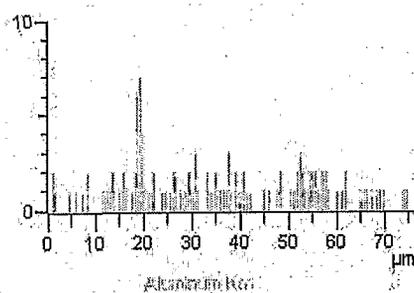
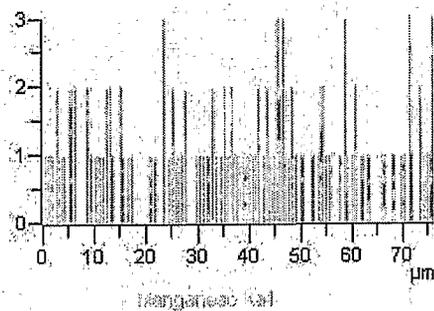
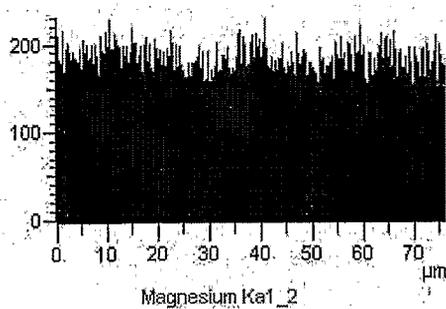
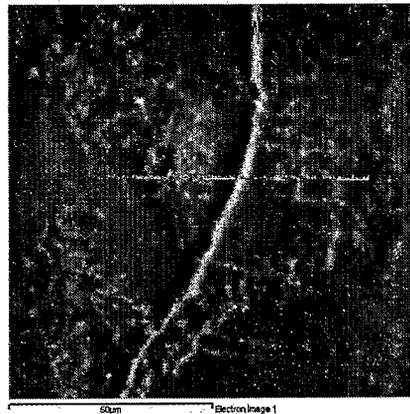
شکل ۴-۲۳: تصاویر ریزساختاری مربوط به نمونه های محتوی مقادیر مختلف آلومینیم:

(a) مرجع، (b) ۱۵ درصد آلومینیم (c) ۳۰ درصد آلومینیم (d) ۴۵ درصد آلومینیم

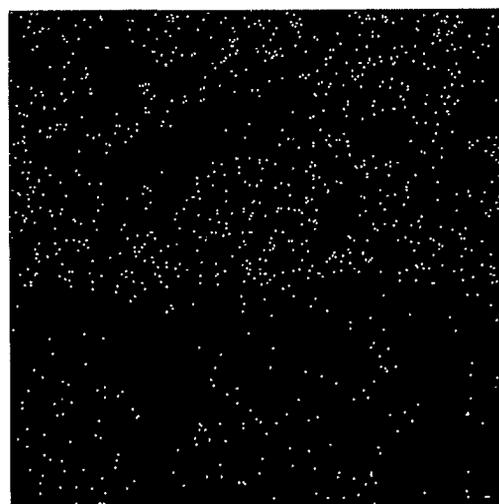
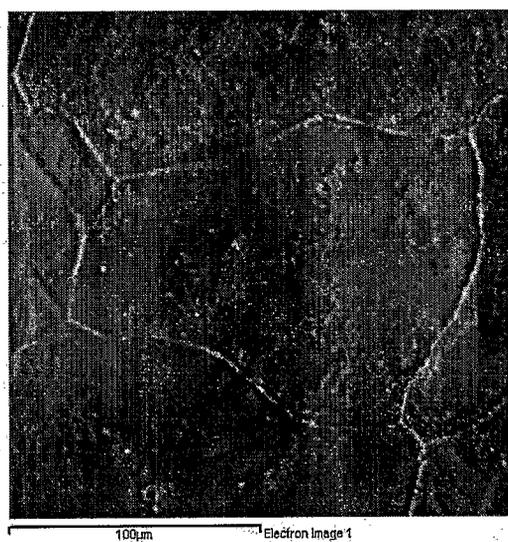
(e) ۶۰ درصد آلومینیم

جدول ۴-۸: آنالیز نقطه ای از هاله های سفید نمونه حاوی آلومینیم

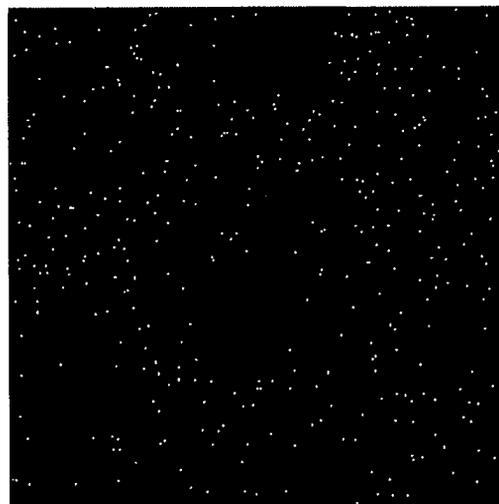
عنصر	درصد وزنی
Mg	78.55
Al	9.53
Mn	10.79
Fe	1.12



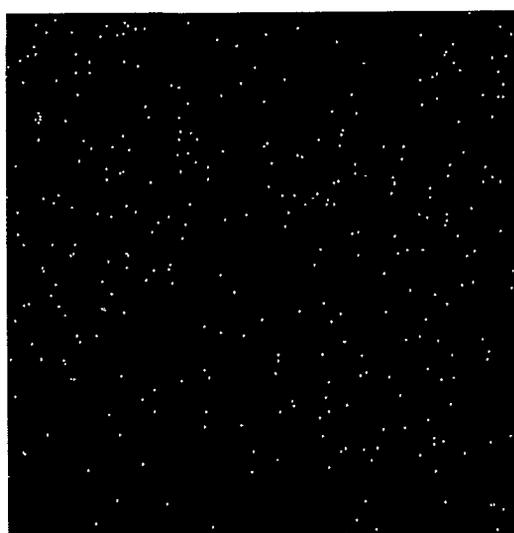
شکل ۴-۲۴: تصویر آنالیز خطی از نمونه حاوی آلومینیم



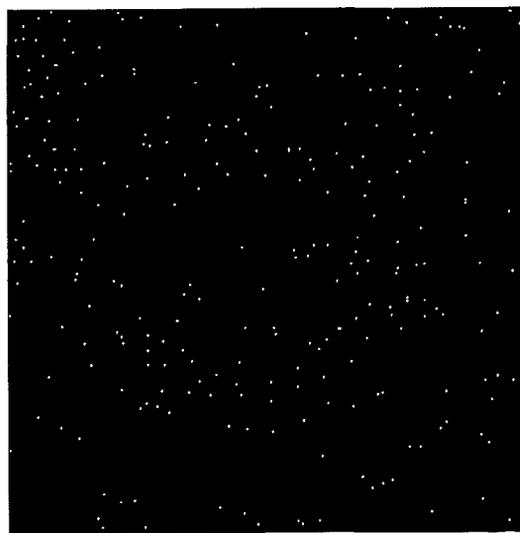
Mg (Kα1\_2)



Mn (Kα1)



Al (Kα1)

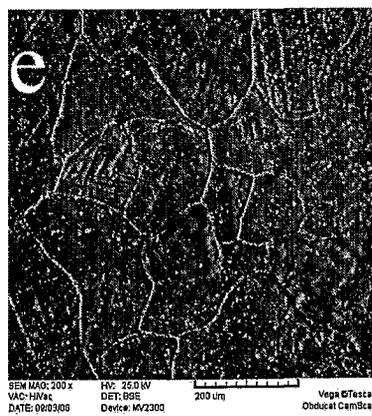
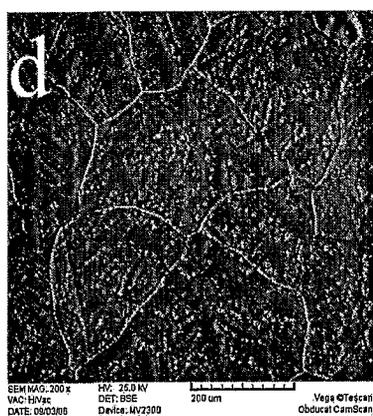
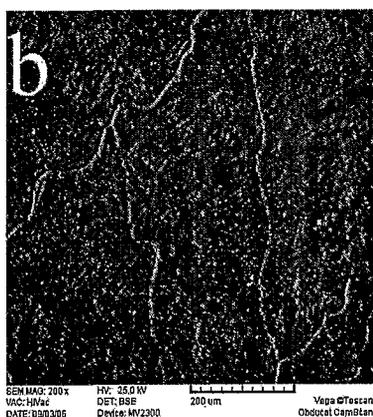
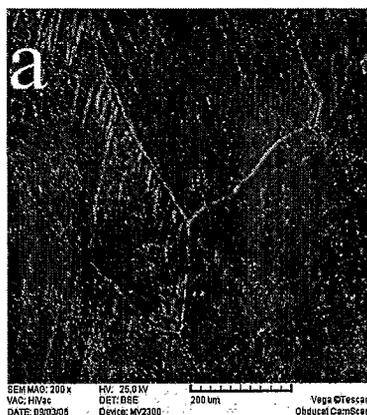


Fe (Kα1)

شکل ۴-۲۵: تصویر توزیع عنصری از نمونه حاوی آلومینیم

## ۳-۵-۴) تاثیر همزمان آلومینیم و کلسیم

شکل ۴-۲۶ تصاویر ریز ساختاری مربوط به نمونه مرجع و نمونه های حاوی کلسیم آلومینیم است.



شکل ۴-۲۶: تصاویر ریز ساختاری مربوط به نمونه های محتوی مقادیر مختلف کلسیم:

(a) مرجع, (b) ۰/۰۱۵ درصد کلسیم (c) ۰/۰۳۰ درصد کلسیم (d) ۰/۰۴۵ درصد کلسیم

(e) ۰/۰۶۰ درصد کلسیم

مشاهده می شود که ساختار ریز دانه تر و یکنواخت تر شده است. این امر ممکن است به علت آن باشد که کلسیم تشکیل ترکیبات اینترمتالیک هایی می دهد که نقش کندکنندگی در مهاجرت مرز دانه ها را داشته و ایجاد یک ساختار هم محور و ریز دانه را موجب میگردند. مطالعات لی<sup>۱</sup> و تانگ<sup>۲</sup> نشان میدهد که کلسیم با ایجاد فازهای  $Al_2Ca$ ،  $Mg_2Ca$  و  $(Mg,Al)_2Ca$  و قرار گرفتن این فازها بر روی مرزدانه از رشد دانه جلوگیری کرده و تحرک مرزدانه را کاهش میدهد [۲۹].

همچنین آلومینیم نیز تاحدی موجب ریز شدن ساختار می شود. توزیع مناسب دانه ها و ریز دانگی موجب پخش یکنواخت عناصر آلیاژی شده که سبب خوردگی یکنواخت تر آند و بالاتر رفتن راندمان و افزایش پتانسیل می شود.

آنالیز نقطه ای گرفته شده از هاله های سفید رنگ در جدول ۴-۹ مشاهده می شود.

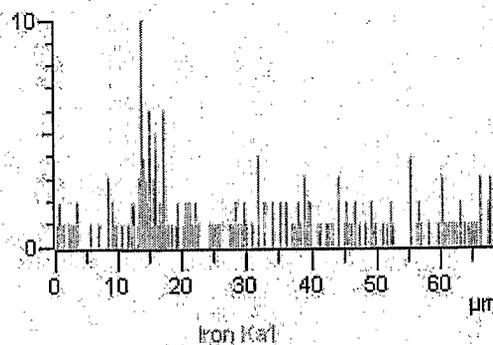
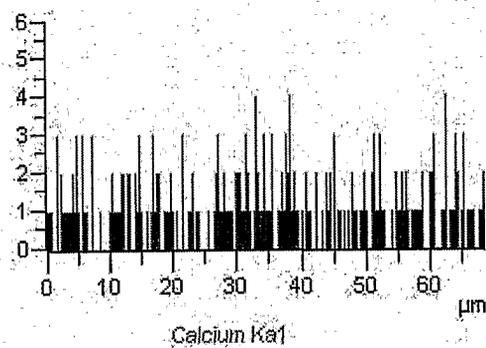
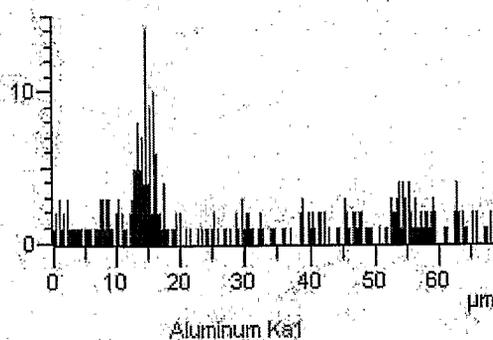
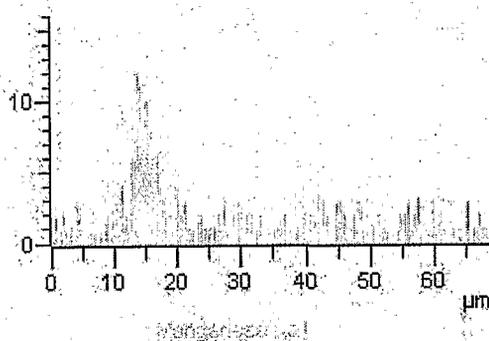
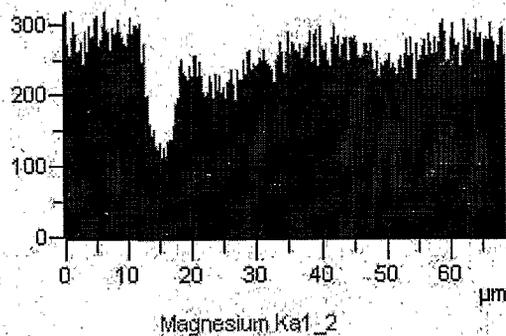
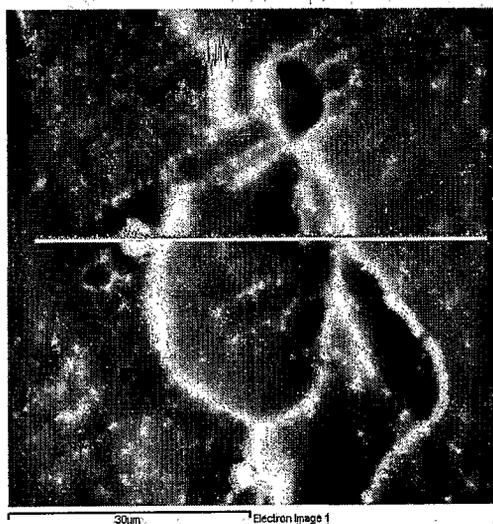
جدول ۴-۹: آنالیز نقطه ای از هاله های سفید نمونه حاوی عنصر کلسیم

عنصر	درصد وزنی
Mg	85.69
Al	6.98
Ca	0.54
Mn	5.85
Fe	0.93

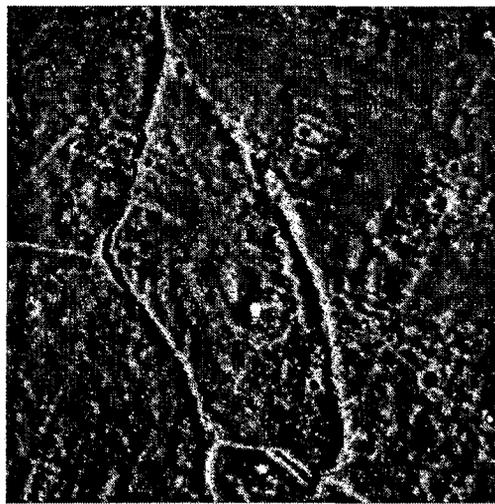
آنالیز خطی و تصویر توزیع عنصری در شکل های ۴-۲۷ و ۴-۲۸ آورده شده اند.

<sup>1</sup> Li

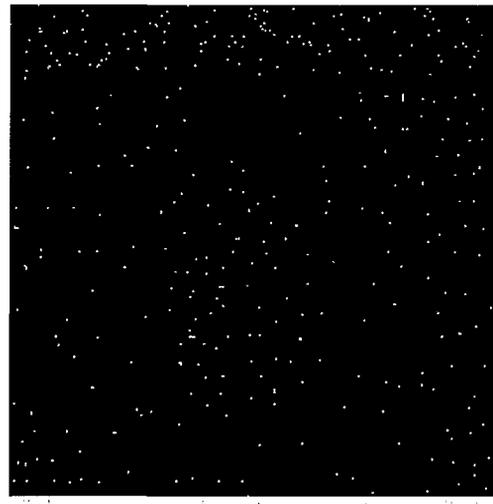
<sup>2</sup> Tang



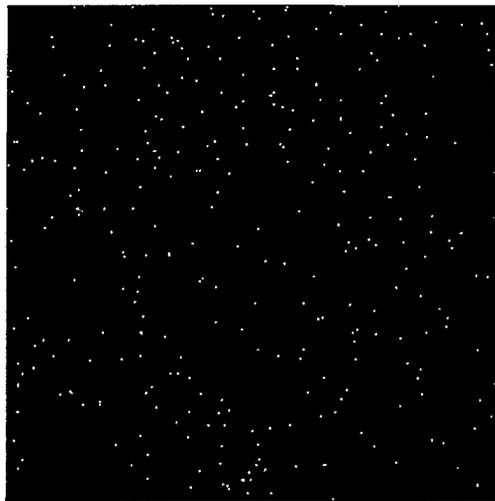
شکل ۴-۲۷: آنالیز خطی از نمونه حاوی کلسیم



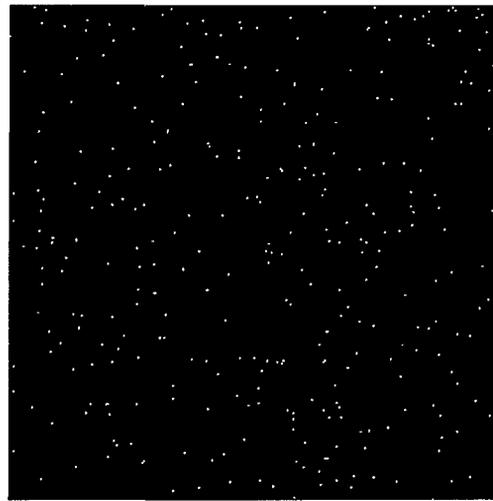
90µm Electron Image 1



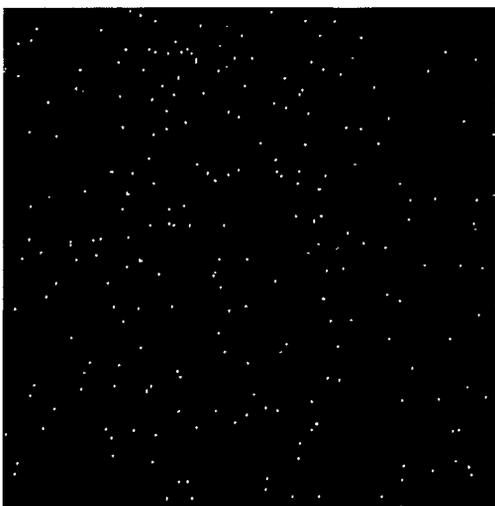
Mg Ka1\_2



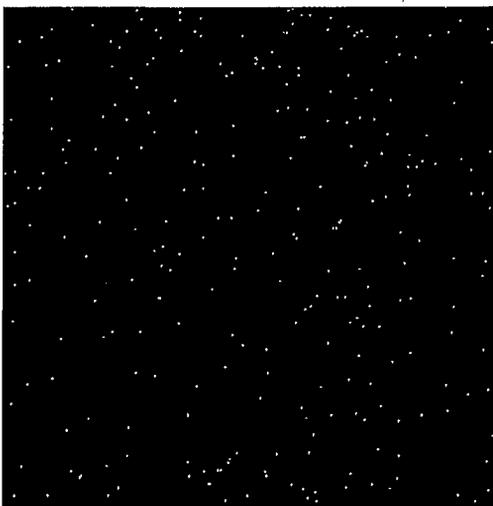
Mn Ka1



Al Ka1



Fe Ka1

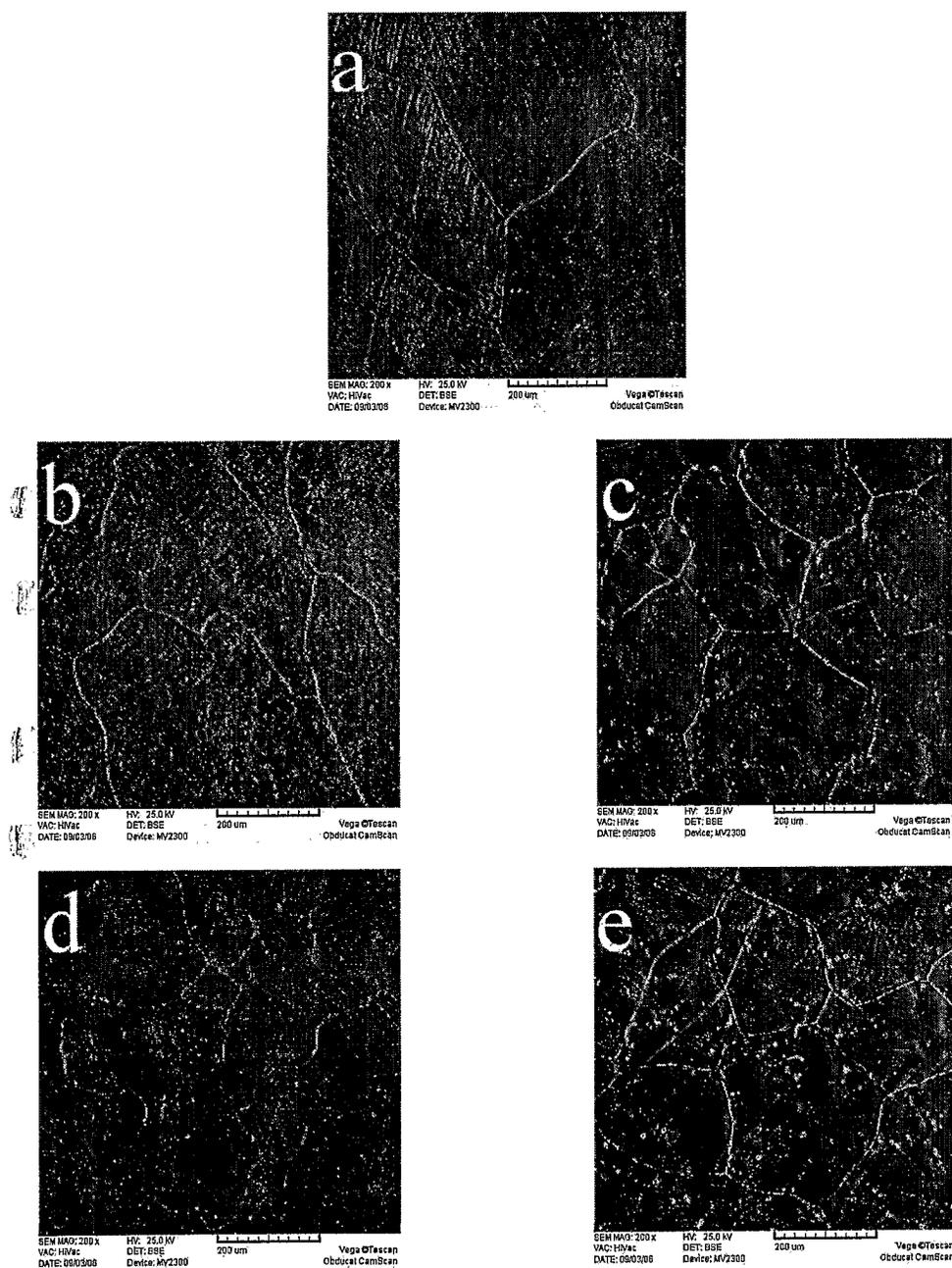


Ca Ka1

شکل ۴-۲۸: تصویر توزیع عنصری از نمونه حاوی کلسیم

## ۴-۵-۴) تاثیر همزمان آلومینیم و تیتانیم

در شکل ۴-۲۹ تصاویر ریزساختاری مربوط به نمونه های محتوی تیتانیم دیده می شود.

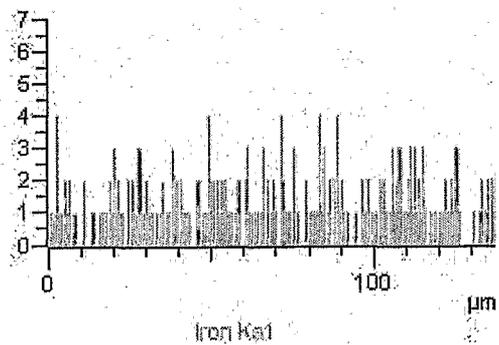
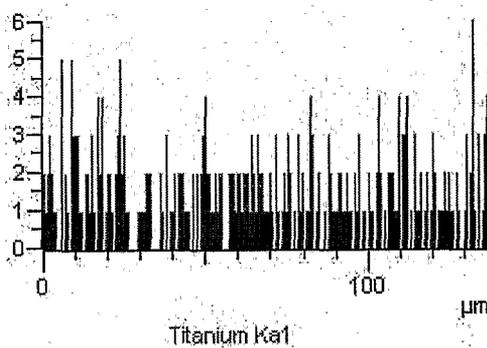
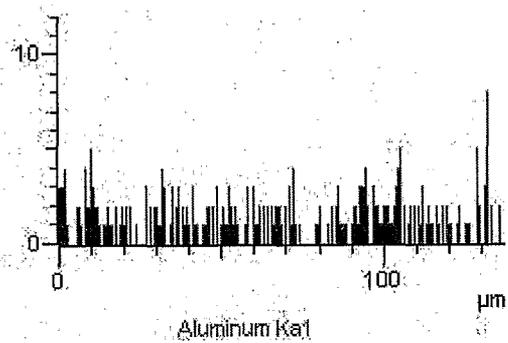
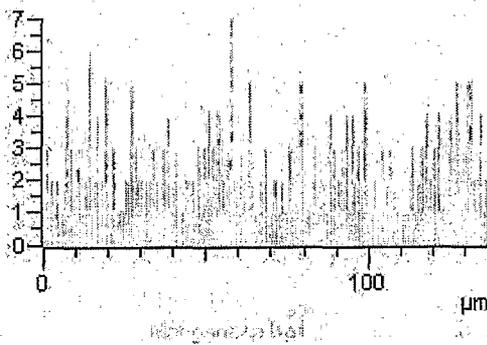
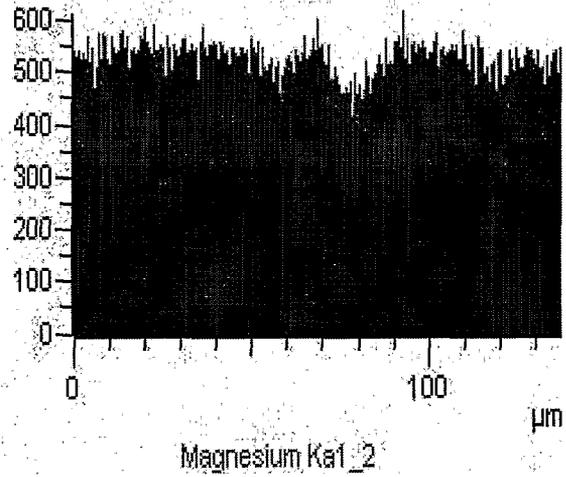


شکل ۴-۲۹: تصاویر ریزساختاری مربوط به نمونه های محتوی مقادیر مختلف تیتانیم:

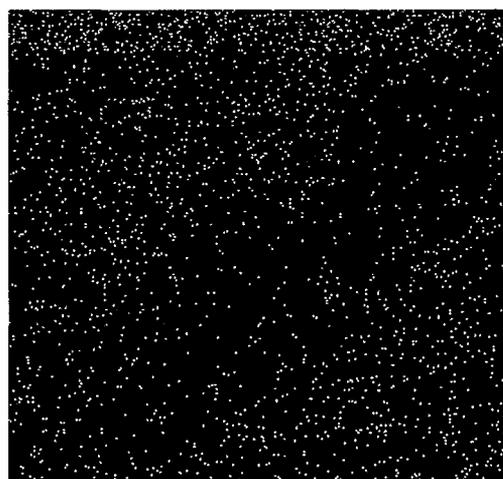
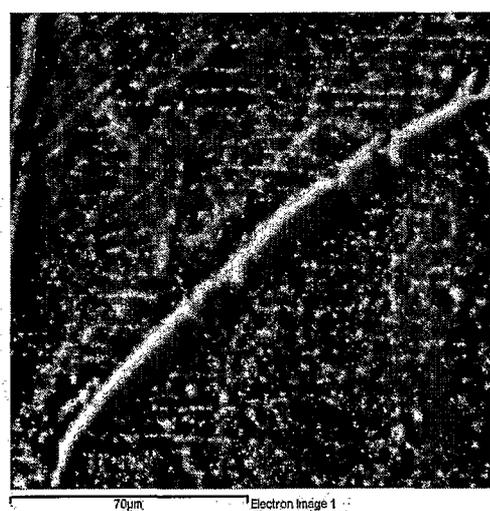
(a) مرجع، (b) ۰/۱۵ درصد تیتانیم (c) ۰/۳۰ درصد تیتانیم (d) ۰/۴۵ درصد تیتانیم

(e) ۰/۶۰ درصد تیتانیم

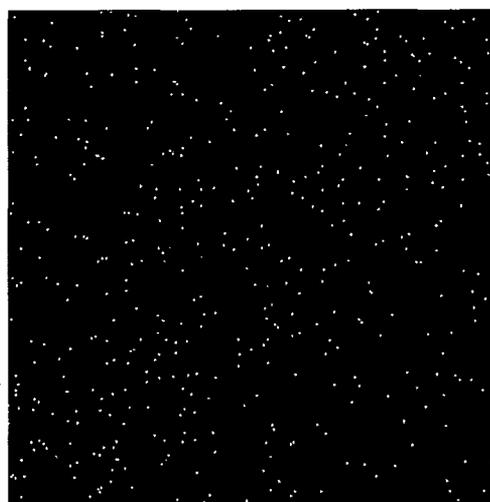
آنالیز نقطه ای از هاله های سفید در جدول ۴-۱۰ آورده شده است. مشاهده می شود. شکل های ۴-۳۰ و ۴-۳۱ تصاویر پخش عنصری و آنالیز خطی این نمونه را نشان می دهد.



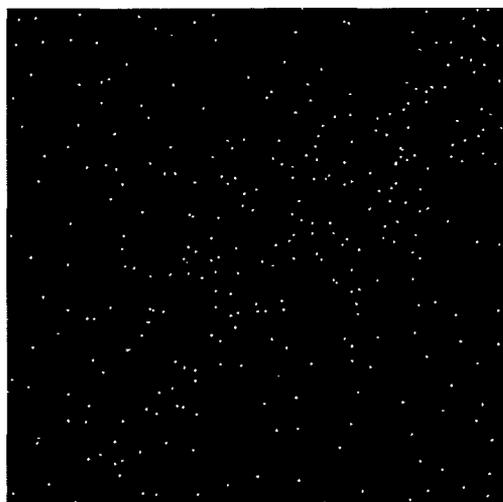
شکل ۴-۳۰: آنالیز خطی از نمونه حاوی تیتانیم



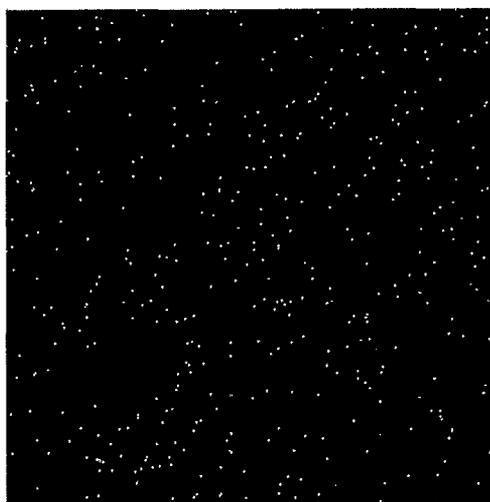
Mg Ka1\_2



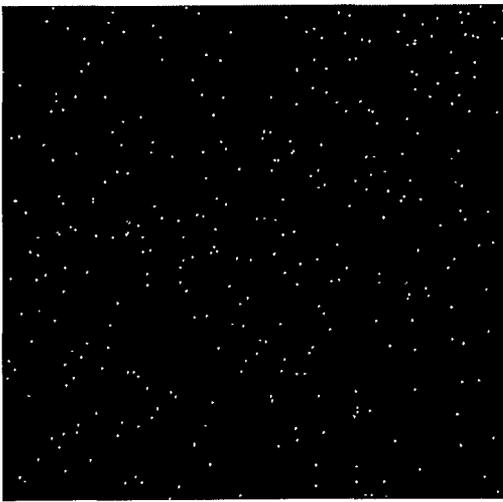
Mn Ka1



Al Ka1



Ti Ka1



Fe Ka1

شکل ۴-۳۱: تصویر توزیع عنصری از نمونه حاوی تیتانیوم

جدول ۴-۱۰: آنالیز نقطه ای از هاله های سفید نمونه حاوی عنصر تیتانیم

عنصر	درصد وزنی
Mg	87.15
Al	3.43
Mn	4.65
Ti	4.22
Fe	0.53

تیتانیم با منیزیم ترکیب نمی شود، همچنین مشاهده می شود که با افزودن تیتانیم تغییر خاصی در اندازه دانه ایجاد نشده است، بنابراین می توان افزایش راندمان آند را مرتبت با نقش پسیو کننده تیتانیم دانست که از خوردگی غیر یکنواخت منیزیم جلوگیری می کند [۴۶ و ۴۷].

## نتیجه گیری نهایی

در پایان می توان نتایج حاصل از این تحقیق را به صورت زیر خلاصه کرد:

- ۱- دمای پیشگرم قالب و دمای بارریزی به طور قابل توجهی بر راندمان و نحوه عملکرد آند منیزیمی پتانسیل بالا اثر گذار هستند، به طوریکه در نامناسب ترین حالت مورد آزمایش، راندمان ۲۰ درصد و در بهترین حالت، راندمان ۴۶ درصد است.
- ۲- افزایش دمای قالب تا دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد و کاهش دمای بارریزی تا دمای ۷۱۰ درجه سانتیگراد موجب تغییر ساختار از حالت ستونی به هم محور می شود و خوردگی آند به صورت یکنواخت تری صورت می پذیرد. راندمان آند منیزیمی پتانسیل بالا در همین شرایط به ۴۶ درصد می رسد.
- ۳- افزودن آلومینیم به میزان ۰/۱۵ تا ۰/۶۰ درصد، تغییر چندانی در راندمان آند ایجاد نمیکند ولی ساختار آند ریزدانه تر میشود. همچنین با افزودن آلومینیم تغییرات پتانسیل با گذشت زمان افزایش می یابد.
- ۴- افزودن ۰/۰۴۵ درصد کلسیم و ۰/۰۴۵ درصد آلومینیم، به علت ریزدانه کردن و ایجاد ساختار یکنواخت، منجر به مصرف یکنواخت آند شده و افزایش راندمان آند منیزیمی Mg-Mn را تا ۵۸ درصد به همراه دارد. همچنین کلسیم تغییرات پتانسیل نسبت به زمان را کاهش می دهد.
- ۵- اضافه نمودن ۰/۳۰ درصد تیتانیم همراه با ۰/۳۰ درصد آلومینیم راندمان آند منیزیمی پتانسیل بالا را تا ۶۲ درصد افزایش می دهد. افزودن بیش از حد بهینه تیتانیم به آند منجر به کاهش ظرفیت جریان و راندمان آند می گردد و این امر تاثیر نامطلوبی بر خواص الکتروشیمیایی آند دارد.

۶- با توجه به جدایش منگنز در مرز دانه ها و مناطق بین دندریتی و همچنین شروع حملات خوردگی از این مناطق، می توان نتیجه گرفت که هنگامی که این غیر یکنواختی توسط ریزدانه و هم محور شدن آلیاژ به کمترین مقدار برسد، خواص آند نیز بهبود می یابد.

پیشنهادها

- ۱- بررسی اثر پارامترهای ریختگی و آلیاژسازی بر آندهای منیزیمی استاندارد
- ۲- مطالعه اثر توأم عناصر کلسیم و تیتانیوم بر روی خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده منیزیمی
- ۳- بررسی تاثیر عملیات حرارتی در افزایش راندمان آندهای فداشونده منیزیمی

	مراجع	
--	-------	--

	مراجع	
--	-------	--

1. R. Trethewey, J. Chamberlain, "Corrosion for Science and Engineering", Longman, London, 1988, pp.375-380.
2. P. R. Roberge, "Hand Book of Corrosion Engineering", Mc Graw-Hill, New York, 2000, pp.1-12.
3. "Cathodic protection, British standard BS 7361", British Standards Institution, 1998, pp.88.
4. H. Morgan, "Cathodic Protection", 6<sup>th</sup> ed., NACE, Houston, 1987, pp.113-144.
5. "ASM Hand Book" , American Society for Metals, 1992, Vol.15, Ninth edition, pp.465-477.
6. A. B. Samuel, "Corrosion Control", Anti-Corrosion, New York, 1993, pp.249-256.
7. "ASM Handbook", American Society for Metals, 1992, Vol. 13, Ninth edition, pp.427.
8. M. A. Talavera, S. Valdez, "EIS testing of new aluminum sacrificial anodes", Journal of Applied Electrochemistry, 2002, Vol.32, pp.897-903.
9. J. C. Norris, J. D. Scantlebury, "Quantitative analysis of indium and iron at the surface of a commercial Al-Zn-In sacrificial anode", Surface and Interface Analysis, 2000, Vol. 30, pp.170-175.
10. J. Perkins, R. A. Bornholdt, "The corrosion product morphology found on sacrificial zinc anodes", Corrosion Science, 1977, Vol. 17, pp.377-384
11. E. G. Haney, "Zinc sacrificial anode behavior at elevated temperatures", Material Performance, 1986. pp.31-34.
12. J. G. Kim, J. Joo, "Development of high-driving potential and high-efficiency Mg-based sacrificial anode for cathodic protection", Journal of Materials Science Letters, 2000, Vol. 19, pp.477-479.
13. J. Genesca, L. Betancourt, "Electrochemical behavior of a magnesium galvanic anode under ASTM test method G 97-89 conditions", Corrosion Science, 1996, Vol. 52, No. 7, pp.502-508.
14. A.W. Peabody, "Control of Pipeline Corrosion", Second edition, NACE, 2001, pp.181.
15. H. A. Robinson, P. F. George, "Effect of alloying and impurities in magnesium alloy cast anodes", Corrosion, 1954, Vol. 10, pp. 182-188.

16. L. L. Shreir, "Corrosion of magnesium alloys", Corrosion Control, New York, 1978, Vol. 2, pp.11:18-11:33.
- 17- احمد کیوانی، "بررسی تاثیر پارامترهای ریخته گری بر خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده Al-Zn-In"، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران، پایان نامه دوره کارشناسی ارشد، 1383.
18. B. Campillo, "An improvement of the anodic efficiency of commercial Mg anodes", The NACE International Annual Conference and Exposition, New York, 1996, Paper No. 201.
19. "Material and Equipment Standard for Cathodic Protection", IPS-M-TP-750, pp.25-103.
20. A. Steverson, "Mg casting alloys for the aeroapaces challenge", JOM, 1987, May, pp.16-19.
21. P. R. Beeley, "Foundry Technology", Butter Worth, London, 1972, pp. 52.
22. A. Kaye, "Die Casting of Metals", BMM, 1982, pp.68-72.
23. E. F. Emley, "Principale of Magnesium Technology", Pergamon Press, 1966.
- 24- جلال حجازی، "ریخته گری فلزات غیر آهنی"، جامعه ریخته گران ایران، 1360.
25. R. M. Brick, A. W. Pense, R. B. Gorden, "Structure and Properties of Engineering Materials", 4<sup>th</sup> ed., Mc Graw-Hill, New York, 1977, pp. 87.
- 26- فرهاد بحرینیان، "بررسی تئوری سرعت بحرانی در آلیاژهای منیزیمی ZK51A"، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، پایان نامه دوره کارشناسی ارشد، 1375.
27. I. P. Moreno, et. al., "Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloy", Scripta Materialia, 2003, Vol. 48, pp.1029-1034.
28. F.A. Anyanwu, et al, "Effect of substituting cerium-rich mischumetal with lanthanum on high temperature properties of die-cast Mg-Zn-Al-Ca-Re alloy", Materials Science and Engineering A, 2004, Vol. 380, pp.93-99.
29. P.Li, B.Tang, E.G. Kandalova, "Microstructure and properties of AZ91D alloy with Ca additions ", Materials Letters, March 2005, Vol. 59, Issue 6, pp.671-675.

30. B. S. You, W. W. Park, I. S. Chung, "The effect of calcium additions on the oxidation behavior in magnesium alloys", *Scripta Materialia*, May 2000, Vol. 42, Issue 11, pp.1089-1094.
31. I. J. Polmear, "Light Alloys Metallurgy of Light Metals", London, New York, 1989, pp. 121.
32. A. W. Brace , F. A. Aleen, "Technology Magnesium Casting", London Chapman & Hall Ltd, 1975, pp. 54.
33. C. S. Atiravci, J. E. Gruzleski, F. C. Dimayuga, "Effect of strontium on the shrinkage microprospity in Mg sand casting", *AFS Transaction*, 1992, , pp.353-362.
34. " Specilality Handbook for Magnesium", ASM, New York, 1996, pp.55-65.
35. "ASM Handbook", American Society for Metals, 1992, Vol. 13, Ninth edition, pp. 798-810.
36. K. Strauss, "Applied science in the casting of metals", Pergamon Press, 1970, pp 153.
37. E. Yano, et al., "Grain refining mechanism of cast magnesium alloy AZ91 by super heat treatment", *Journal of Japan Institute of Light Metal*, 2001, Vol. 51, pp.594-598.
38. C. S. Atiravci, J. E. Gruzleski, F. C. Dimayuga, "Effect of strontium on the shrinkage microprospity in Mg sand casting", *AFS Transaction*, 1992, pp.353-362.
39. N. Nishno, H. Kawahara, "Grain refining of magnesium casting alloys by boron addition", *Int. Cong. Of Magnesium Alloys and Their Application*, 2000, pp.59-64..
40. E.Yano, et al., "Effect of pure carbon powder on grain refinig of cast magnesium alloy AZ91", *Journal of Japan Institute of Light Metal*, 2001, Vol. 51, pp.599-603.
41. U. Galovsky, M. Kalhlein, "Remelting and cleaning of magnesium scrap", *Int. Cong. of Magnesium Alloys and Their Application*, 2000, pp.746-751.
42. H. S. Tathger, T. A. Engh, "Impurities in magnesium and magnesium based alloys and their removed", *Int. Cong. of Magnesium Alloys and Their Application*, 2001, pp.767-782.
43. "Standard test method for laboratory of magnesium sacrificial anode test specimens for underground application. ASTM G 97-89", ASTM, Philadelphia, 1997, pp.1-4.
44. V. Voort,"Metallography Principles and Practice", McGraw-Hill, New York, 1984, pp.659.

45. A. F. Mark, B. R. Davis, "Mould coatings of magnesium permanent mould casting", AFS transaction, 2003, pp.1029-1039.
46. D. Kyoi , T. Sato, E. Ronnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noreus, T. Sakai, "A new ternary magnesium–titanium hydride  $Mg_7TiH_x$  with hydrogen desorption properties better than both binary magnesium and titanium hydrides", Journal of Alloys and Compounds, 2004, Vol. 372, Issues 1-2, pp.213-217.
47. G. Garces, P. Perez, P. Adeva, "Thermal stability of metastable Mg–30% Ti–2% Al–0.9% Mn (wt.%) alloy synthesised by PVD", Journal of Alloys and Compounds, 2005, Vol. 387, Issues 1-2, pp.115-120.

## **Abstract**

In this investigation the effects of alloying elements (aluminium, calcium and titanium), mold temperature and casting temperature have been studied on the electrochemical properties of high potential magnesium anodes (Mg-0.5%Mn). Alloying elements of these anodes was achieved by changing the concentration of base alloy. Experimental procedures were carried out such as the efficiency test based on ASTM G97-89 standard methods, potential and current time measurements and the polarization tests. Microstructure of anodes was evaluated by optical and electronic microscopes.

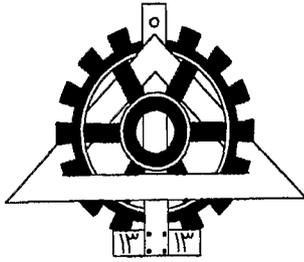
The mold temperatures were selected at 25, 100, 175, 250 and 325 degrees centigrade and the casting temperature was 750 degrees centigrade. The results showed that the anodic efficiency of the high potential magnesium anodes were determined as a function of temperature of mold temperature. The optimum condition of anodes properties was obtained where mold temperature was equal to 250 degrees centigrade.

The above alloy was casted at 710, 750, 790 and 830 degrees centigrade and the mold temperature was 250 degrees centigrade. It was found that the optimum casting temperature was 710 degrees centigrade.

During the investigation of alloying elements effects, casting temperature and mold temperature were selected 710 degrees centigrade and 250 degrees centigrade, respectively. Addition of 0.15% to 0.60%aluminium did not show any significant influence in the efficiency of high potential magnesium anodes.

The results also showed that the presence of 0.045% calcium can provide the best performance for these anodes and the efficiency of anodes was increased to 58%.

In order to, study the effects of titanium, this element was added to Mg-0.5%Mn alloy in form of master alloy (Al-70%Ti). According to the obtained results, addition of 0.30% titanium indicates a remarkable increase in the efficiency of high potential magnesium anodes up to 62%.



**University of Tehran**

**University College of Engineering**

**School of Metallurgy and Materials Engineering**

# **Investigation of Influence of Alloying Elements and Casting Parameters on the Efficiency of Magnesium Anodes**

**By:**

**Ebrahim Fadaei**

**Under Supervision of:**

**Dr. Masoud Emamy**

**Dr. Changiz Dehghanian**

**A Thesis Submitted to the Graduate Studies Office in Partial Fulfillment of the  
Requirement for the Degree of M. Sc. in Metallurgy and Materials Engineering**

**September 2006**

۱۳۸۶