

تاثیر فرایند برش مذاب و عناصر بیسموت، لیتیوم و قلع بر بازدهی الکتروشیمیایی آندهای فداشونده Al-Zn-Mn-Fe

حسین اعرابی^{۱*}، مصطفی علیزاده^۲

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی و فناوری پیشرفته کرمان، کرمان، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه میبد، میبد، ایران

* نویسنده مسئول: hoseinkgut@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۳۰

چکیده

در این تحقیق، سعی شد به دو روش مکانیکی و شیمیایی راندمان الکتروشیمیایی آندهای فدا شونده پایه آلومینیومی با آلیاژ Al-Zn-Mn-Fe بهبود یابد و تاثیر این دو روش با یکدیگر مقایسه شود. در این خصوص، از فرایند برش مذاب در زمان‌های ۰، ۲ و ۴ دقیقه به عنوان روش مکانیکی و از افزودن عناصر بیسموت، لیتیوم و قلع به عنوان روش شیمیایی استفاده شد. نتایج بررسی ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی عبوری نشان داد که فرایند برش مذاب موجب ریز شدن دانه‌ها، کاهش دانه‌های ستونی، هم محور شدن دانه‌ها و کاهش اندازه ترکیبات بین‌فلزی می‌شود. با افزایش زمان برش مذاب، اثر اصلاح ریزساختار افزایش یافت و به همین دلیل راندمان الکتروشیمیایی نمونه‌ها زیاد شد به طوری که نمونه ۴ دقیقه ظریف‌ترین ساختار و بیشترین راندمان الکتروشیمیایی را نشان داد. همچنین نتایج نشان داد که در بین عناصر افزودنی، اضافه نمودن عنصر بیسموت سبب ایجاد بهترین بازدهی الکتروشیمیایی شد. نتایج مقایسه اثر اصلاح مکانیکی و اصلاح شیمیایی نشان داد که تاثیر اصلاح شیمیایی به مراتب از اصلاح مکانیکی بهتر است. بازده الکتروشیمیایی آلیاژ مذکور بدون برش مذاب و افزودنی‌های شیمیایی ۱۱ درصد بود ولی با اعمال برش مذاب در ۴ دقیقه بازدهی به ۱۵ درصد افزایش یافت در حالی که در اثر افزودن عنصر بیسموت بازدهی الکتروشیمیایی از ۱۵ درصد به ۶۸ درصد افزایش یافت.

کلیدواژه: برش مذاب، آلیاژ آلومینیوم - روی، آند فداشونده، راندمان الکتروشیمیایی، ریزساختار

The Effect of Melt Shearing Process and Addition of Bismuth, Lithium and Tin Elements on the Electrochemical Efficiency of Al-Zn-Mn-Fe Sacrificial Anodes

H. Arabi ^{1*}, M. Alizadeh ²

¹ Ms.c, Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Kerman University of Advanced Education and Technology, Kerman, Iran

² Associate Professor, Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Meybod University, Meybod, Iran

* **Corresponding Author:** hoseinkgut@yahoo.com

Submission: 2022, 10, 21 **Acceptance:** 2023, 02, 19

Abstract

Abstract: In the present work, it was tried to improve the electrochemical efficiency of aluminum base sacrificial anodes with Al-Zn-Mn-Fe alloy by two mechanical and chemical methods and to compare the effect of these methods. In this regard, the melt shearing process at 0, 2 and 4 minutes was used as a mechanical method and the addition of bismuth, lithium and tin elements was used as a chemical method. The results of the microstructure investigation using optical (OM) and transmission electron (SEM) microscopes revealed that the melt shearing process leads to grain refinement, increasing the number of equiaxed grains and reducing the size of intermetallic compounds. With increasing the melt shearing time, the effect of microstructure modification increased and therefore the electrochemical efficiency of the samples increased so that the 4 minute sample showed the most modification of structure and the highest electrochemical efficiency. Also, the results showed that among the additive elements, adding Bi caused the best electrochemical efficiency. The results of comparing the effect of mechanical modification and chemical modification demonstrated that the effect of chemical modification is far better than the mechanical modification. The electrochemical efficiency of the mentioned alloy without melt cutting and chemical additives was 11%, but by applying melt cutting in 4 minutes, the efficiency increased to 15%, while due to the addition of bismuth, the electrochemical efficiency increased from 15% to 68%.

Keywords: Melt shearing, Al-Zn alloy, Sacrificial anode, Electro-chemical efficiency, Microstructure.

۱- مقدمه

آندهای فداشونده پایه آلومینیومی کاربرد بسیار زیادی در صنعت حفاظت کاتدی دارند. مهمترین مسئله این دسته از آندها رفتار الکتروشیمیایی نامطلوب و خوردگی موضعی بوده که منجر به راندمان پایین آن‌ها خواهد شد. کنترل ریزساختار و روش تولید آندهای آلومینیومی مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر نحوه خوردگی آن‌ها در محیط الکترولیتی است [۱]. اکثر آندهای فداشونده از طریق ریخته‌گری و انجماد تولید شده و کنترل ترکیب شیمیایی آن‌ها در حالت مذاب انجام می‌گیرد [۲-۵]. همچنین شرایط اجرایی ریخته‌گری و انجماد نیز تاثیر فوق العاده‌ای بر نوع ریزساختار آندها دارد [۶-۸]. دانه‌بندی ریز و هم‌محور در ریزساختار آندهای آلومینیومی بهترین رفتار الکتروشیمیایی را به همراه داشته که موجب افزایش راندمان آن‌ها می‌شود. بنابراین محققین تلاش کرده‌اند که با به کارگیری روش‌های مختلف، به ساختار ریز هم‌محور دست یابند. استفاده از مواد جوانه‌زا با ترکیبات شیمیایی متنوع، مهم‌ترین و پرکاربردترین روش برای دستیابی به این ساختار قلمداد می‌شود. این مواد شیمیایی معایب گوناگونی دارند زیرا با تغییر ترکیب شیمیایی آلیاژ، تغییر خواص مکانیکی و فیزیکی آن‌ها را موجب می‌شود. همچنین امکان ایجاد آلودگی در مذاب و کاهش راندمان آندهای فداشونده نیز در این شرایط وجود دارد. علاوه بر نوع ریزساختار، همگن بودن ترکیب شیمیایی نیز بر عملکرد آندها موثر است. در بعضی شرایط از عملیات حرارتی جهت یکنواخت کردن توزیع عناصر آلیاژی استفاده شده است که البته با توجه به ابعاد نسبتاً بزرگ آندهای آلومینیومی و هزینه بالای این روش، کاربرد زیادی در صنعت ندارد [۹-۱۱]. در سال‌های اخیر روش برش مذاب نیز به عنوان روشی موثر برای کاهش اندازه دانه و اصلاح فازها به کار گرفته شده است [۱۲-۱۵]. این روش می‌تواند علاوه بر اصلاح دانه‌بندی تاثیر به‌سزایی در اصلاح فازهای ثانویه داشته باشد [۱۲]. همچنین با افزایش زمان اعمال برش مذاب علاوه بر کاهش اندازه دانه‌ها عملیات گاززدایی نیز انجام می‌شود [۱۳ و ۱۴]. با استفاده از فرایند برش مذاب می‌توان اندازه تخلخل‌های انتقابی نیز تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش داد [۱۵].

غیر فعال شدن سطح آندهای آلومینیومی در هنگام قرار گرفتن در محیط خورنده، یکی دیگر از مشکلاتی است که ارزش پژوهش در این زمینه را سبب می‌شود. امروزه استفاده از عناصر جیوه و ایندیوم جهت تولید آندهای پایه آلومینیومی رایج شده است زیرا این عناصر، باعث انحلال لایه پسیو در روی سطح آلومینیوم شده و به بهبود عملکرد الکتروشیمیایی آندها کمک می‌کند. اما این عناصر سمی و خطرناک بوده و برای سلامتی انسان و محیط زیست مضر است. در ضمن، تکنولوژی ریخته‌گری جیوه پرهزینه بوده و همچنین ایندیوم نیز از جمله عناصر کمیاب و گران قیمت می‌باشد [۱۶ و ۱۷].

هدف کلی در این تحقیق، افزایش بازده الکتروشیمیایی آندهای فداشونده با پایه Al-Zn-Mn-Fe به روش‌های اصلاح مورولوژی فازی و افزودن عناصر شیمیایی می‌باشد. از آنجایی که با استفاده از فرایند برش مذاب، علاوه بر ایجاد دانه‌های ریز هم‌محور در ساختار آلیاژ، گاز زدایی و همگن‌سازی ترکیب شیمیایی نیز انجام می‌شود (به نحوی که عملیات حرارتی هموژن سازی پس از تولید آندها می‌تواند حذف شود)، لذا پیش‌بینی می‌شود که با به کارگیری روش برش مذاب بتوان در بازده الکتروشیمیایی آندهای فداشونده Al-Zn-Mn-Fe افزایش ایجاد کرد. البته جستجو در منابع علمی نشان داد که تا کنون از روش برش مذاب برای تولید آندهای فداشونده استفاده نشده است. علاوه بر روش برش مذاب عناصر آلیاژی قلع، بیسموت و لیتیوم نیز به عنوان اضافه‌شونده شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. این عناصر بر خلاف ایندیوم و جیوه، ارزان و بدون خطر بوده در صورتی که نقش افزایشی در بازده الکتروشیمیایی آندها داشته باشند مقرون به صرفه‌تر هستند.

۲ - مواد و روش آزمایش

۲-۱ - مواد و نمونه‌سازی

برای تهیه آلیاژ پایه، از فلزات خالص آلومینیوم، روی، منگنز و آهن استفاده شد. عملیات آلیاژسازی، در یک کوره مقوامتی و در دمای حدود 730°C و درون بوت‌های از جنس کاربید سیلسیم انجام گرفت. پس از ذوب شدن کامل مواد اولیه، عملیات سرباره‌گیری و هم‌زدن مذاب توسط یک میله گرافیتی انجام شد

و سپس به منظور تولید شمش اولیه آلیاژ، مذاب همگن درون قالب فلزی ریخته گری و منجمد شد. جدول (۱) درصد وزنی عناصر به کار رفته در این آلیاژ را نشان می دهد.

به منظور اجرای فرایند برش مذاب، حدود دو کیلوگرم از شمش آلیاژی اولیه مجدداً در کوره مقاومتی ذوب شد و پس از سرباره گیری، عملیات برش مذاب با سرعت ۸۰۰ دور بر دقیقه در زمان های ۲ و ۴ دقیقه و دمای 700°C انجام گرفت. همچنین یک نمونه نیز بدون برش مذاب تهیه شد که در این تحقیق به نام نمونه ۰ دقیقه برش شناخته می شود. فرایند برش مذاب توسط حرکت چرخشی یک مارپیچ عمودی فولادی به طول ۱۲ و قطر ۴ سانتی متر در درون بوته ی با قطر متوسط حدود ۱۰ سانتی متر انجام شد. به منظور جلوگیری از انحلال همزن مارپیچی در مذاب، سطح آن توسط یک پوشش سرامیکی پایه آبی پوشش داده شد. همچنین برای جلوگیری از افت دمای مذاب، همزن مارپیچی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد پیشگرم شد و سپس در مذاب غوطه ور شد. بلافاصله پس از اتمام زمان های مذکور، نمونه های مذاب در قالب مسی با ارتفاع ۱۲ و قطر ۲ سانتی متر ریخته گری شده و انجماد صورت گرفت. شرایط ریخته گری مربوط به اجرای فرایند برش مذاب، به صورت خلاصه در جدول (۲) بیان شده است.

به منظور بررسی اصلاح شیمیایی بازده الکتروشیمیایی آندها، آندها را با ترکیب زیر ساختار

$\text{Al-5wt\%Zn-0.15wt\%Mn-0.15wt\%Fe-0.1wt\%x}$

ساخته شد که در این آلیاژها x عبارت است از Bi یا Li یا Sn. عناصر مذکور در دمای 730°C درجه سانتی گراد به مذاب اضافه

شد و پس از گذشت زمان ۲۰ دقیقه دما به 700°C درجه سانتی گراد کاهش یافت و عملیات برش مذاب برای هر سه نمونه با زمان ۴ دقیقه، دمای 700°C و دور موتور ۸۰۰rpm انجام شد. پس از تمام شدن زمان برش، بلافاصله عملیات ریخته گری و انجماد در قالب مسی انجام شد.

به منظور بررسی اصلاح شیمیایی بازده الکتروشیمیایی آندها، آندها را با ترکیب زیر ساختار

$\text{Al-5wt\%Zn-0.15wt\%Mn-0.15wt\%Fe-0.1wt\%x}$

ساخته شد که در این آلیاژها x عبارت است از Bi یا Li یا Sn. عناصر مذکور در دمای 730°C درجه سانتی گراد به مذاب اضافه شد و پس از گذشت زمان ۲۰ دقیقه دما به 700°C درجه سانتی گراد کاهش یافت و عملیات برش مذاب برای هر سه نمونه با زمان ۴ دقیقه، دمای 700°C و دور موتور ۸۰۰rpm انجام شد. پس از تمام شدن زمان برش، بلافاصله عملیات ریخته گری و انجماد در قالب مسی انجام شد.

۲-۲-۲- مشاهدات ریزساختار

به منظور مطالعه ریزساختار ریختگی نمونه ها با میکروسکوپ نوری، تمامی نمونه ها از مقطع عرضی برش خورده، سمباده کاری شده و تحت پولیش نهایی قرار گرفتند و در نهایت توسط محلول شیمیایی کلر (keller) به مدت حدود ۶۰ ثانیه، اچ شدند. پس از اچ شدن نمونه ها، از استون برای تمیزکاری نهایی استفاده گردید. همچنین، برای بررسی دقیق تر فازهای به وجود آمده در ساختار، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز شیمیایی EDS به صورت نقطه ای و خطی استفاده شد.

جدول (۱) - ترکیب شیمیایی شمش اولیه (درصد وزنی)

Al	Zn	Mn	Fe	ناخالصی ها
پایه	۵/۰۰	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۰۹<

جدول ۲- شرایط برش مذاب و ریخته گری آندها

زمان برش (min)	سرعت برش (rpm)	جنس قالب	دمای قالب ($^{\circ}\text{C}$)	دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$)
۴ و ۲، ۰	۸۰۰	مس	۳۰	۷۰۰

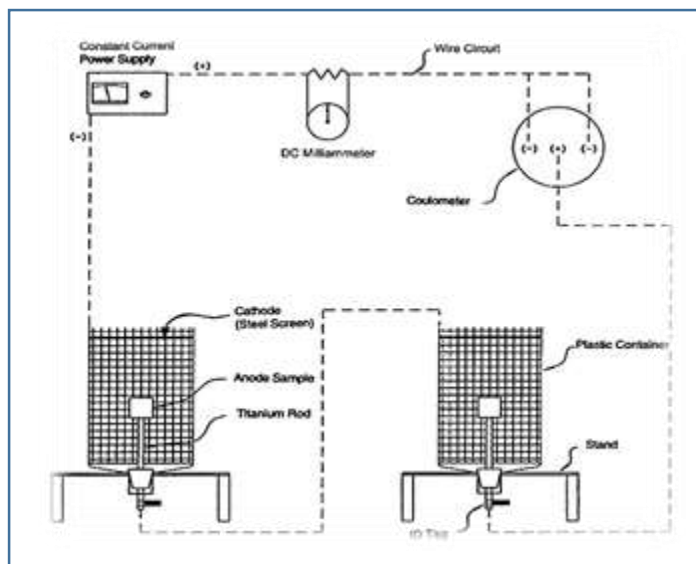
۲-۳- اندازه‌گیری جریان موثر و ظرفیت الکتروشیمیایی

نمونه‌ها

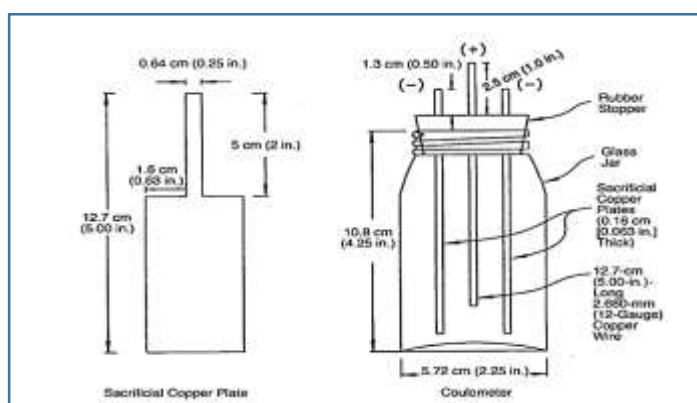
هدف از انجام این آزمون، بررسی بازده آندها در محیط آب دریا می‌باشد. این آزمایش بر اساس استاندارد NACE (TM0190-98) انجام گرفت [۱۸]. مراحل انجام تست بدین صورت است که ابتدا از نمونه‌های ریخته‌گری شده، قطعات استوانه‌ای شکلی به قطر ۲ و ارتفاع ۷ سانتیمتر تهیه شد. سطح بالایی نمونه‌ها سوراخ شده و نمونه‌ها (آندها) به سیم مسی روکش داری متصل گردید و برای اطمینان از برقراری اتصال بین سیم و نمونه از اهم متر استفاده شد. سپس سطوح بالا و پایین (دو قاعده استوانه) با لاک عایق شد که در این حالت، سطح نمونه‌ها در تماس با محلول الکترولیت، به حدود 44 cm^2 رسید. پاکسازی سطح نمونه‌ها توسط محلول ۵۰ گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم به مدت ۵ دقیقه و در دمای حدود 82°C انجام شد. سپس، نمونه‌ها درون محلول اسید نیتریک ۱۰ درصد قرار داده شده و بعد از اسیدشویی با آب مقطر شسته و خشک شدند. در نهایت، با استفاده از ترازوی دیجیتالی با دقت 0.1 mg ، نمونه‌ها وزن شده و داده‌های به دست آمده، ثبت شد.

با الگو گرفتن از شکل (۱) [۱۸] مداری برای تعیین ظرفیت آندهای ریخته‌گری شده بسته شد. در این مدار سه عدد سلول در نظر گرفته شد (البته در شکل (۱) دو سلول نشان داده شده است)، بدین صورت که محلول الکترولیت درون ظروف پلاستیکی ریخته شده و آندها در مرکز این ظرف بر روی یک پایه عایق قرار گرفت، همچنین در جداره داخلی این ظروف پلاستیکی، کاتدهایی از جنس فولاد ساده کربنی به صورت ورق، نصب شد. محلولی که به عنوان الکترولیت استفاده گردید، آب دریای مصنوعی (۳٫۵٪ سدیم کلرید) بود. لازم به ذکر است که نسبت سطح آند به کاتد در این آزمایش، حدود ۱ به ۶۰ بود و از یک منبع تغذیه‌ای با ماکزیمم ولتاژ ۳۰ ولت استفاده شد.

در حقیقت، یک بار مدار مذکور برای آندهای تولید شده با برش مذاب آماده شد و نمونه‌های ۰، ۲ و ۴ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفتند و بار دیگر مدار برای آندهای حاوی عناصر Bi، Li و Sn بسته شد. برای اندازه‌گیری مقدار بار عبوری از مدار، مطابق با شکل (۲) از کولومتر استفاده گردید. جدول (۳) ترکیب محلول موجود در کولومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۱- مدار تعیین ظرفیت جریان [۱۸]



شکل ۲ - کولومتر مورد استفاده در مدار تعیین ظرفیت جریان آندها [۱۸].

جدول ۳ - محلول مورد استفاده در کولومتر [۱۸]

آب مقطر (ml)	اتانول ۹۶ درصد (ml)	اسید سولفوریک غلیظ (ml)	سولفات مس (gr)
۱۰۰۰	۶۲	۲۷	۱۰۰

یکنواخت محصولات خوردگی روی سطح، آندها در محلول حاوی اکسیدکرم به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 82°C غوطه‌ور شدند که ترکیب شیمیایی این محلول در جدول (۴) آمده‌است. پس از حذف محصولات خوردگی، آندها در آب مقطر شسته شده و سپس در دمای 120°C به مدت ۱۵ دقیقه خشک گردیده و در نهایت با ترازویی با دقت 0.1 mg وزن شده و اختلاف وزن هر نمونه محاسبه شد. بعد از به دست آوردن اطلاعات اولیه، با توجه به روابط (۲) و (۳) بازده آندها محاسبه شد.

$$\text{Current Capacity} \left(A \frac{h}{kg} \right) = \frac{1000 \times C}{W} \quad (2)$$

$$E = \frac{100 \times \text{Current Capacity}}{2981} \quad (3)$$

در روابط فوق، W عبارت است از اختلاف وزن، E برابر است با بازده آند و ظرفیت جریان تئوری آلومینیوم بر حسب آمپر ساعت بر کیلوگرم برابر است با ۲۹۸۱.

رابطه (۱) مقدار جریان عبوری از مدار بر حسب آمپرساعت را نشان می‌دهد [۱۸]. در این رابطه ΔW اختلاف وزن سیم کولومتر بر حسب گرم بوده و C مقدار جریان عبوری از مدار بر حسب آمپرساعت می‌باشد. برای به دست آوردن میزان بار الکتریکی عبوری از سیستم، سیم مسی کاتدی واقع در مرکز کولومتر با دقت از آن خارج شده و با آب مقطر شسته شده و در دمای 120°C به مدت ۱۵ دقیقه خشک گردید. افزایش وزن این سیم با ترازوی دیجیتالی که دقت 0.1 mg دارد، به دست آمد.

$$C = 0.824 \Delta W \quad (1)$$

دانشیته جریان مصرفی مورد نظر (بر اساس این استاندارد) $6/2$ آمپر بر متر مربع است و چون سطح نمونه در هر سلول 44 cm^2 می‌باشد، جریان مصرفی حدود ۲۸ میلی آمپر مورد استفاده قرار گرفت. کنترل این جریان در ساعات اولیه آزمون، هر چند دقیقه صورت گرفته و بعد از ثابت شدن جریان در هر روز یکبار کنترل و ثبت گردید. زمان مورد نظر در این آزمون (بر اساس استاندارد) ۱۴ روز در نظر گرفته شد. سپس برای پاکسازی

۲-۴- آزمون سرعت خوردگی

هدف از انجام این آزمون، تعیین سرعت اکسیداسیون آندها با توجه به سرعت خوردگی بر حسب mpy می باشد. آزمایش تعیین سرعت خوردگی بر اساس استاندارد (ASTM G31-72) انجام گرفت [۱۹]. ابتدا نمونه‌ها به صورت استوانه‌هایی به طول ۲۵ میلی‌متر و قطر ۲۰ میلی‌متر تراشکاری شد. آماده‌سازی نمونه‌ها، پاک کردن محصولات خوردگی، محلول مورد استفاده در سلول‌ها و سلول‌های کاتدی، مشابه آزمایش اندازه‌گیری ظرفیت جریان آندها، صورت گرفت. نمونه‌ها بعد از توزین شدن با ترازوی دیجیتالی با دقت 0.1 mg ، درون سلول قرار گرفتند و سیم سر هر آند به کاتد سلول مربوطه متصل شد. در انتهای آزمایش، میزان کاهش وزن نمونه‌ها با همان ترازو مشخص شد و در نهایت بر اساس رابطه (۴) سرعت خوردگی به دست آمد.

$$K \times WA \times T \times D = CR(\text{mpy}) \quad (4)$$

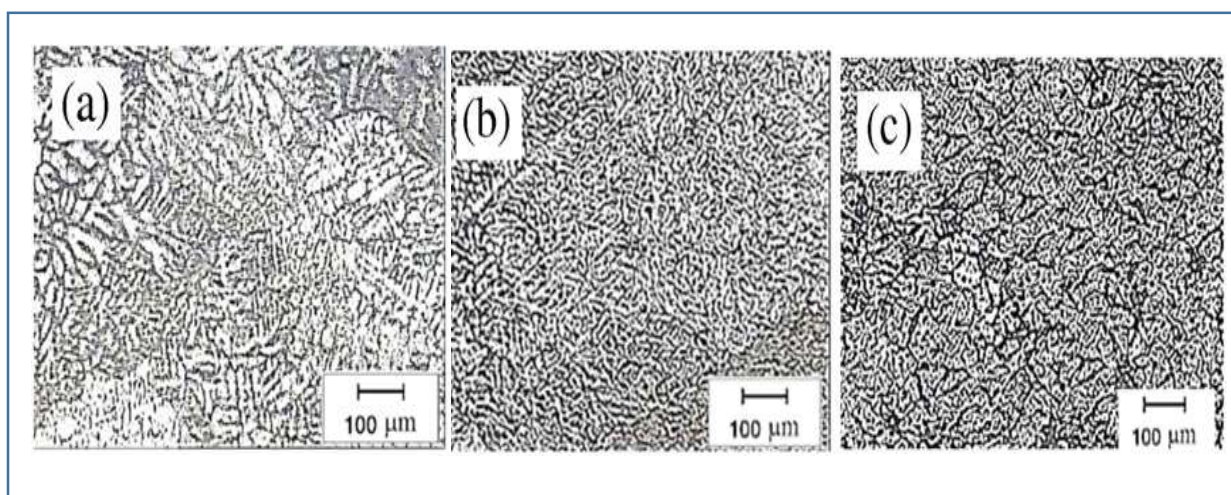
در این رابطه CR سرعت خوردگی بر حسب mpy ، D

دانسته آلومینیوم برابر با 2.71 g/cm^3 ، T زمان آزمون بر حسب ثانیه، W کاهش وزن بر حسب mg ، A مساحت نمونه بر حسب in^2 و K عدد ثابت برابر با ۵۳۴ می باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج ریزساختار

ریزساختار میکروسکوپی نوری نمونه‌های ریخته‌گری شده تحت برش مذاب در زمان‌های مختلف ۰، ۲ و ۴ دقیقه در شکل (۳) نشان داده شده است. شکل (۳-ا) بیان‌کننده ریزساختار مربوط به نمونه ریخته‌گری شده بدون عملیات برش مذاب، می باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ریزساختار شامل شاخه‌های نسبتاً درشت و ناهمگن دندردیتی و مناطق جدایش یافته در بین دندردیت‌ها می باشد. با توجه به ترکیب شیمیایی آلیاژ و بر اساس نمودار فازي Al-Zn و همچنین یافته‌های موجود در مراجع [۲۰ و ۲۱] می‌توان گفت شاخه‌های دندردیتی روشن در شکل، محلول جامد غنی از آلومینیوم ($\text{Al}-\alpha$) بوده در حالی که مناطق تیره بین دندردیتی شامل مقدار زیادتری روی و سایر عناصر آلیاژی می باشد [۲۰].



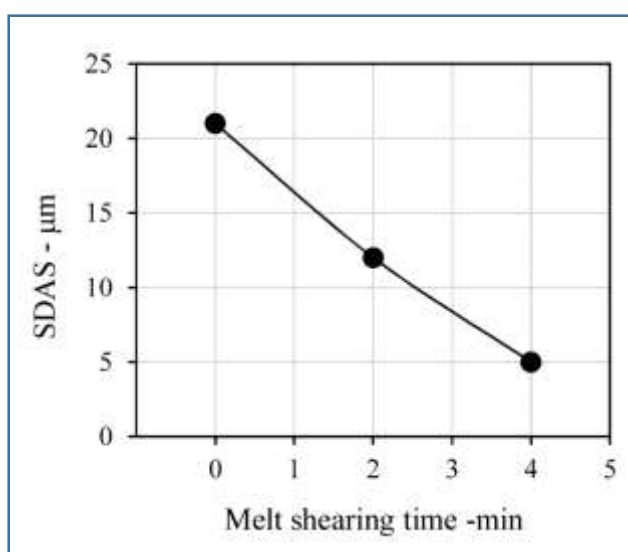
شکل ۳- ریز ساختار میکروسکوپ نوری از نمونه‌های مختلف در شرایط (a) بدون برش مذاب، (b) ۲ دقیقه برش و (c) ۴ دقیقه برش، ریخته‌گری شده در قالب مسی

شکل (۳-ب) نشان می‌دهد که با اعمال برش مذاب در ۲ دقیقه، ساختار دندردیتی آلیاژ به مراتب ریز و تا حدود زیادی همگن می‌شود به طوری که جهت‌گیری خاصی برای دندردیت‌ها مشاهده نمی‌شود. در شکل (۳-ج) نشان داده شده است که با افزایش زمان برش تا ۴ دقیقه اثری از ساختار دندردیتی ستونی مشاهده نمی‌شود. در واقع، می‌توان گفت که ریزساختار، شامل شاخه‌های ریز دندردیتی می‌باشد که در کنار یکدیگر قرار گرفتند و یک ساختار دندردیتی هم محور را به وجود آورده است به گونه‌ای که در مقایسه با دوشکل قبلی، مرزدانه‌های اولیه را می‌توان به راحتی مشاهده نمود. در مقایسه با شکل‌های (۳-ا و ۳-ب)، مشاهده می‌شود که در شکل (۳-ج) پراکندگی مطلوبی از مناطق سیاه رنگ وجود دارد. به عبارتی در نمونه‌ای که ۴ دقیقه تحت برش مذاب قرار داشته است، توزیع ترکیبات و فازهای جدایشی (بین دندردیتی) یکنواخت‌تر می‌باشد.

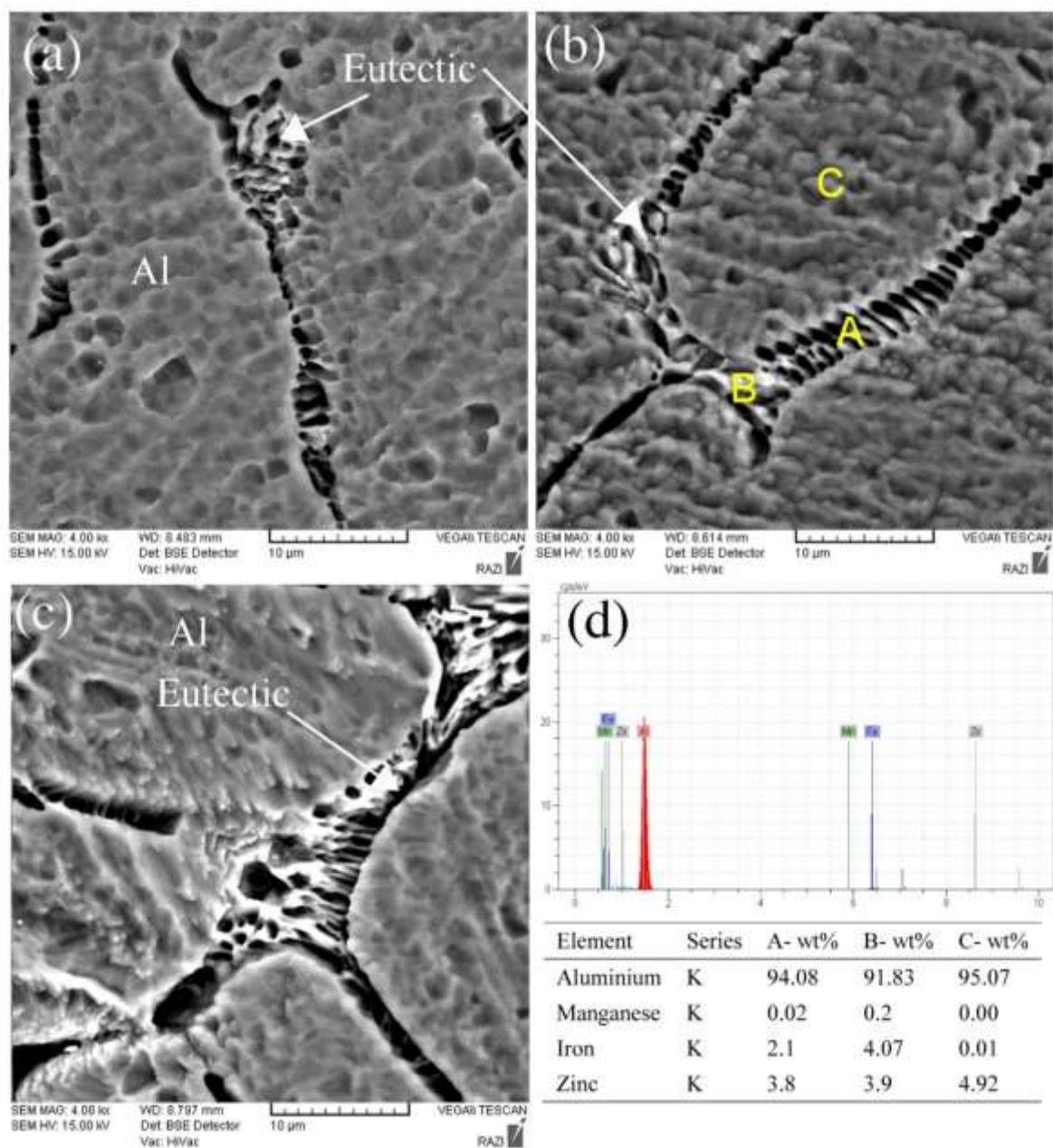
شکل (۴) فاصله بازوهای ثانویه دندردیتی (SDAS) را در زمان‌های مختلف برش مذاب نشان می‌دهد. هر نقطه روی نمودار میانگین حداقل ۱۰ بار اندازه‌گیری می‌باشد. بر اساس شکل (۴) با افزایش زمان برش مذاب، فاصله بازوهای ثانویه دندردیتی، کاهش قابل توجهی یافته است. مقدار میانگین SDAS در نمونه‌ای که بدون برش مذاب ریخته‌گری شده است (نمونه ۰ دقیقه)، حدود ۲۱ میکرومتر است در حالی که

برای نمونه‌های ۲ و ۴ دقیقه به ترتیب، حدود ۱۲ و ۵ میکرومتر بدست آمده است. به عبارت دیگر عملیات برش مذاب سبب شده است تا مقدار SDAS برای نمونه‌ای که در قالب مس با بیشترین سرعت سرمایش ریخته‌گری شده است حدود ۷۶٪ کاهش یابد. به عبارتی، توانایی این روش در تشکیل دانه بندی ریز به توانمندی قالب فلزی اضافه می‌شود.

به منظور تحلیل بهتر تصاویر میکروسکوپ نوری، از تصاویر SEM در حالت BE کمک گرفته شد و برای تعیین ترکیب شیمیایی مناطق مختلف از تحلیل EDX استفاده شد. شکل (۵) تصاویر SEM برای زمان‌های مختلف برش مذاب (شکل‌های a, b و c) و همچنین ترکیب شیمیایی مناطق مختلف (شکل d) را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که نمودار طیف‌سنجی EDX در شکل (۵-د) برای نمونه ۲ دقیقه برش است اما برای سایر نمونه‌ها نیز شکل کلی طیف‌سنجی به همین صورت می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، برای همه زمان‌های برش، مخلوط یوتکتیک با مورفولوژی لایه‌ای در مناطق بین دندردیتی تشکیل شده است ولی بر اساس جدول مندرج در شکل (۵-د) جنس رسوبات در مناطق مختلف با یکدیگر متفاوت است. به گونه‌ای که در مناطق سه گانه (مناطق محصور بین نوک بازوهای ثانویه دندردیتی) فازهای رسوبی حاوی منگنز بیشتری نسبت به مناطق بین بازوها می‌باشد.



شکل ۴ - تأثیر زمان برش مذاب بر فاصله بازوهای ثانویه دندردیتی (SDAS)



شکل ۵ - تصاویر SEM نمونه‌های ریخته‌گری شده تحت زمان‌های مختلف برش مذاب: (a) ۰ دقیقه (بدون برش)، (b) ۲ دقیقه برش و (c) ۴ دقیقه برش و (d) نتایج EDX برای مناطق مختلف

۲ - خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده

جدول (۵) نتایج آزمون تعیین ظرفیت جریان آندها در زمان‌های مختلف برش مذاب را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان برش مذاب، ظرفیت جریان و بازده آندها افزایش یافته اگر چه مقادیر به دست آمده کم است. دلیل افزایش بازده نمونه‌ها با افزایش زمان برش مذاب، بهبود ریزساختار می‌باشد. همانطور که در شکل‌های (۴) و (۵) ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان برش مذاب ساختار ظرفیت‌تر می‌شود. این مسئله سبب می‌شود تا خوردگی از حالت غیریکنواخت به حالت یکنواخت تبدیل شود که جزئیات آن در کار دیگری توسط نویسندگان منشر شده است [۲۲]. درواقع، یکنواخت شدن خوردگی سبب می‌شود تا بازدهی الکتروشیمیایی آندهای فداشونده افزایش یابد. پایین بودن مقادیر بازدهی برای این نمونه‌ها به دلیل حضور طولانی مدت لایه غیر فعال روی سطح نمونه‌ها می‌باشد. در واقع به دلیل اعمال

برش مذاب، ساختار ظرفیت‌تر شده و سبب شده تا لایه غیر فعال روی سطح از انسجام و استحکام بالایی برخوردار باشد و این مسئله سبب افزایش مقاومت به خوردگی و نهایتاً پایین بودن ظرفیت جریان آندی و در نتیجه پایین بودن بازده الکترولیتی می‌شود.

به منظور افزایش بازدهی آندها به مقادیر بالاتر از ۱۵ درصد، از عناصر افزودنی Bi، Li و Sn به طور جداگانه استفاده شد. جدول (۶) نتایج آزمون‌های تعیین سرعت خوردگی و ظرفیت جریان را نشان می‌دهد. این جدول نشان می‌دهد که ظرفیت جریان تولید شده توسط آند حاوی Bi، حدود ۱۹۳۷ آمپر ساعت بر کیلوگرم معادل بازده ۶۵ درصد است. در واقع، در بین عناصر استفاده شده، عنصر Bi بیشترین تاثیر را بر روی افزایش بازده آند دارد و عناصر Li و Sn در مراتب بعدی قرار دارند. دلیل افزایش بازده آند توسط عناصر ذکر شده می‌تواند افزایش سرعت تخریب لایه غیر فعال روی سطح آند می‌باشد.

جدول ۵ - ظرفیت جریان و راندمان آندهای تولید شده تحت برش مذاب

نمونه	زمان برش (min)	ظرفیت جریان (Ah/kg)	بازده (%)
۱	۰	۳۲۷	۱۱
۲	۲	۴۱۸	۱۴
۳	۴	۴۴۸	۱۵

جدول ۶ - خواص الکتروشیمیایی آندهای فداشونده مورد آزمایش

نمونه	عنصر	سرعت خوردگی (mpy)	ظرفیت جریان (Ah/kg)	بازده (%)
۱	Bi	۱۰۶/۰۸	۱۹۳۷	۶۵
۲	Li	۹۰/۱۷	۱۷۲۸	۵۸
۳	Sn	۸۴/۸۷	۱۴۰۱	۴۷

نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، آلیاژ پایه Al-Zn-Mn-Fe به عنوان آند فدا شونده در نظر گرفته شد و بازده الکتروشیمیایی آن در شرایط فراوری مکانیکی و شیمیایی بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. نتیجه کلی حاکی از این امر است که عملیات برش مذاب در سرعت ۸۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۴ دقیقه برای تولید ساختار ریز و توزیع یکنواخت فازها مناسب است و این می تواند منجر به کاهش خوردگی موضعی و تبدیل شدن آن به خوردگی یکنواخت شود و لذا می تواند برای تولید آندهای پایه آلومینیومی مناسب باشد. ولی به هر حال توان برش مذاب در افزایش بازده الکتروشیمیایی خیلی زیاد نیست. در مقابل، اصلاح شیمیایی توان بیشتری برای افزایش بازده الکتروشیمیایی آندهای فدا شونده دارد. در بین عناصر Li، Bi، Sn و عنصر Bi بهترین تاثیر را روی افزایش بازده الکتروشیمیایی آند دارد. به هر حال این آند به راحتی قابلیت جایگزین شدن به جای آندهای تجاری موجود در بازار را دارد. امروزه در صنعت حفاظت کاتدی، به منظور افزایش ظرفیت جریان و بازدهی آندهای فداشونده آلومینیومی، از جیوه یا ایندیدیوم استفاده می شود. این عناصر سمی و سرطانزا بوده و موجب تخریب محیط زیست خواهد شد. علاوه بر آن استفاده از جیوه در صنایع ریخته گری، نیاز به فن آوری خاص دارد که پرهزینه است. همچنین، عنصر ایندیدیوم بسیار کمیاب و گران قیمت بوده که افزایش هزینه تولید آندها را به همراه دارد. روش پیشنهاد شده در این تحقیق می تواند تا حدود زیادی جایگزین این عناصر خطرناک و پرهزینه گردد.

مراجع

- [1] H. Heidarback, "ASM Hand book", American Society for Metals, Vol. 13, 1992. Pp. 465- 477.
- [2] Y. Pratesa, A.H. Iqbal, D. Ferdian, "The Effect of Neodymium on the Solidification Process of Al-5Zn-0.5Cu Alloy Sacrificial Anode" IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Vol. 553, 2019, 012020.
- [3] G.F. Sperandio, C.M.L. Santos, A.G.S. Galdino, "Influence of silicon on the corrosion behavior of AlZnIn sacrificial anode" journal of materials research and technology, Vol. 15, 2021, Pp. 614-622.
- [4] B. Khan, M.U. Rosli, H. Jahidi, M.I.k. Ishak, M.S. Zakaria, M.R. Jamalludin, C.Y. Khor, W.M. Faiza, W. M Rahim, M.A.M. Nawi, "Effect of Zinc Addition on the Performance of Aluminium Alloy Sacrificial Anode for Marine Application" 3rd Electronic and Green Materials International Conference, 2017 (EGM 2017), AIP Conf. Proc. 1885, 020074-1-020074-8.
- [5] Y. Xi, M. Jia, J. Zhang, W. Zhang, D. Yang, L. Sun, "Evaluating the Performance of Aluminum Sacrificial Anodes with Different Concentration of Gallium in Artificial Sea Water" Coatings, Vol. 53, 2022.
- [6] V. Kechin1 and E. Lyublinski, "Influence of melting and casting conditions on the structure and properties of sacrificial anodes" Int. J. Corros. Scale Inhib, Vol. 4, 2017, Pp. 359-371.
- [7] D.R. Salinas, S.G. Garcia, J.B. Bessone, "Inuence of alloying elements and microstructure on aluminium sacrificial anode performance: case of Al-Zn" Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 29, 1999, Pp. 1063-1071.
- [8] A. Keyvani, M. Emamy, M. Saremi, S. Hossein, M. Mahta, "Influence of Casting Temperature on Electrochemical Behavior of Al-Zn-In Sacrificial Anodes" Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 24, 2005.
- [9] L.L.Shreir, R.A.Jarman & G.T.Burstein, "Corrosion metal environment reactions", John Wiley, Newyork, Pp.11:1- 11:125, 1994.
- [10] P.R.Roberge, "Hand book of corrosion engineering", National Association of corrosion Engineers, 2002, Pp.853-919.
- [11] R.winston Revie, "Uhlig's corrosion hand book", John Wiley & Sons, INC, 2000, Pp.1061-1087.
- [12] K.M. Sree Manu, N. S. Barekar, J. Lazaro-Nebreda, J. B. Patel, Z. Fan, In-situ microstructural control of A6082 alloy to modify second phase particles by melt conditioned direct chill (MC-DC) casting process - A novel approach" J. Mater. Process. Technol. Vol. 295, 2021, article 117170.
- [13] J. Lazaro-Nebreda, J. B. Patel, Z. Fan, Improved degassing efficiency and mechanical properties of A356 aluminium alloy castings by high shear melt conditioning (HSMC) technology, J. Mater. Process. Technol. 294, 2021, article 117146.
- [14] Y. Zuo, B. Jiang, P. Enright, G. M. Scamans, Z. Fan, Degassing of LM24 Al alloy by intensive melt shearing, nt. J. Cast Met. Res. 24, 2011, Pp. 307-313.
- [15] Y. Zuo, H. Li, M. Xia, B. Jiang, G.M. Scamans, Z. Fan, Refining grain structure and porosity of an aluminium alloy with intensive melt shearing, Scr. Mater. 64, 2011, Pp. 209-212.

- [16] M.E.Parker, "Pipeline corrosion in cathodic protection", Gulf publishing, ۱۹۶۲, Pp.82-122.
- [17] P.A.Schweitzer, Corrosion and corrosion protection handbook", Marcel Dekkor, INC.New York, 1995, Pp.17.-24.
- [18] NACE Standard TM0190-98, "Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes" NACE International, 1998.
- [19] ASTM international "Standard practice for laboratory corrosion testing of metals" ASTM G31-72.
- [20] R. Wislei, A. Garcia, Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al-10 wt% Sn and Al-20 wt% Zn alloys. Materials Science and Engineering, Vol. 420, 2006, Pp. 179-186.
- [21] Z. Skoko, S. Popovic, and G.Stefanic, Microstructure of Al-Zn and Zn-Al Alloys. Croat. Chem. Acta Vol.82, No. 2, 2009, Pp. 405-420.
- [۲۲] حسین اعرابی، مصطفی علیزاده، "تاثیر فرایند مکانیکی برش مذاب بر ریزساختار و خواص خوردگی آلیاژ آلومینیوم - روی - منگنز - آهن" فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، سال چهارم، شماره ۱۱ بهار ۱۳، ۴۵-۵۵ .