



## پژوهش‌نامه ریخته‌گری

### مقاله پژوهشی:

### بررسی مشخصات فیلم اکسیدی در مذاب آلومینیم-روی به روش اکسید/فلز/اکسید

نادر طاهری باغ<sup>۱</sup>، مهدی دیوانداری<sup>۲\*</sup>، محمد شاهمیری<sup>۲</sup>، مهدی اکبری فر<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، ۲- دانشیار، ۳- دانشجوی دکتری،

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

\* نویسنده مکاتبه کننده: تلفن: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۵۴۰، تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶، E-mail: divandari@iust.ac.ir

#### چکیده:

روش ساندویچ اکسید/فلز/اکسید یکی از روش‌های بررسی اکسیداسیون دینامیک مذاب به شمار می‌رود. برای تهیه نمونه‌های ساندویچ اکسید/فلز/اکسید حباب‌های هوا با فشار ۰/۸ اتمسفر به درون مذاب دمیده شدند و محل برخورد آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مشخصات فیلم‌های اکسیدی، شامل مورفولوژی و ضخامت، تحت تاثیر مقادیر مختلف عنصر روی (سه، پنج و هفت درصد وزنی) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی انرژی اشعه ایکس (EDS) بررسی شد. مورفولوژی فیلم‌های اکسیدی تشکیل شده در آلیاژها تفاوت چندانی نداشت اما با افزودن عنصر روی، ترک‌های بیشتر و مناطق تمرکز روی فیلم اکسیدی یافت شدند. محدوده ضخامت فیلم اکسیدی برای آلیاژهای آلومینیم-روی از ۹۵ نانومتر تا ۱۰۷۰ نانومتر تخمین زده شد. با افزودن عنصر روی به مذاب آلومینیم تا مقدار سه درصد، ضخامت فیلم اکسیدی افزایش یافته و با افزودن بیش از سه درصد، ضخامت فیلم نسبت به مقدار سه درصد وزنی کاهش یافت. کاهش ضخامت فیلم‌های اکسیدی در مقادیر بیش از سه درصد وزنی عنصر روی، احتمالاً نشان‌دهنده افزایش مقاومت به اکسیداسیون در آلیاژهای آلومینیم-روی است.

دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۲۴

پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۱۴

#### واژه‌های کلیدی:

آلیاژ آلومینیم-روی، اکسیداسیون دینامیک، مورفولوژی، ضخامت، فیلم اکسیدی.

#### ارجاع به این مقاله:

نادر طاهری باغ، مهدی دیوانداری، محمد شاهمیری، مهدی اکبری فر، بررسی مشخصات فیلم اکسیدی در مذاب آلومینیم-روی به روش اکسید/فلز/اکسید، پژوهش‌نامه ریخته‌گری، پاییز ۱۳۹۸، جلد ۳، شماره ۳، صفحات ۱۳۱-۱۴۰.

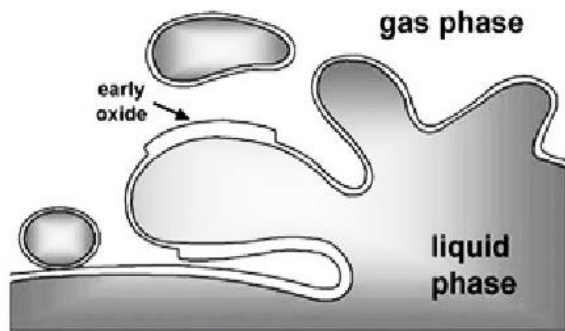
شناسه دیجیتال: (DOI): 10.22034/frj.2019.167578.1070

#### ۱- مقدمه

وقتی آلومینیم مذاب در معرض اتمسفر شامل اکسیژن قرار می‌گیرد، ابتدا یک لایه اکسید آمورف (آلومینا گاما) روی آن تشکیل می‌شود. سپس، ذرات کریستالی آلومینای گاما در فصل مشترک اکسید آمورف/فلز جوانه زده و رشد می‌کنند. پس از گذراندن دوره نهفتگی<sup>۱</sup>، آلومینای گاما به آلومینای آلفا تغییر حالت می‌دهد. آلومینای آلفا حجم کوچک‌تری نسبت به آلومینای گاما دارد؛ در نتیجه به دلیل ترک‌های ایجاد شده بر فیلم اکسیدی نرخ اکسیداسیون افزایش می‌یابد. فیلم اکسیدی آلومینای گاما نسبت به آلومینای آلفا محافظ‌تر است [۱، ۵، ۶]. اکسیداسیون مذاب به دو دسته استاتیک و دینامیک تقسیم می‌شود. وایتمن و فری [۷] با بررسی دمش حباب‌های

آلیاژهای آلومینیم تمایل زیادی به واکنش با اکسیژن دارند؛ از این رو در حالت مذاب به سرعت اکسید می‌شوند [۱، ۲]. فرآیند اکسیداسیون آلیاژهای آلومینیم تحت تاثیر متغیرهای مختلف از جمله دما، عناصر آلیاژی، میزان رطوبت و روش‌های آزمایش است. تمام این متغیرها بر رفتار و رشد لایه‌های اکسیدی تاثیر می‌گذارند [۳]. بنابر مطالعات تیل و همکاران [۴] روی تاثیر یک درصد از عناصر مختلف در رفتار اکسیداسیون مذاب آلومینیم در دماهای ۷۰۰ °C و ۸۰۰ °C نشان می‌دهد که عنصر روی در دمای ۷۰۰ °C هیچ‌گونه تاثیری بر نرخ اکسیداسیون آلومینیم نداشته اما در دمای ۸۰۰ °C نرخ اکسیداسیون آن را افزایش می‌دهد.

<sup>۱</sup> Incubation time



شکل ۱- سرعت بیشتر از سرعت بحرانی مذاب منجر به تلاطم و تشکیل اکسید دولایه و جدا شدن قطره‌های مذاب می‌شود [۱۲].

دیواندروی و کمبل، به منظور بررسی اکسیداسیون مذاب در حین فرآیند ریخته‌گری و مرحلهٔ بارریزی، روشی را به کمک تولید حباب‌های مصنوعی درون مذاب ابداع کرده‌اند. در این روش، ورود حباب‌ها به درون مذاب منجر به تشکیل نمونه‌های اکسید/فلز/اکسید می‌شود. با بررسی این نمونه‌ها اطلاعاتی از قبیل مورفولوژی، ضخامت، ترکیب شیمیایی و استحکام فیلم اکسیدی بدست خواهد آمد [۱۵،۱۰]. ضخامت فیلم اکسیدی که بصورت مورفولوژیکی بررسی می‌شود، معیاری از شدت اکسیداسیون آلیاژهای مذاب است. به عبارتی کاهش روند آن را می‌توان به افزایش مقاومت به اکسیداسیون فلز نسبت داد [۱۶]. حباب‌های وارد شده به درون مذاب بر نرخ سرد کردن مذاب تاثیر می‌گذارند به همین دلیل مذاب حبس شده در بین لایه‌های دوگانهٔ اکسیدی به صورت جوانه آشکار می‌شود [۱۵]. این جوانه‌های تازه رشد کرده را می‌توان با این روش ساندویچ اکسید/فلز/اکسید مورد بررسی قرار داد. استحکام پوستهٔ اکسید تشکیل شده در آلیاژهای مذاب مهم است. اکسیدهای با استحکام بالا، کمتر مستعد به ترک هستند. از این رو آن‌ها محافظ هستند [۱۷].

به هر حال، ساختار، مورفولوژی و کریستالی بودن لایه‌های اکسیدی تشکیل شده در نمونه‌های آلومینیم، نیازمند مطالعه و بررسی بیشتر است. در این تحقیق، اثر مقادیر مختلف روی در سیستم آلومینیم-روی بر مورفولوژی و ضخامت اکسید سطحی مذاب مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق بعد از محاسبهٔ سیستم راهگامی، مدل مورد نظر با استفاده از نرم‌افزار سالدورک طراحی شد. مدل طراحی شده به کمک نرم‌افزار پروکست شبیه‌سازی و نتایج حاصل، از جمله نحوهٔ پر شدن مذاب، نحوهٔ انجماد قطعه و سرعت ورود مذاب

کربن‌دی‌اکسید به درون مذاب آلومینیم، نشان دادند که اکسیداسیون در حالت دینامیک، ۶۰ برابر اکسیداسیون در حالت استاتیک است.

در حین بارریزی و انتقال مذاب، فیلم اکسید سطحی روی آلیاژ مذاب به واسطهٔ تلاطم دچار گسیختگی و پارگی می‌شود. در نتیجه، سطح مذاب جدید اکسید خواهد شد [۹،۸]. تشکیل پی‌درپی فیلم اکسیدی را که در شرایط تلاطمی اتفاق می‌افتد اکسیداسیون دینامیک می‌نامند. تا دهه‌های اخیر اکسیداسیون مذاب آلومینیم و آلیاژهای آن در شرایط استاتیک بررسی شده است. اما اخیراً با ارائهٔ نظریهٔ جان کمبل در سال ۱۹۹۰ میلادی در مورد اکسیداسیون دینامیک و عیب‌های ناشی از آن و تاثیر آن بر خواص ریخته‌گری آلیاژها سبک، توجه بیشتری توسط محققین روی این موضوع متمرکز شده است. دلیل نادیده گرفتن طولانی بررسی دقیق مشخصات فیلم‌های اکسیدی دولایه، احتمالاً نازک بودن آن‌ها است. بایستی توجه داشت که این فیلم‌های اکسیدی با روش‌های بازرسی غیرمخرب قابل مشاهده نیستند [۸].

به دلیل آشفتگی و تلاطم ایجاد شده، در مرحلهٔ بارریزی، لایه‌های اکسیدی که روی سطح مذاب شکل می‌گیرد، وارد مذاب شده و حبس می‌گردند. با ورود لایه‌های اکسیدی سطحی به درون مذاب، عیب فیلم اکسیدی دولایه<sup>۱</sup> ایجاد می‌شود و چون دمای مذاب آلومینیم به حدی بالا نیست که دو صفحه‌ی اکسیدی را بهم پیوند دهد، فیلم دولایه غالباً به عنوان ترک و حفره در محصولات ریخته‌گری عمل خواهند کرد. محققین مختلفی اظهار داشته‌اند، که هوای به دام افتاده بین دولایهٔ اکسیدی می‌تواند به عنوان مکان‌های مناسبی برای تخلخل‌های گازی و انقباضی عمل کند. به دام افتادن عیب فیلم دولایه در حین بارریزی قطعات، فرآیند پیوسته‌ای است که در حدود میلی ثانیه رخ می‌دهد [۱۱،۱۰،۷].

در شکل (۱)، طرح‌وارهٔ ایجاد فیلم اکسیدی دولایه و وارد شدن آن تحت تاثیر افزایش بیش از سرعت بحرانی به درون قالب نشان داده شده است [۱۲]. خواص مکانیکی آلیاژهای آلومینیم ریخته‌گری تحت تاثیر مقدار فیلم دولایه و شرایط سرد کردن قرارداد. فیلم دولایه به عنوان مضرترین عیب در قطعات آلومینیوم شناخته شده است. نکته جالب توجه آن است که زمانی که فیلم‌های دولایه تحت شرایط خاصی باز یا تخت شوند؛ بیشترین تاثیر را بر خواص مکانیکی خواهند داشت. رفع و کاهش اثر زیان‌بار فیلم اکسیدی حبس شده (فیلم دولایه) در قطعه، منجر به افزایش کیفیت محصول خواهد شد [۱۴،۱۳].

<sup>۱</sup> Bifilm Oxide

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مورفولوژی

بخشی از ساندویچ اکسید/فلز/اکسید تهیه شده در آلیاژ Zn 7% Al در شکل (۴) نشان داده شده است. نتایج حاصل از آشکارسازی الکترون برگشتی در قسمت (ب) حاکی از آن است که فازهای متفاوتی در ریزساختار وجود دارد. مورفولوژی فیلم اکسیدی به چندین نواحی شامل فلز به دام افتاده بین لایه‌های اکسیدی (A)، دولایه اکسیدی که در تماس کامل باهم قرار دارند (B)، ترک‌های درشتی که حین نمونه‌برداری ایجاد شده‌اند (C)، ترک‌هایی که به دلیل تنش‌های ناشی از انقباض در حین انجماد و تنش‌های مکانیکی ناشی از تلاطم مذاب ایجاد شده‌اند (D)، چین و چروک‌های ایجاد شده در اثر اختلاف ضریب انبساط حرارتی فلز و اکسید (E) و حفره‌های ایجاد شده در اثر کشیدن و مکش فیلم اکسیدی بر دندریتهای فاز زمینه در اثر تنش انقباضی ناشی از انجماد (F) اشاره کرد.

لازم به ذکر است که پدیده مکش در اثر نیروی انقباض فلز مذاب، که بین دولایه فیلم اکسید گرفتار شده است، بوجود می‌آید. نتیجه این پدیده ایجاد حفره‌های مشخص در سطح لایه فیلم اکسیدی است. بخشی دیگر از ساندویچ اکسید/فلز/اکسید تشکیل شده در آلیاژ Zn 3% Al در شکل (۵-الف) نشان داده شده است. نتایج آزمون انرژی اشعه ایکس نقاط گرفته شده که در شکل (۵-ب)، نشان داده شده است، وجود لایه‌های اکسیدی را در نواحی A و فلز به دام افتاده بین لایه‌های اکسیدی را در نواحی B تایید می‌کند.

شکل (۶)، چین خوردگی و تا خوردگی بر فیلم اکسیدی را نشان می‌دهد. تا خوردگی‌های ایجاد شده بر فیلم اکسیدی در دو شرایط متفاوت، بالای دمای ذوب و پایین دمای ذوب رخ می‌دهند. بنابراین تا خوردگی‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند. دسته اول که بالای دمای ذوب ایجاد شده به دو دسته دیگر شامل تا خوردگی و چین خوردگی تقسیم شده و دسته دوم شامل چین خوردگی‌هایی است که زیر دمای ذوب ایجاد می‌شوند. بایستی توجه داشت که در فصل مشترک فیلم اکسیدی و مذاب آلومینیم پیوند اتمی وجود دارد [۱۹]؛ بنابراین فیلم اکسیدی تحت تاثیر حرکت‌های مذاب است. اگر در حین بارریزی بواسطه تلاطم تنش‌هایی به وجود آید، فیلم اکسیدی برای رهایی تنش‌های وارده تغییر شکل داده و تا می‌خورد. پس در این شرایط، دولایه فیلم اکسیدی بدون هیچ‌گونه مذاب به دام افتاده ظاهر می‌شود (نواحی A).

مورد بررسی قرار گرفت. مشخصات قالب طراحی شده و نتایج شبیه‌سازی آن در جای دیگر ارائه شده است [۱۸].

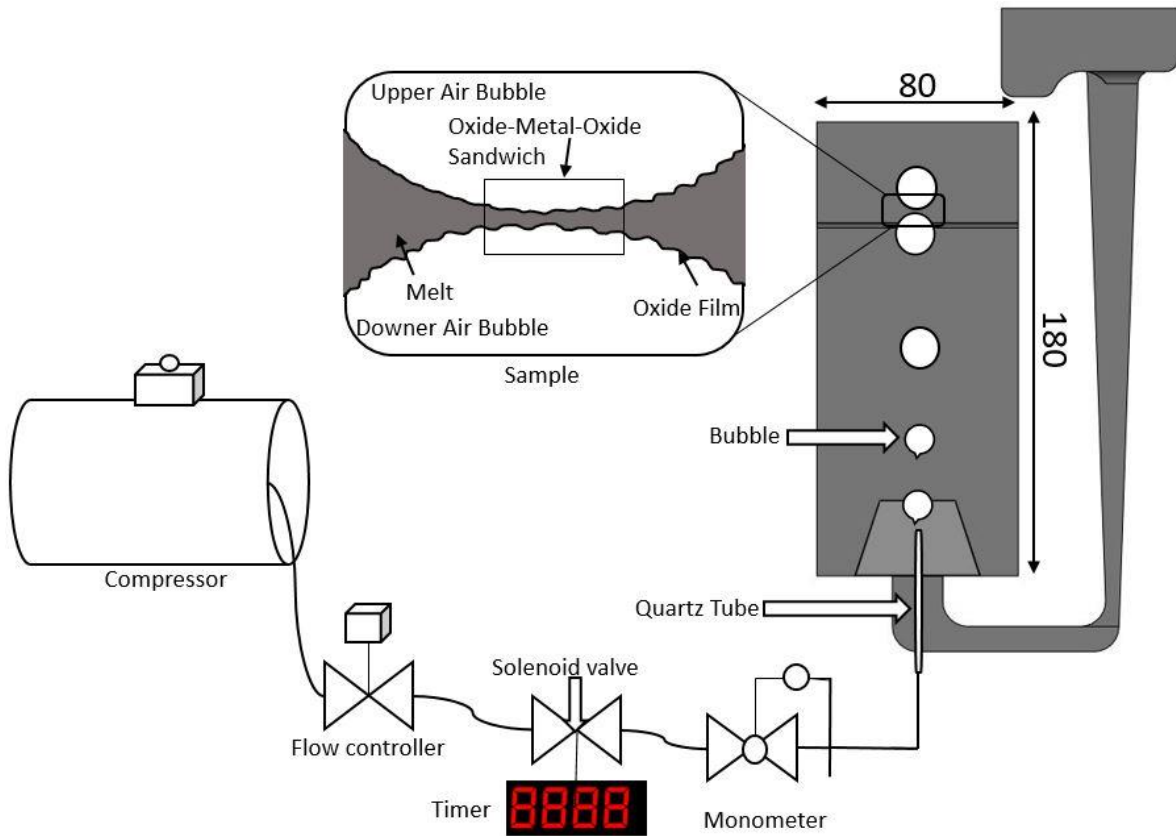
برای تهیه نمونه‌ها از شمش آلومینیم خالص و روی خالص استفاده شد. در هر مرحله ذوب، مقدار ۱/۷۳ درصد برای اتلاف عنصر روی در نظر گرفته شد. دمای ذوب نمونه‌ها با توجه به دیگرام دوتایی آلومینیم-روی انتخاب شد سپس ۳۰ درجه سانتی‌گراد فوق‌گداز برای هر نمونه در حین فرآیند ریخته‌گری در نظر گرفته شد. بعد از محاسبه مواد شارژی، شمش آلومینیم خالص و آمیزان آن در کوره مقاومتی درون بوتۀ گرافیتی ذوب شدند و در لحظات آخر، به عبارتی قبل از بارریزی، مقدار روی مورد نیاز اضافه شد. نتایج ترکیب شیمیایی نمونه‌ها حاصل از آزمون کوانتومتری در جدول (۱) آورده شده است.

برای قالب‌گیری نمونه‌ها از ماسه CO<sub>2</sub> با ترکیب ۶ درصد وزنی چسب سلیکات سدیم استفاده شد. حباب هوا، همزمان با بارریزی در فشار کنترل شده ۰/۸ اتمسفر، به وسیله دستگاه و تجهیزات نمایش داده شده در شکل (۲) به درون قالب حاوی مذاب تزریق گردید. برای دمش از لوله کوارتزی با قطر داخلی یک میلی‌متر، که در وسط راهباره قرار می‌گرفت، استفاده شد.

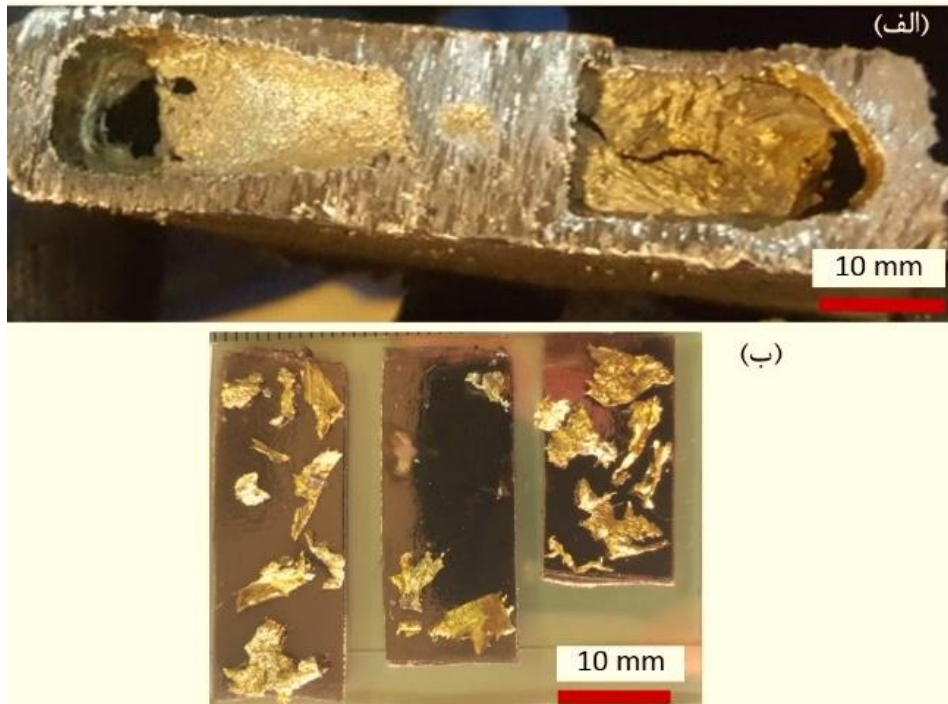
محل برخورد دو حباب متوالی به عنوان نمونه ساندویچ اکسید/فلز/اکسید مورد بررسی قرار گرفت. بعد از سرد شدن کامل قطعات ریختگی در دمای محیط و بررسی اطلاعات حاصل از شبیه‌سازی در ارتباط با موقعیت نمونه‌های ساندویچ در درون قطعه؛ قطعه ریختگی با کمان اره برش داده شد سپس محل تماس دو حباب با ابزار خارج جدا و خارج شده و روی نمونه‌گیر قرار گرفت. برای بررسی مورفولوژی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطوح نمونه‌ها پوشش طلا داده شد. در شکل (۴)، نمونه‌های ساندویچ قبل و بعد از خارج کردن از قطعه منجمد شده نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه‌های آلیاژی (درصد وزنی)

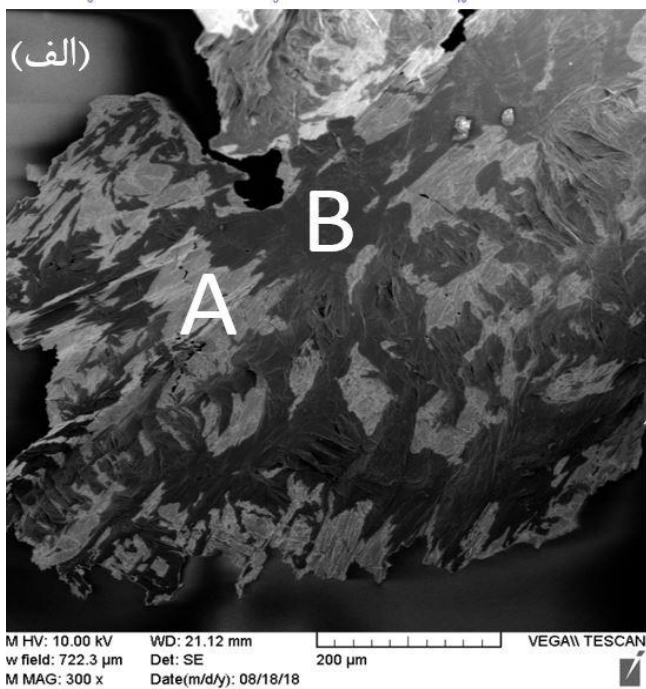
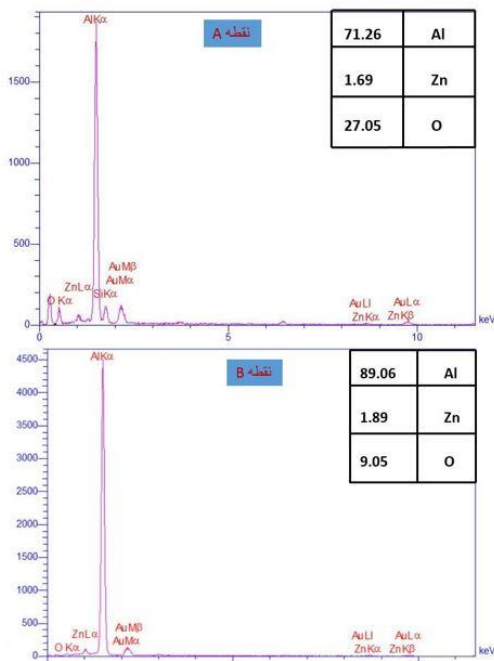
آلیاژ	عناصر	آلومینیم	روی	مس	آهن
آلومینیم-سه درصد روی	۹۶/۱۸۷	۳/۰۷۴	۰/۲۷۴	۰/۱۷۹	
آلومینیم-پنج درصد روی	۹۳/۵۱۰	۵/۷۱۲	۰/۲۶۵	۰/۲۵۲	
آلومینیم-هفت درصد روی	۹۲/۱۱۸	۷/۱۵۴	۰/۲۳۵	۰/۲۱۸	



شکل ۲- طرح‌واره اجزای سیستم دمش حباب و قالب مورد استفاده برای نمونه‌های ساندویچ. محل نمونه‌گیری بین دو حباب به صورت مشخص بزرگ‌تر نمایش داده شده است.

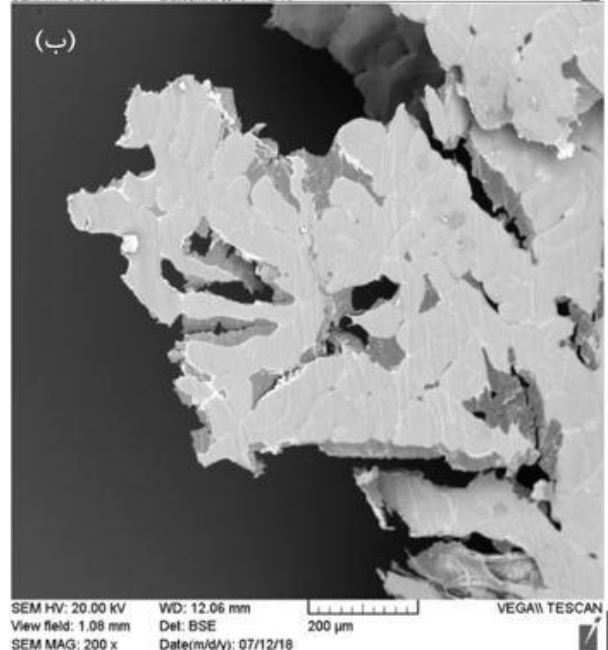
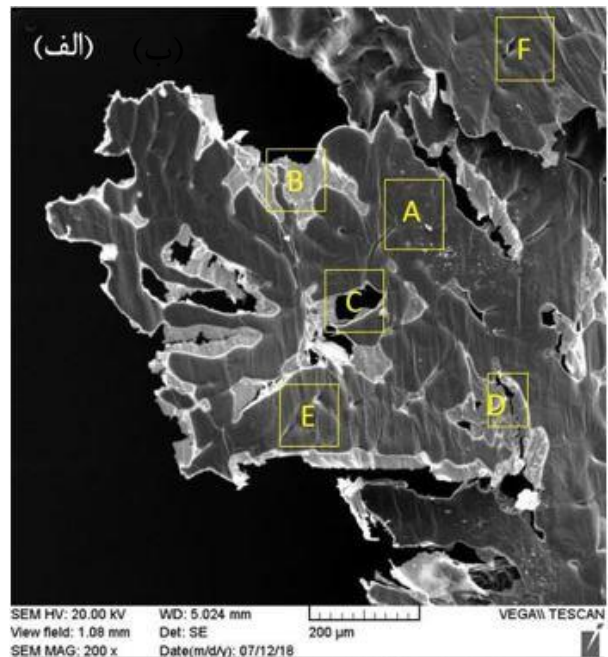


شکل ۳- نمونه‌های ساندویچ اکسید/فلز/اکسید: (الف) قبل از جدا سازی از موقعیت، (ب) بعد از جداسازی از محل تشکیل و آماده برای مرحله بررسی



شکل ۵- الف) بخشی از ساندویچ اکسید/فلز/اکسید تشکیل شده در آلیاژ Zn-3%Al، ب) نتایج حاصل از آزمون انرژی اشعه ایکس در نقاط مشخص

تنش‌های انقباضی تغییر شکل داده و دچار چین خوردگی می‌شود (نواحی B). به علاوه در حین فرآیند انجماد به دلیل اعمال تنش‌های انقباضی، فیلم‌های اکسیدی کشیده شده بر روی دندریت‌ها به سمت دندریت‌های در حال رشد کشیده می‌شوند از این رو فیلم اکسیدی مابین دندریت‌ها بیشتر از نوک آن تحت تاثیر انقباض قرار می‌گیرد و در مورفولوژی فیلم اکسیدی به صورت حفره یا تورفتگی نمایان می‌شود (نواحی D). همچنین این تنش‌ها و رشد دندریت‌های فاز زمینه سبب تغییر شکل فیلم اکسیدی شده که این تغییر شکل را چین خوردگی می‌نامند (نواحی C) که این چین خوردگی‌ها بر روی نوک دندریت‌ها ایجاد



شکل ۴- الف) بخشی از ساندویچ اکسید/فلز/اکسید تشکیل شده در آلیاژ Zn-7%Al، ب) نتایج حاصل از آشکارسازی الکترون‌های برگشتی SEM که فازهای متفاوت را در مورفولوژی نشان می‌دهد.

در فرآیند بارریزی که به واسطه تلاطم و آشفته‌گی مذاب، سطح اکسیدی مذاب پاره شده و مجدداً با محیط درون قالب واکنش خواهد داد. از این رو، فیلم اکسیدی شامل دولایه اکسیدی، همراه هوای محیط ریخته‌گری، در درون مذاب در حال حرکت در قالب به دام می‌افتد. به دلیل تماس اتمی بین یک وجه اکسید و مذاب اطراف چند احتمال قابل بررسی است. در حین فرآیند انجماد بدلیل تفاوت ضریب انبساط حرارتی بین فلز و اکسید، تنش‌هایی انقباضی در دو ماده، یعنی فیلم اکسیدی به عنوان ماده اول و مذاب زیر آن به عنوان ماده دوم، ایجاد شده و فیلم اکسیدی برای رهایی از

با استفاده از فرآیند ریخته‌گری در محیط اتمسفری حاوی بخار آب انجام گرفت، خارج شدن گازهای هیدروژنی دور از انتظار نیست.

با توجه به بالا بودن فشار بخار روی در آلیاژهای آلومینیم حاوی روی متصاعد شدن اتم‌های عنصر مزبور محتمل است. از این رو، می‌توان حضور تاول‌ها را بیشتر به رسوب مولکول‌های بخار روی در مقایسه با مولکول‌های گازی هیدروژن نسبت داد. طرح‌واره رسوب گازهای هیدروژنی حل شده در مذاب در حین فرآیند انجماد در شکل (۹) و طرح‌واره آزاد شدن اتم‌های بخار روی در شکل (۱۰) نشان داده شده است.

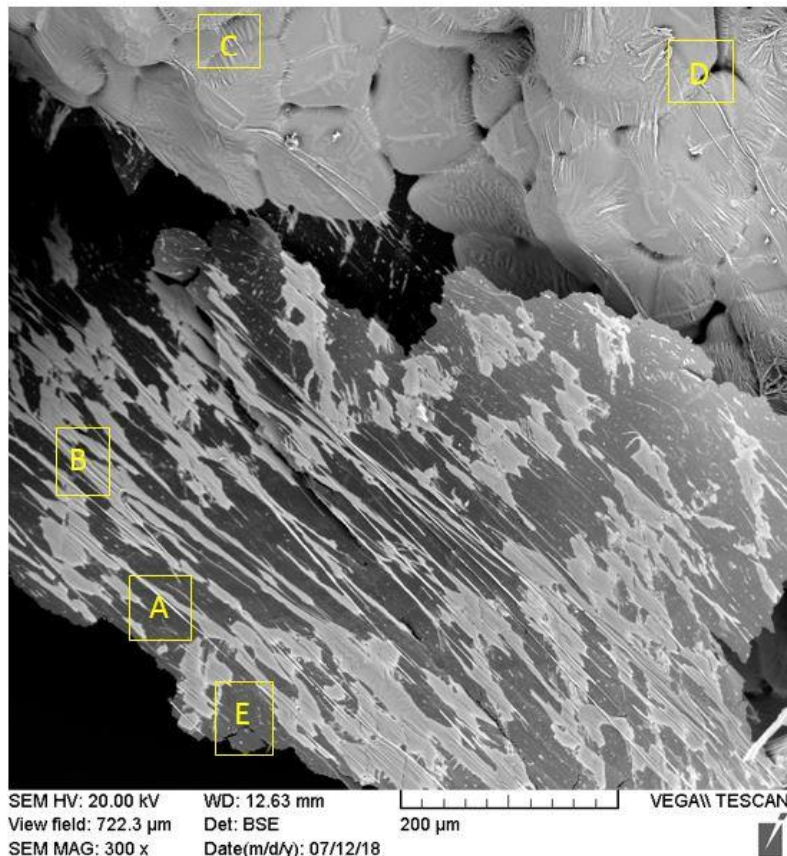
### ۲-۳- تخمین ضخامت فیلم اکسیدی

ضخامت تاخوردگی‌ها تحت تاثیر چندین متغیر شامل: مقدار مواد به دام افتاده درون تاخوردگی، شدت تنش‌های موضعی در هر تاخوردگی، استحکام و انعطاف‌پذیری فیلم اکسیدی، حساسیت آلیاژ به اکسیداسیون و مقدار اکسیژن در دسترس در هر ناحیه است [۷]. برای کاهش یا از بین بردن عوامل فوق، باید نازک‌ترین قسمت فیلم را به عنوان ضخامت فیلم اکسیدی ارائه کرد. در این حالت ضخامت فیلم اکسیدی از نصف کردن مقدار عرض اندازه‌گیری شده چین و چروک ایجاد شده برآورد می‌شود.

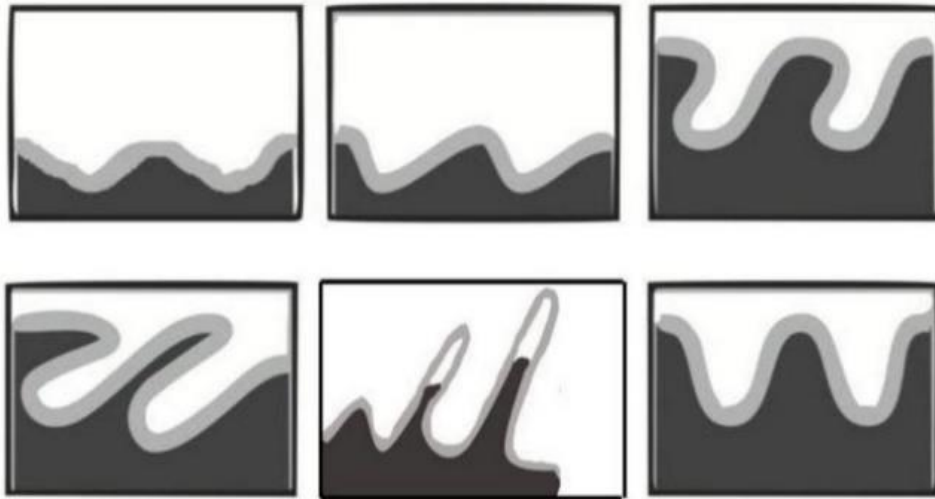
می‌شوند. از طرفی فیلم اکسیدی آلومینا بدلیل طبیعت ترد آن، مستعد به ترک است. اگر تنش‌های ایجاد شده بیشتر از استحکام فیلم اکسیدی باشد، فیلم اکسیدی در نواحی تمرکز تنش، دچار گسیختگی و پارگی خواهد شد (نواحی E). شکل (۷)، طرح‌واره انواع چین و چروک‌های ایجاد شده در فیلم اکسیدی تشکیل شده در آلیاژها بالای دمای ذوب آلیاژ را نشان می‌دهد.

مورفولوژی فیلم اکسیدی تشکیل شده روی آلیاژ آلومینیم مذاب در شکل (۸) نشان می‌دهد؛ که سطح فیلم اکسیدی همراه با تاول‌هایی در فصل مشترک فلز/اکسید است. دلیل حضور تاول‌ها به طور قطع و یقین مشخص نیست اما احتمالاً می‌توان آن را (الف) به خروج گازهای وارد شده درون مذاب در حین انجماد نسبت داد، که بصورت تخلخل در طول ریخته‌گری قطعات نمایان می‌شوند و (ب) احتمال دیگر می‌تواند به آزاد شدن بخار روی در مرحله ذوب و تمرکز آن در مرحله انجماد، در سطح داخلی ساندویچ اکسید/فلز/اکسید، باشد.

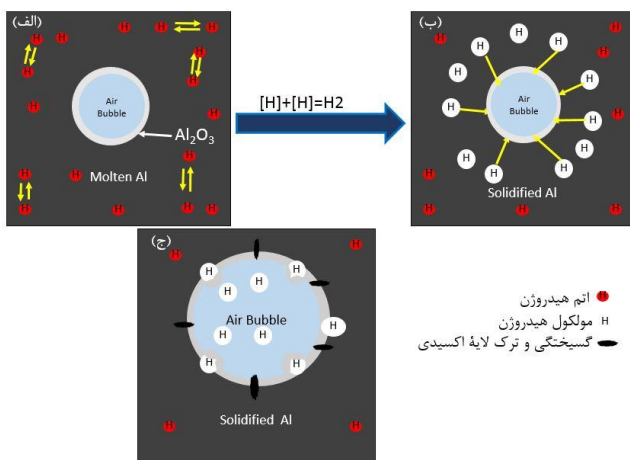
تحقیقات نشان داد [۶] که چنانچه مذابی در معرض بخار آب قرار گیرد، گاز هیدروژن جذب می‌کند و مقدار بیش از حد حلالیت آن در حالت جامد در مرحله انجماد خارج می‌شود. اگر گاز فرصت خارج شدن پیدا نکند، در درون جامد نهایی حبس شده و بصورت تاول در قطعه نهایی نمایان می‌شود که این نوع تاول را تاول هیدروژنی می‌گویند. با توجه به اینکه تهیه نمونه‌های ساندویچی



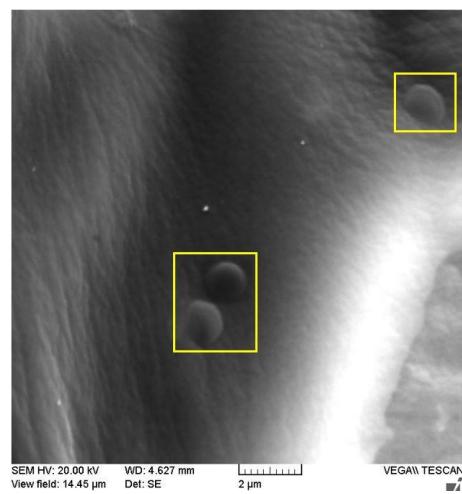
شکل ۶- چین و چروک‌های ایجاد شده بر فیلم اکسیدی تحت تاثیر شرایطهای مختلف



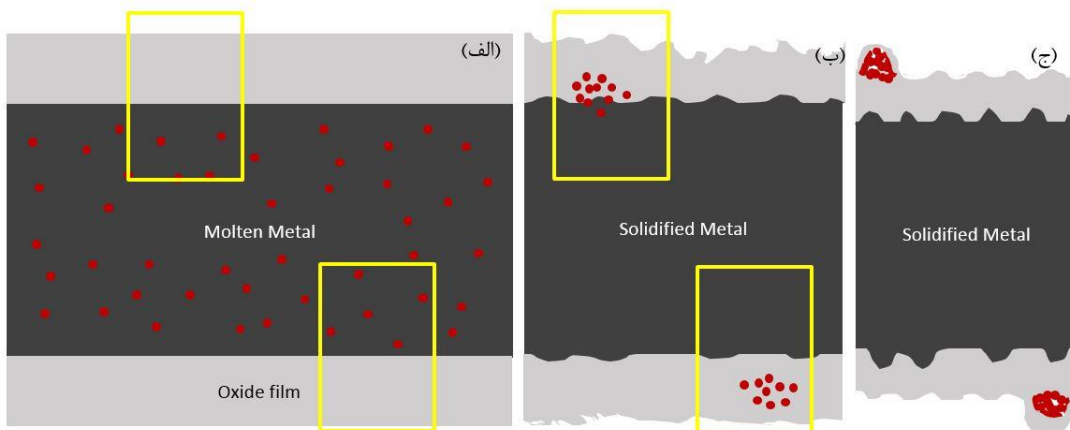
شکل ۷- طرح‌واره انواع چین و چروک‌های ایجاد شده بر فیلم اکسیدی بالای دمای ذوب مذاب



شکل ۹- طرح‌واره رسوب و متصاعد شدن هیدروژن حل شده در مذاب آلومینیم



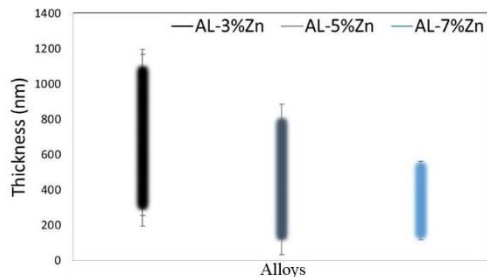
شکل ۸- وجود تاول و بادکردگی‌ها در فیلم اکسیدی آلیاژ Zn 7%-Al



شکل ۱۰- طرح‌واره متصاعد شدن اتم‌های بخار روی در آلیاژ Al-Zn

برآورده خواهد شد. حالت دوم، مذاب در بین لایه‌های اکسیدی وجود نداشته و ضخامت آن نصف مقدار عرض اندازه‌گیری شده است.

اگر ارتفاع یا طول چین و چروک‌های فیلم اکسیدی برابر یا کمتر از عرض چین و چروک آن باشد؛ دو حالت برای اندازه‌گیری ضخامت فیلم اکسیدی وجود دارد. حالت اول، مذاب بین لایه‌های اکسیدی وجود داشته و ضخامت فیلم اکسیدی با درصدی خطا



شکل ۱۱- ضخامت فیلم اکسیدی دینامیک تشکیل شده در آلیاژهای آلومینیم-روی در دمای ۶۸۰ درجه سانتیگراد

### ۳-۳- تغییرات مورفولوژی فیلم اکسیدی آلیاژهای آلومینیم

#### تحت تاثیر افزودن عنصر روی

احتمالا می‌توان گفت که نرخ اکسیداسیون تا حدی تحت تاثیر قابلیت تغییر شکل لایه اکسیدی است. اگر قابلیت تغییر شکل لایه اکسیدی کم باشد؛ لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی مذاب به دلیل قرار گرفتن تحت تاثیر تنش‌های مکانیکی مانند تلاطم، آشفتنگی مذاب و تنش‌های انقباضی چندین مرتبه گسیخته شده و مذاب تازه‌ایی در معرض اتمسفر محیط قرار می‌گیرد. در نتیجه، نرخ اکسیداسیون افزایش خواهد یافت [۱۷]. گفته شده است که افزودن عناصر آلیاژی با نسبت پیلینگ-بورث<sup>۳</sup> کمتر از یک به مذاب آلومینیم باعث افزایش استحکام لایه اکسیدی می‌شود و در مقابل عناصر افزودنی با نسبت پیلینگ-بورث بزرگ‌تر از یک، سبب کاهش استحکام پوسته اکسیدی می‌شوند. تغییر حجم ناشی از تشکیل اکسید در فصل مشترک اکسید/فلز با رابطه‌ی نسبت پیلینگ-بورث به صورت زیر بیان می‌شود [۲۰].

$$PBR_{\text{فلز}} = \frac{\text{حجم اکسید}}{\text{حجم فلز}} = \frac{M_{\text{Ox}}/\rho_{\text{Ox}}}{n \times M_{\text{met}}/\rho_{\text{met}}} \quad (1)$$

که  $M$  جرم مولی،  $\rho$  چگالی و  $n$  تعداد اتم‌های فلزی در ترکیب اکسیدی است [۲۰].

قابلیت تغییر شکل و ترد بودن فیلم‌های اکسیدی مستقل از متغیر استحکام فیلم اکسیدی است. یعنی به عبارتی، افزودن عنصر آلیاژی می‌تواند باعث ترد شدن فیلم اکسیدی شود و در مقابل استحکام آن را هم افزایش دهد. استحکام فیلم اکسیدی تحت تاثیر چندین متغیر از جمله ضخامت بوده و در فرآیند اکسیداسیون دینامیک به دلیل ترک خوردن پی‌درپی فیلم اکسیدی و اکسید شدن مجدد آن نمی‌توان ضخامت یکسان و دقیقی برای فیلم اکسیدی تحت عناصر آلیاژی گزارش کرد. به همین دلیل تنها عامل مورد ارزیابی در فیلم‌های اکسیدی تشکیل

در جدول (۲)، رابطه بین مورفولوژی فیلم اکسیدی و ضخامت آن ارائه شده است. با توجه به این محدودیت‌ها، ضخامت فیلم اکسیدی تشکیل شده در نمونه‌ها آلیاژی به صورت شکل (۱۱) گزارش می‌شود. با افزودن عنصر روی، ضخامت فیلم اکسیدی آلیاژ آلومینیم-روی به صورت جزئی کاهش یافته است. البته با توجه به مطالعات تیل انتظار می‌رود که عنصر روی بر نرخ اکسیداسیون آلیاژهای آلومینیم در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد تاثیر نداشته باشد ولی در دمای بالاتر موضوع متفاوت است. دلیل کاهش جزئی ضخامت فیلم اکسیدی آن است که عنصر روی به درون عیوب شبکه کریستالی آلومینا گاما وارد شده و تعداد جای خالی‌های کاتیونی را کاهش می‌دهد یا به دلیل افزایش تعداد جای خالی‌های آنیونی لایه اکسیدی آمورف، مانع ورود اکسیژن به فصل مشترک اکسید/فلز خواهد شد. در نتیجه، دوره‌ی نهفتگی قبل از گسیختگی اکسیداسیون افزایش می‌یابد. نبود جای خالی و کاهش حرکت ذرات اکسیژن در ضخامت فیلم اکسیدی سبب کاهش نرخ رشد اکسید می‌شود [۴، ۵]. در این حالت، ضخامت فیلم اکسیدی به مراتب کاهش یافته و جبران کاهش نرخ رشد اکسید تشکیل شده بر آلیاژهای آلومینیم تحت تاثیر عنصر روی مطابق مطالعات تیل به واسطه تغییر متغیر دیگری از فیلم اکسیدی است.

جدول ۱- رابطه بین شرایط مورفولوژی فیلم اکسیدی و ضخامت آن

مورفولوژی فیلم اکسیدی	L/W
	L/W
	L/W ≤ 1
	L/W ≥ 1

<sup>۳</sup> Pilling Bedworth Ratio



- scanning calorimetry, Sandia Report, United States of America, 2013, 7-8.
- [4] Drouzy M., Mascré C., The oxidation of liquid non-ferrous metals in air or oxygen, International Materials Reviews, 1969, 14(1) 25-46.
- [5] Yuen P., Effects of Strontium on the oxidation of molten aluminum alloys containing silicon and magnesium, PhD Thesis, Department of Mining and Metallurgy, McGill University, Montreal, 2001.
- [6] Bonner S.J., A Microstructural and kinetic study of molten aluminium oxidation in relation to dross formation, PhD. Thesis, The University of Queensland, 2015.
- [7] Azarmehr S.A., Divandari M., Arabi H., Investigation on thickness of short time oxide films in Al-1Mg and Al-2Mg alloys, Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(11) 1295-1300.
- [8] Campbell J., Complete Casting Handbook Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design, Second. Birmingham: Elsevier Ltd., 2015.
- [9] Gopalan R., Prabhu N. K., Oxide bifilms in aluminium alloy castings – A review, Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(12) 1757-1769.
- [10] Divandari M., Campbell J., Mechanisms of bubble trail formation in castings, Transactions of the American Foundry Society (AFS), 2001, 109, 433-442.
- [11] Bagherpour H., Raiszadeh R., Doostmohammadi H., Role of mechanical stirring of Al-Mg melt in the healing of bifilm defect, Metallurgical and Materials Transactions B, 2017.
- [12] Aluminium Automotive Manual, Manufacturing-Casting Methods, European Aluminium Association, 2002.
- [13] Dispinar D., Campbell J., Porosity, hydrogen and bifilm content in Al alloy castings, Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(10-11) 3860-3865.
- [14] Griffiths W.D., Raiszadeh R., Hydrogen, porosity and oxide film defects in liquid Al, Journal of Materials Science, 2009, 44(13) 3402-3407.
- [15] Divandari M., Campbell J., Oxide film characteristics of Al-7Si-Mg alloy in dynamic conditions in casting, International Journal of Cast Metals Research, 2004, 17(3) 182-187.
- [16] Divandari M., Mehrabian M., A comparative study on characteristics of dynamic oxide film of molten Zn-Al alloys, Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 2017, 14, 34-47.
- [17] Akagwu I., Brooks R., Fan Z., Ralph B., Quested P., Liquid state oxidation of aluminium, in 2nd Materials Research Conference for Young Researchers, 2003.
- [۱۸] طاهری‌باغ ن.، بررسی اکسیداسیون در سیستم آلومینیم-روی به روش ساندریج اکسید/فلز/اکسید، رساله کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۹۷.
- [19] Liu J., Wang Q., Qi Y., Atomistic simulation of the formation and fracture of oxide bifilms in cast aluminum, Acta Materialia, 2018.
- [20] Syvertsen M., Oxide Skin strength on molten AA5XXX aluminum alloy—effect of beryllium and alternatives, Miner. Met. Mater. Light Metals, 2017, 1451-1455.

شده بر روی مذاب تحت تاثیر عناصر آلیاژی قابلیت تغییر شکل فیلم اکسیدی و ماهیت ترد بودن آن است.

در شکل (۱۲) فیلم اکسیدی تشکیل شده در آلومینیم خالص و آلیاژهای آن نشان داده شده است. فیلم اکسیدی تشکیل شده در آلومینیم خالص تحت تاثیر تنش‌های اعمالی دچار تغییر شکل و خمش شده است. اما در مقابل، مناطق تمرکز تنش و ترک بیشتری بر فیلم اکسیدی تشکیل شده در آلیاژهای آلومینیم-روی مشاهده می‌شود که این مناطق در شکل با پیکان نشان داده شده است. خمش شدن فیلم اکسیدی تشکیل شده در آلومینیم خالص دلیلی بر انعطاف‌پذیر بودن آن نسبت به فیلم‌های اکسیدی تشکیل شده در آلیاژها است. در شکل (۱۲-ب) خطوط موازی بر فیلم اکسیدی که با پیکان نشان داده شده است، حاکی از ترد بودن لایه در مقابل تنش وارده بر فیلم است که در شکل (۱۲-ج) این خطوط موازی به ترک تبدیل شده‌اند. این پدیده، دلیلی بر ثابت کردن ادعای ترد شدن لایه اکسیدی آلیاژهای آلومینیم تحت تاثیر افزودن درصد‌های وزنی متفاوت عنصر روی است. با افزایش درصد وزنی عنصر روی، ترک‌های بیشتری در فیلم اکسیدی نمایان می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- ۱- عنصر روی باعث کاهش قابلیت شکل‌پذیری فیلم اکسیدی تشکیل شده در آلیاژهای آلومینیم می‌شود.
- ۲- با افزودن عنصر روی تا سه درصد وزنی، ضخامت فیلم اکسیدی آلومینیم افزایش می‌یابد، اما بیشتر از آن تغییرات قابل چشم‌گیری مشاهده نمی‌شود.
- ۳- مورفولوژی فیلم اکسیدی تشکیل شده روی نمونه‌ها، شامل چین و چروک، ترک، پارگی و تاول‌ها است. چین و چروک‌ها در اثر تنش‌های اعمالی ناشی از انقباض حین انجماد و تنش‌های مکانیکی ناشی از تلاطم مذاب ایجاد شده‌اند. تاول‌ها را می‌توان به دو پدیده الف) رسوب و متصاعد شدن مولکول‌های گازی هیدروژن حل شده در درون مذاب که حین انجماد پس زده می‌شوند و ب) آزاد شدن اتم‌های بخار روی (به دلیل فشار بخار بالای آن) نسبت داد.

#### مراجع

- [1] Bonner S.J., Taylor J.A., Yao J.Y., Rhamdhani M.A., Oxidation of commercial purity aluminum melts: an experimental study, Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2016, 210869, 993-997.
- [2] Park J.M., Behaviours of Bifilms in A356 Alloy during Solidification: Developing Observation Techniques with 3D Micro X-ray Tomography, University of Birmingham, 2009.
- [3] Coker E.N., The oxidation of aluminum at high temperature studied by thermogravimetric analysis and differential

IRANIAN FOUNDRYMEN'S  
SOCIETY

## Founding Research Journal

### Research Paper:

### Investigation of Oxide Film Characteristics in Al-Zn Melt by Oxide-Metal-Oxide Technique

Nader Taheri Bagh<sup>1</sup>, Mehdi Divandari<sup>2\*</sup>, Mohammad Shahmiri<sup>2</sup>, Mehdi Akbarifar<sup>3</sup>

1. M.Sc. Student, 2. Associate Professor, 3. Ph.D. Student

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology.

\* Corresponding Author: P.O. Box 16846-13114, Narmak, Tehran, Iran. Tel/Fax: +98 21 77240320. E-mail: divandari@iust.ac.ir

#### Paper history:

Received: 14 January 2019

Accepted: 04 June 2019

#### Keywords:

Al-Zn alloys,  
Dynamic oxidation,  
Morphology,  
Thickness,  
Oxide film.

#### Abstract:

The oxide/metal/oxide sandwich method is one of the techniques for investigating the dynamic oxidation of the melt. For preparation of the oxide/metal/oxide sandwich samples air bubbles, with 0.8-atmosphere pressure, were blown into the melts and the intersection of the entrapped bubbles was taken for the study. The characteristics of surface oxide films in different amounts of zinc (3, 5, and 7 weight percent), including their morphology and thickness, were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). There was no significant difference in the morphology of oxide films in the investigated alloys. However, in higher Zn content, more cracks and locations of stress concentration were found on the oxide film. The thickness of the oxide films of Al-Zn alloys were estimated between 95 to 1070 nm. By adding zinc up to 3% wt., the thickness of the oxide film is increased while adding more than 3% zinc causes decrement in the thickness of the film. Reducing the thickness of oxide films is possibly an indication of the increase in oxidation resistance of the Al-Zn alloys

#### Please cite this article using:

Nader Taheri Bagh, Mehdi Divandari, Mohammad Shahmiri, Mehdi Akbarifar, Investigation of Oxide Film Characteristics in Al-Zn Melt by Oxide-Metal-Oxide Technique, in Persian, Founding Research Journal, 2019, 3(3) 131-140.

DOI: 10.22034/frj.2019.167578.1070

Journal homepage: [www.foundingjournal.ir](http://www.foundingjournal.ir)