

بررسی اثر پیش آماده سازی نانو ذرات زیرکونیوم اکسید بر نحوه توزیع آن ها در آلیاژ آندی Al-Mg-Sn-Ga

مرتضی افشاری^۱، محمدرضا سویزی^{۲*}

^۱ عضو هیات علمی مرکز پژوهش تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
^۲ دانشیار دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

*نویسنده مسئول: mrsovizi@mut.ac.ir

تاریخ ارسال: ۱۳۹۹/۰۴/۲۲ پذیرش ۱۳۹۹/۱۱/۲۸

چکیده

در این تحقیق کامپوزیت هایی با افزودن نانو ذرات زیرکونیوم اکسید به آلیاژ Al-Mg-Sn-Ga با روش به هم زدن مذاب ریخته گری و ساخته شد. رفتار خوردگی آلیاژها با استفاده از روش های تعیین نرخ خوردگی خودبخودی، پتانسیل مدار باز و مدار بسته و راندمان آندی ارزیابی گردید. همچنین میکروساختار این آلیاژها توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه گردید. برای جدا کردن نانو ذرات زیرکونیوم اکسید پیش از افزودن به مذاب چند روش آماده سازی با پودر آلومینیم بررسی و کارایی این روش ها در توزیع نانو ذرات در کامپوزیت های نهایی بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد مخلوط نمودن نانو ذرات زیرکونیوم اکسید با پودر آلومینیم و آسیاب کاری مکانیکی در حضور اتانول و سپس ساخت قرص از مخلوط خشک شده و در نهایت وارد نمودن این قرص در مذاب آلومینیم حاوی عناصر آلیاژی باعث دست یابی به نتایج مطلوب تری نسبت به روش های دیگر می شود. راندمان های آندی آلیاژهای حاوی ۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸ در صد وزنی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید در دانسیته ی جریان ۱۰۰ mA/cm² پس از ۱۴ روز غوطه وری در الکترولیت ۳ درصد وزنی سدیم کلراید به ترتیب مقادیر ۵۹/۰، ۶۴/۴، ۷۷/۹، ۸۲/۹، ۸۳/۱ و ۸۳/۸ درصد به دست آمد و در دانسیته های جریان بیشتر، مقدار راندمان آندی آن ها افزایش یافت. نتایج به دست آمده نشان داد با زیاد شدن غلظت نانو ذرات در کامپوزیت ها، مقدار خوردگی خودبخودی کاهش و راندمان های آندی آن ها افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: زیرکونیوم اکسید نانو ساختار، آند باتری آلومینیم، کامپوزیت، خوردگی خودبخودی، راندمان آندی

Investigation of the Pre-treatment Influence of the Zirconium Oxide Nano-particles on their Distribution in Al-Mg-Sn-Ga Anodic Alloy

M. Afshari¹, M.R. Sovizi^{2*}

¹ Faculty Member, Materials analysis and evaluation research center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

² Associate Professor, Faculty of chemistry and chemical engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

***Corresponding Author: mrsovizi@mut.ac.ir**

Submission: 1399,04,22 Acceptance: 1399, 11, 28

Abstract:

In this study, several composites were fabricated by addition of zirconium oxide nano-particles to the Al-Mg-Sn-Ga alloy with stir casting method. The corrosion behavior of the alloys were evaluated by determination of self-corrosion, open circuit and closed circuit potentials and anode efficiencies. Also, the microstructures of the alloys were studied by optical microscope and scanning electron microscope (SEM). In order to separate ZrO₂ nano-particles before adding to the melt, some pre-treatment methods with aluminum powder were investigated and the effectiveness of these methods in the distribution of nano-particles in final composites was studied. It was found that mixing of ZrO₂ nano-particles with aluminum powder and mechanical milling in the presence of ethanol and then making the pellets from the dry mixture and eventually importing the pellet into the molten aluminum containing alloying elements yields more favorable results than other methods. Anode efficiencies of the alloys containing 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 and 0.8 wt.% of nano- particles of zirconium oxide at current density of 0.6 mA cm⁻² after 14 days of immersion in the 3 wt.% NaCl electrolyte were measured 59.0, 64.4, 77.9, 82.9, 83.1 and 83.8 percent respectively which increased with current densities. The obtained results showed that with increasing the concentration of ZrO₂ nanoparticles in the composites, the self-corrosion rates were decreased and the anodic efficiencies increased, correspondingly..

Keywords: Nano Zirconium Oxide, Aluminum Battery Anode, Composite, Self-Corrosion, Anodic Efficiency.

۱- مقدمه

آلومینیم به دلیل داشتن برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مانند وزن اکی والانی کم، پتانسیل استاندارد منفی، قیمت ارزان و عدم آلودگی برای محیط زیست همواره به عنوان یک منبع انرژی برای باتری های آلومینیمی مطرح بوده است [۴-۱]. این فلز در هوا و محیط های آبی توسط لایه نازکی از آلومینیم اکسید روین می شود که استفاده از آن به عنوان آند را نامناسب می سازد [۷-۵]. برای حذف این لایه مزاحم و فعال سازی آلومینیم از آلیاژ نمودن آن با برخی از عناصر فعال ساز استفاده می شود [۱۱-۸]. همچنین برای بهبود خواص متالورژیکی و الکتروشیمیایی در سال های اخیر از کامپوزیت نمودن آلومینیم و بعضی از آلیاژهای آن با برخی از مواد تقویت کننده در اندازه میکرون یا نانو استفاده شده است [۱۲، ۱۳]. این مواد جدید دارای توانایی ها و خواص فیزیکی و مکانیکی بهبود یافته مانند استحکام و مدول^۱ ویژه بالا، پایداری دمایی در دماهای بالاتر و مقاومت پوششی خوب هستند و مطالعات بر روی این مواد پیشرفته به سرعت در حال انجام است [۱۴، ۱۵]. از انواع تقویت کننده ها می توان به اکسیدهای فلزی اشاره نمود که برخی از آن ها به عنوان مواد سرامیکی شناخته می شوند. افزودن این ذرات مقاوم و دیرگداز با مدول های ارتجاعی بالا به زمینه فلزی منجر به ساخت موادی می شود که ترکیبی از توانایی ها و خواص مواد سرامیکی و زمینه فلزی را دارند. در سال های گذشته مطالعاتی در زمینه افزودن برخی نانو اکسیدهای فلزی به آلیاژ Al-5wt.%Zn که به عنوان آلیاژ پایه آندهای فدا شونده استفاده می شود در منابع علمی گزارش شده است که منجر به کاهش خوردگی خود بخودی^۲ و بهبود برخی خواص الکتروشیمیایی این آلیاژها شده است [۱۹-۱۶]. تقویت کننده های در اندازه نانو به دلیل داشتن انرژی سطحی بالا و عدم خیس شوندگی^۳ در مذاب آلومینیم به سختی وارد آن می شوند [۱۶] و به محض وارد نمودن در مذاب به صورت سرباره در سطح تجمع یافته و با چسبیدن ذرات به همدیگر

باعث تشکیل ذرات بزرگتر کلوخه ای شکل می شوند (Agglomeration). یکی از راهکارها برای غلبه بر این مشکل به منظور پخش شدن یکنواخت نانو ذرات، به هم زدن مذاب توسط یک هم زن مکانیکی در دوره های مشخص جهت تشکیل گرداب است همچنین پیش گرم نمودن نانو ذرات تقویت کننده و رساندن دمای مذاب به حالت شبه جامد^۴ تاثیر مثبتی بر وارد شدن نانو ذرات و توزیع نسبتاً همگن آن ها در مذاب دارد [۲۲-۲۰]. زیرکونیوم اکسید (Zirconia) یک ماده دیر گداز و مقاوم با نقطه ذوب حدود ۲۶۸۰ °C است که مانند سایر تقویت کننده های سرامیکی دارای خواص مطلوبی مانند ضریب انبساط حرارتی کم، مقاومت خوب در برابر شوک های حرارتی، نقطه ذوب بالا، هدایت حرارتی کم و پایداری ترمودینامیکی خوب می باشد [۱۴]. گزارش شده که استفاده از زیرکونیوم اکسید نانو ساختار باعث بهبود خواص الکتروشیمیایی و کاهش خوردگی خودبخودی در برخی از آلیاژهای آندی آلومینیم شده است [۱۸]. بر اساس بررسی های انجام شده در منابع علمی، تاکنون هیچ گونه مطالعه ای در زمینه افزودن اکسیدهای فلزی نانو ساختار به آلیاژهای مورد استفاده به عنوان آند باتری های آلومینیمی انجام نشده است. لذا در این تحقیق آلیاژ Al-۰/۶۵Mg-۰/۱۵Sn-۰/۰۵Ga (wt.%) که در مطالعه قبلی انجام شده توسط نویسندگان به عنوان آلیاژ مناسب برای استفاده به عنوان آند در باتری های آلومینیمی پیشنهاد شده است [۲۳] انتخاب و غلظت های مختلفی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید با چند روش آماده سازی اولیه مختلف به ساختار این آلیاژ اضافه شده و مناسب ترین روش برای دستیابی به توزیع نسبتاً یکنواخت این نانو ذرات در آلیاژ مذکور معرفی شده است. سپس پارامترهایی مانند پتانسیل مدار باز و مدار بسته، خوردگی خودبخودی و راندمان آندی این کامپوزیت ها با هدف استفاده به عنوان آند در باتری های آلومینیمی مورد بررسی قرار گرفته است.

³ Wettability⁴ Semi solid¹ Modulus² Self-corrosion

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

آلومینیم مصرفی جهت ساخت آلیاژها و نمونه های کامپوزیت، دارای گرید P۰۴۰۶ از تولیدات شرکت آلومینیم المهدی هرمز آل و دارای خلوص حداقل ۹۹/۹۰ درصد بوده است. برای ساخت آلیاژ از منیزیم با خلوص ۹۹/۹۸ درصد (Aldrich)، قلع با خلوص ۹۹/۹۹ درصد (Alfa Aesar) و گالیم با خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد (Aldrich) به عنوان عناصر آلیاژی استفاده شد. علاوه بر این از نانو پودر زیرکونیوم اکسید با میانگین اندازه ی ذرات ۴۰ نانومتر و حداقل خلوص ۹۹ درصد (US Research Nanomaterials, Inc.) استفاده شد که مقدار TiO_2 ، Fe_2O_3 ، SiO_2 ، Al_2O_3 و Cl در آن به ترتیب به مقدار کمتر از ۰/۰۲۶، ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۶، ۰/۰۰۳ و ۰/۰۵ درصد وزنی بود [۲۴]. همچنین از پودر آلومینیم با درصد خلوص بیشتر از ۹۹/۵ درصد و میانگین قطر ذرات حدود ۴۵ میکرون (Alfa Aesar) جهت مخلوط نمودن با نانو پودر زیرکونیوم اکسید و تهیه قرص استفاده شد. الکترولیت مورد استفاده در تمامی آزمون ها محلول سه درصد وزنی سدیم کلراید بوده که جهت ساخت آن از سدیم کلراید با حداقل خلوص ۹۹/۵ درصد (Merck) و آب فاقد یون تهیه شده با سیستم خالص ساز Millipore استفاده شد. جهت اچ نمودن (Etching) نمونه های آلیاژ از محلول اچانت کلر $\text{ml HNO}_3 + 3 \text{ ml HCl} + 2 \text{ ml HF}$ (۱۴۰ ml H_2O + ۵) استفاده شد که HCl ، HNO_3 و HF به ترتیب دارای غلظت های ۱۲/۱، ۱۴/۴ و ۲۲/۶ مولار و همگی دارای خلوص تجزیه ای و از تولیدات شرکت Merck بودند. همچنین برای حذف محصولات خوردگی از سطح نمونه ها از CrO_3 و H_3PO_4 غلیظ ۱۴/۸ مولار دارای خلوص تجزیه ای (Merck) استفاده شد علاوه بر این از سولفات مس پنج آبه، اسید سولفوریک غلیظ ۱۸/۰ مولار و اتانول با خلوص تجزیه ای (Merck) برای تهیه ی محلول کولومتر در آزمون های الکتروشیمیایی استفاده شد.

۲-۲- روش ساخت کامپوزیت ها

برای ساخت کامپوزیت های آندی حاوی غلظت های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸ درصد وزنی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید از روش به هم زدن مکانیکی مذاب استفاده شد. بدین منظور از یک هم زن چهار پره ای از جنس تیتانیوم که پره های آن تحت زاویه ۴۵ درجه بر روی یک میله تیتانیومی جوشکاری و توسط یک موتور چرخاننده با سرعت قابل تنظیم چرخانده می شد استفاده گردید. به منظور افزایش دقت و رسیدن به ترکیب درصد مورد نظر از عناصر در نمونه های نهایی، آمیزان های دوتایی از آلومینیم با تک تک عناصر آلیاژی به صورت جداگانه تهیه گردید (Master Alloys). از روش اسپکترومتری نشر اتمی توسط یک دستگاه ICP مدل Optima 5300 DV ساخت کمپانی Perkin Elmer برای تعیین غلظت عناصر (با روش افزایش استاندارد برای حذف مزاحمت نشری آلومینیم) استفاده شد. بوته حاوی آلومینیم خالص درون یک کوره القایی ساخت شرکت صنایع اخگر کوره وارد و تا دمای 720°C جهت ذوب حرارت داده شد. پس از ذوب آلومینیم، مقدار مورد نیاز از عناصر آلیاژی به صورت آمیزان که قبلا توزین و آماده سازی شده بود به درون مذاب اضافه گردید. پس از وارد نمودن هم زن به درون بوته، وزن معینی (بر اساس غلظت نهایی اکسید نانو ساختار در آلیاژ) از مخلوط قرصی شکل پرس شده که حاوی نانو ذرات زیرکونیوم اکسید مخلوط شده با پودر آلومینیم توسط روش آسیاب کاری مکانیکی و روش هم زدن ساده در اتانول بوده و به مدت یک ساعت در دمای 450°C پیش گرم شده بود به درون مذاب انداخته شد و هم زدن با سرعت ۱۲۲۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه با ایجاد گرداب در وسط مذاب ادامه یافت. پس از این مدت هم زدن متوقف و میله ی هم زن از چرخاننده جدا شده و مذاب بلافاصله به درون قالب پیش گرم شده ریخته شد. پس از خنک شدن، نمونه ی ریخته شده از قالب خارج و پس از برش، جهت ساخت نمونه های آزمایشی از طریق تراشکاری مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- آزمون های الکتروشیمیایی

۲-۳-۱- آزمون غوطه وری^۶

این آزمون جهت تعیین میزان خوردگی خودبخودی نمونه ها و مطابق با استاندارد ASTM G31-12 انجام شد [۲۵]. نمونه کامپوزیت های آندی با ابعاد ۳×۲۵×۲۵ mm و با وزن اولیه مشخص به مدت ۲۱ روز به صورت جداگانه در درون ۵۰۰ میلی لیتر محلول الکترولیت ۳ درصد وزنی کلرید سدیم به صورت ساکن قرار داده شدند. پس از این مدت، آندها از محلول خارج شده و جهت حذف محصولات خوردگی با محلول حاوی ۵۰ میلی لیتر فسفریک اسید غلیظ و ۲۰ گرم CrO₃ در یک لیتر آب در دمای ۸۰°C به مدت ۵ دقیقه تمیز شدند. نمونه ها پس از شستشو با آب فاقد یون و استون، خشک و مجدداً وزن شدند. مقدار خوردگی خودبخودی توسط رابطه ۱ محاسبه گردید [۲۵].

$$(1) \quad \text{کاهش وزن} \\ \text{زمان غوطه وری} \times \text{مساحت سطح} = \text{نرخ خوردگی} (g \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1})$$

در این مطالعه به منظور اطمینان از تکرارپذیری نتایج، تمامی آزمون ها حداقل دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شده است. تمامی آزمون ها در دمای اتاق انجام شده است.

۲-۳-۲- آزمون های تغییرات پتانسیل مدار باز^۷

پتانسیل مدار بسته^۸

نمونه های آزمایشی استوانه ای شکل مانت شده که تنها ۰/۸ cm² از سطح مقطع آن ها در تماس با الکترولیت قرار داشت به مدت ۱۴ روز در درون یک لیتر محلول ۳ درصد وزنی کلرید سدیم قرار گرفته و تغییرات پتانسیل مدار باز و مدار بسته ی آن ها در این مدت توسط یک دستگاه مولتی متر دیجیتال با امپدانس بالا (Victor VC97) نسبت به SCE تحت پایش قرار گرفت. پتانسیل مدار بسته، با اتصال الکتریکی هر نمونه به کاتدی از جنس فولاد کربنی با نسبت مساحت سطح ۱۰:۱ و اعمال دانسیته ی جریان ۱ mA cm⁻²

جهت تهیه ی مخلوط پودر نانو ذرات زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم از دو دستگاه آسیاب سیاره ای FRITSCH مدل Pulverisette 5 دارای گلوله هایی با قطر ۱ cm و سیلندرهایی با قطر داخلی ۱۰ cm از جنس SiC و یک دستگاه آسیاب سیاره ای Retsch مدل PM 100 دارای گلوله هایی با قطر ۰/۵ cm و سیلندرهایی با قطر داخلی ۶ cm از جنس زیرکونیا استفاده شد. همچنین به منظور تهیه قرص از مخلوط دو پودر ذکر شده، از یک آون خلاء Gallenkamp برای خشک کردن پودر، یک قالب با قطر داخلی حدود سه سانتی متر از جنس فولاد زنگ نزن و یک دستگاه پرس هیدرولیک ساخت کارخانه ی ماشین سازی کریمی استفاده شد. علاوه بر این جهت پخش نانو ذرات زیرکونیوم اکسید در اتانول حاوی پودر آلومینیم، دستگاه تولید امواج اولتراسونیک hielscher مدل UIP1000hd با پروپ میله ای و حمام اولتراسونیک LIARRE مدل STARSONIC 18-35 مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برای هم زدن مخلوط نانو پودر زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم در حلال اتانول، از یک هم زن مغناطیسی Heidolph مدل MR 2002 و یک الکتروود دیسک چرخان EG&G PARC مدل 616 همراه با یک هم زن دو پره ای از جنس فولاد که سطح آن توسط چسب عایق پوشانده شده بود استفاده شد. میکروساختار تمامی نمونه ها پس از اچ شدن، با استفاده از میکروسکوپ نوری Olympus مدل BH تحت بررسی قرار گرفته و تصاویر لازم گرفته شد. علاوه بر این، تصاویر نمونه ها در بزرگنمایی های بالا با استفاده از میکروسکوپ های الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) TESCAN مدل MIRA3 و مدل VEGA3 که هر دوی آن ها دارای طیف سنج پخش انرژی اشعه ایکس (EDS) بودند ثبت گردید و فازهای مختلف در آلیاژها و نیز نانو ذرات افزوده شده، توسط روش EDS آنالیز شد.

^۸ Closed Circuit Potential (CCP)

^۶ Immersion Test

^۷ Open Circuit Potential (OCP)

۱/۵ بین آند و کاتد توسط یک سیستم پتانسیواستات/گالوانواستات SAMA مدل ۵۰۰، اندازه گیری شد.

۳-۲-۳-۲- آزمون تعیین راندمان آندی^۹

هدف از انجام این آزمون تعیین مقدار مصرف آند با اندازه گیری میزان کاهش وزن آن در طول اعمال جریان ثابت در مدت زمان ۱۴ روز بوده و مطابق با استاندارد NACE TM0190-2012 انجام گردید [۲۶]. برای انجام این آزمون نمونه هایی به شکل مکعب مستطیل و با مساحت حدود 20 cm^2 ساخته شده و پس از شستشو توسط آب و چربی زدایی توسط استون و خشک کردن، توزین شدند. به یکی از سطوح نمونه ها سیم پوشش دار مسی متصل گردید و تنها سطح اتصال به سیم توسط چسب عایق و مقاوم پوشانده شد. سپس آماده سازی سطح این نمونه ها از طریق صیقل کاری با کاغذهای ساینده ی شماره ی ۱۲۰ تا شماره ی ۱۲۰۰ انجام شد. تمامی نمونه ها به منظور چربی زدایی و حذف لایه ی اکسید سطحی، قبل از انجام آزمون های الکتروشیمیایی به مدت یک دقیقه در محلول سود ۰/۱ مولار غوطه ور شده و سپس توسط آب بدون یون و نهایتاً با استون شستشو داده شده و در هوا خشک شدند. نمونه آند پس از آماده سازی سطحی به یک کاتد از جنس فولاد کربنی با نسبت مساحت سطح ۲۰:۱ متصل شده و در درون الکترولیت به مدت ۱۴ روز غوطه ور گردید. دانسیته جریانی به مقدار 0.067 mA cm^{-2} توسط یک دستگاه منبع تغذیه MEGATEK مدل MP3005D به آند اعمال شد و میزان دقیق بار عبوری از مدار توسط یک کولومتر مسی که به صورت سری در مدار قرار داده شده بود اندازه گیری و محاسبه شد. پس از گذشت ۱۴ روز، نمونه آزمایشی خارج و پس از شستشو دوباره توزین گردید. ظرفیت جریان آند بر اساس رابطه ۲ محاسبه گردید.

$$(2) \quad \text{ظرفیت جریان } (A \text{ h Kg}^{-1}) = C / W \times 1000$$

که در آن C مقدار بار عبور کرده در مدت ۱۴ روز (۳۳۶ ساعت) بر حسب ampere.hours و W مقدار کاهش وزن نمونه آندی بر حسب گرم می باشد. مقدار بار عبور کرده که توسط کولومتر مسی تعبیه شده در مدار اندازه گیری شده با رابطه ۳ محاسبه گردید.

$$(3) \quad C (A \text{ h}) = 0.8433 W_{\text{CU}}$$

که W مقدار وزن افزایش یافته سیم مسی کاتدی بر حسب گرم می باشد. و راندمان آند با در نظر گرفتن مقدار جریان تئوری برای آند آلومینیمی به مقدار $2981 A \text{ h Kg}^{-1}$ ، توسط رابطه ۴ به دست آمد.

$$(4) \quad \text{ظرفیت جریان به دست آمده} \times 100 = \frac{\text{ظرفیت جریان تئوری}}{\text{ظرفیت جریان تئوری}} (\%) = \text{راندمان آند}$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساخت کامپوزیت ها با روش های پیش آماده

سازی مختلف و بررسی میکروساختاری آن ها

همان گونه که بدان اشاره شد تاکنون هیچ گونه مطالعه ای در زمینه ی افزودن نانو ذرات به آلیاژهای مصرفی به عنوان آند باتری های آلومینیمی که حاوی مقادیر بسیار کم از عناصر آلیاژی در ساختار خود هستند در منابع علمی وجود ندارد. تنها اطلاعات بسیار اندکی در مورد اضافه کردن نانو ذرات اکسیدهای فلزی به ساختار پایه ی آندهای فدا شونده (Al-5wt.%Zn) در مقالات وجود دارد [۱۶-۱۹، ۲۷] که همین اطلاعات در ابتدا به عنوان اساس روش کار ریخته گری آلیاژ حاوی نانو ذرات قرار گرفت. به منظور جلوگیری از به هم ریختن ساختار آلیاژ آندی (۰/۰۵Ga (wt.% - ۰/۱۵Sn - ۰/۶۵Mg - Al)، کمترین و بیشترین غلظت نانو ذرات در آلیاژ، تقریباً معادل کمترین و بیشترین مقدار عناصر آلیاژی موجود

⁹ Anodic Efficiency

مخلوط به درون یک فویل آلومینیم پیچیده شده و در ریخته گری مجدد مطابق روش شرح داده شده به درون مذاب انداخته شد و به سرعت توسط میله ی گرافیتی به کف بوته هدایت و سپس مذاب به مدت پنج دقیقه به صورت دستی به هم زده شد. مشاهدات نشان داد ذرات زیرکونیوم اکسید افزوده شده، پس از ذوب پودر آلومینیم مجدداً به طرف سطح مذاب حرکت کرده و از آن جدا شدند. در ادامه ی کار، به منظور افزایش راندمان مخلوط شدن پودر آلومینیم با نانو ذرات زیرکونیوم اکسید، از آسیاب کاری مکانیکی خشک استفاده گردید. بدین منظور از یک دستگاه آسیاب سیاره ای FRITSCH با سیلندر و گلوله هایی از جنس کاربید تنگستن استفاده شد. مخلوط ۳:۱ از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم به درون سیلندر دستگاه آسیاب سیاره ای ریخته شد و پس از افزودن گلوله به مقدار ۱۰ برابر وزن پودر موجود، دهانه ی سیلندر بسته شد. به منظور جلوگیری از اکسید شدن پودر آلومینیم در اثر انرژی بالای برخورد گلوله ها و بالا رفتن دمای سیلندر، با دمش گاز آرگون اکسیژن داخل آن خارج و فضای گاز بالاسری مخلوط پودر در درون سیلندر با گاز آرگون پر گردید. سپس دستگاه به مدت سه ساعت با دور ۱۰۰ rpm شروع به کار نمود. پس از اتمام زمان مورد نظر، مخلوط پودر که تصویر آن در شکل ۱ ب نشان داده شده از درون سیلندر خارج شد. شکل ۲ الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مخلوط ۳:۱ از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم را پس از فرآیند آسیاب کاری مکانیکی نشان می دهد. آنالیز EDS انجام گرفته روی نقطه ی A در این شکل نیز در شکل ۲ ب ارایه شده است. نتایج آنالیز نشان می دهد که مخلوط دارای درصد وزنی مورد انتظار برای اجزای خود بوده و بنابراین فرآیند مخلوط شدن دو پودر به درستی انجام شده است.

در فرآیند ریخته گری مجدد برای ساخت آلیاژی با مقدار ۰/۲ درصد زیرکونیوم اکسید نانو ساختار، مخلوط پودر آسیاب کاری شده که در داخل یک فویل آلومینیمی قرار داده شده بود به درون

در آن (گالیم به مقدار ۰/۰۵ درصد وزنی کمترین مقدار و منیزیم به مقدار ۰/۶۵ درصد وزنی بیشترین مقدار) انتخاب شد و ساخت آلیاژهای آندی نهایی حاوی غلظت های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸ درصد وزنی از نانو پودر زیرکونیوم اکسید مد نظر قرار گرفت. پس از ذوب آلومینیم خالص در دمای 720°C در بوته ی گرافیتی، مقادیر متناسبی از آمیزان عناصر آلیاژی که معادل با ۰/۶۵، ۰/۱۵ و ۰/۰۵ درصد از منیزیم، قلع و گالیم در آلیاژ نهایی بود مطابق روش ذکر شده در بخش ۲-۲ به بوته افزوده شد. سپس نانو ذرات زیرکونیوم اکسید (معادل ۰/۲ درصد وزنی در آلیاژ) در دمای 720°C به درون بوته اضافه شده و مذاب توسط یک میله ی گرافیتی به صورت دستی به هم زده شد. مشاهدات نشان داد تمامی نانو ذرات افزوده شده در سطح مذاب باقی مانده و علیرغم به هم زدن دستی مذاب، ورود نانو ذرات به درون آن صورت نگرفت. دلیل این امر متفاوت بودن ماهیت این اکسیدهای فلزی با آلومینیم زمینه از نظر دانسیته و ساختار بلوری بوده که همین اختلافات منجر به عدم ترشوندگی آن ها درون مذاب آلومینیم می شود. برای رفع این مشکل، در ذوب بعدی نانو ذرات توزین شده در درون یک فویل آلومینیمی پیچیده شده و این فویل پس از ذوب شدن آلومینیم خالص زمینه در کوره القایی و اضافه شدن عناصر آلیاژی به درون بوته انداخته شده و توسط میله ی گرافیتی به طرف کف بوته هدایت و مذاب به مدت سه دقیقه توسط میله ی گرافیتی به صورت دستی به هم زده شد. مشاهدات نشان داد نانو ذرات زیرکونیوم اکسید افزوده شده، توسط مذاب تر نشده و مجدداً از درون مذاب جدا و در سطح آن تجمع یافتند. در ادامه ی کار، به منظور ساخت آلیاژ حاوی ۰/۲ درصد وزنی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید و با هدف جدا نمودن نانو ذرات به هم چسبیده در نانو پودر اولیه، وزن مورد نظر از این نانو پودر با وزن معینی از پودر خالص آلومینیم که تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آن در شکل ۱ الف نشان داده شده به نسبت ۳:۱ مخلوط گردید و به مدت دو ساعت توسط یک دستگاه توربولانس میکسر^۱ به هم زده شد. این

¹ Turbula Mixer

مذاب افزوده شد و پس از هم زدن به مدت سه دقیقه، مذاب در درون قالب ریخته شد. به دلیل مخلوط شدن مناسب نانو ذرات با پودر آلومینیم، با نگاه به درون مذاب هیچ گونه آثاری از جدایش ذرات مشاهده نگردید. بنابراین جهت بررسی نحوه ی توزیع نانو ذرات در درون آلیاژ، پس از برش قطعه ی ریخته گری شده، نمونه هایی از آن برای انجام بررسی های میکروساختاری تحت صیقل کاری قرار گرفته و پولیش نمونه ها تا آینه ای شدن سطح آن ها^۱ انجام گرفت. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی این آلیاژ ریخته گری شده را نشان می دهد. شکل ۳ نقاطی را در میکروساختار آلیاژ نشان می دهد که در آن نقاط تجمع از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید یا عناصر آلیاژی اتفاق افتاده است. همچنین اطراف این نقاط توسط هاله ای تیره رنگ احاطه شده است (شکل ۳ ب). بررسی های انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که این نقاط مراکز تجمع نانو ذرات زیرکونیوم اکسید هستند که اجازه ی پخش شدن در درون آلیاژ را نیافته اند. شکل ۳ ج تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از این نقاط و شکل ۳ د تصویری از درون کادر مشخص شده در شکل ۳ ج را در بزرگنمایی بالاتر نشان می دهد. که در شکل ۳ ج مشخص شده A روی نقطه ی EDS انجام آنالیز نشان داد که هاله ی تیره رنگ اشاره شده، آلومینیم اکسید بوده که نتیجه ی آنالیز آن در شکل ۳ ه نشان داده شده است. همچنین که در شکل ۳ د مشخص شده نشان B بر روی نقطه ی EDS آنالیز داد که این ذرات اکسیدهای زیرکونیوم تجمع یافته هستند که نتیجه این آنالیز نیز در شکل ۳ و ارایه شده است. می توان نتیجه گیری نمود که علیرغم تزریق گاز آرگون، به دلیل نفوذ اکسیژن به درون سیلندر حاوی مخلوط پودر نانو ذرات زیرکونیوم اکسید و آلومینیم در حین آسیاب کاری مکانیکی، سطح خارجی برخی از ذرات توسط لایه ای از آلومینیم اکسید پوشانده شده و این لایه ی اکسیدی به دلیل داشتن نقطه ی ذوب بالاتر مانع از ذوب شدن و

حل شدن محتویات داخل خود در مذاب آلومینیم شده است. همچنین بررسی سایر تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد ذرات تجمع یافته به مقدار زیاد در نمونه ی آلیاژ وجود داشته و توزیع همگنی از نانو ذرات در نمونه به وجود نیامده است. به منظور ایجاد بهبود در توزیع نانو ذرات زیرکونیوم اکسید درون آلیاژ، شیوه ی هم زدن از دستی به مکانیکی تغییر یافت. بدین منظور یک هم زن تیتانیومی با چهار پره ساخته شد و به یک موتور چرخاننده که توانایی چرخاندن هم زن در سرعت های مختلف را داشت متصل گردید. به منظور جلوگیری از به هم چسبیدن نانو ذرات و تشکیل ذرات درشت تر قبل از وارد شدن به مذاب از مخلوط نمودن این نانو ذرات با پودر آلومینیم استفاده شد. بدین منظور سه روش مختلف برای تهیه مخلوط همگن نانو ذرات زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم مورد استفاده قرار گرفت. در روش اول وزن معینی از پودرهای زیرکونیوم اکسید در اندازه نانو و آلومینیم در اندازه میکرون با نسبت ۳:۱ در دو بشر جداگانه ریخته شد. مقدار ۵۰ و ۵۰۰ میلی لیتر اتانول ۹۵ درصد به ترتیب درون بشر حاوی پودر زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم اضافه شد. بشر حاوی پودر آلومینیم بر روی یک دستگاه هم زن مغناطیسی که خود در زیر پروب^۲ یک دستگاه سونیکاتور^۱ با انرژی بالا تعبیه شده بود قرار داده شد و با سرعت ۶۰۰ rpm جهت ایجاد سوسپانسیون پودر آلومینیم در اتانول به هم زده شد به طوری که در این سرعت هم زدن، تمامی پودر آلومینیم از کف بشر جدا و در درون اتانول پخش شد. همزمان بشر حاوی نانو پودر زیرکونیوم اکسید در اتانول در درون یک دستگاه حمام اولتراسونیک قرار گرفته و به مدت ۱۰ دقیقه در معرض امواج اولتراسونیک قرار گرفت. سپس پروب دستگاه سونیکاتور به درون بشر حاوی سوسپانسیون در حال چرخش پودر آلومینیم وارد شد و دستگاه برای تولید امواج اولتراسونیک روشن گردید. در این مرحله بشر حاوی ذرات جدا شده ی زیرکونیوم اکسید نانو ساختار در اتانول،

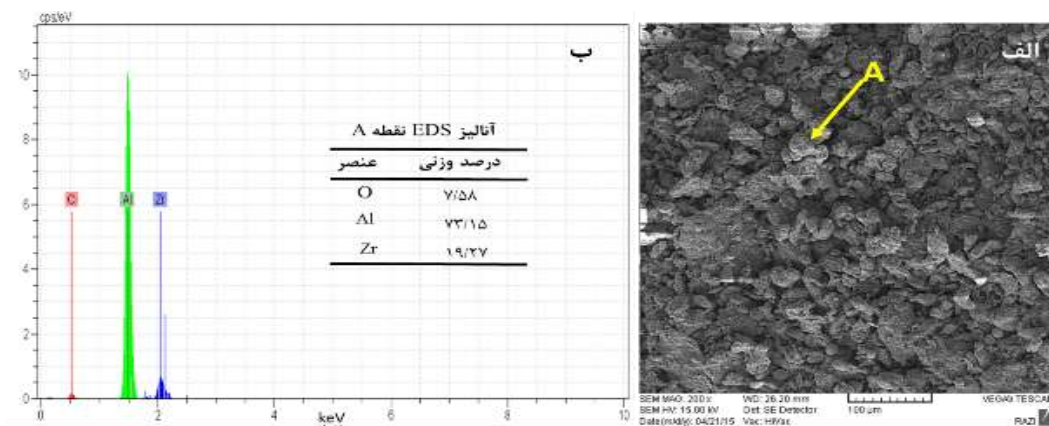
^۱ Sonicator^۱ Polishing^۱ Probe

شد و پس از تبخیر کامل اتانول، پودر درون بشر به مدت سه ساعت جهت خشک شدن به درون یک آون در دمای 90°C منتقل شد. پودر خشک شده به درون قالب فولادی ریخته شده و توسط یک دستگاه پرس در فشار 150 kg cm^{-2} به مدت ۱۵ دقیقه فشرده شد و قرص های خارج شده از قالب جهت آلیاژسازی مورد استفاده قرار گرفت.

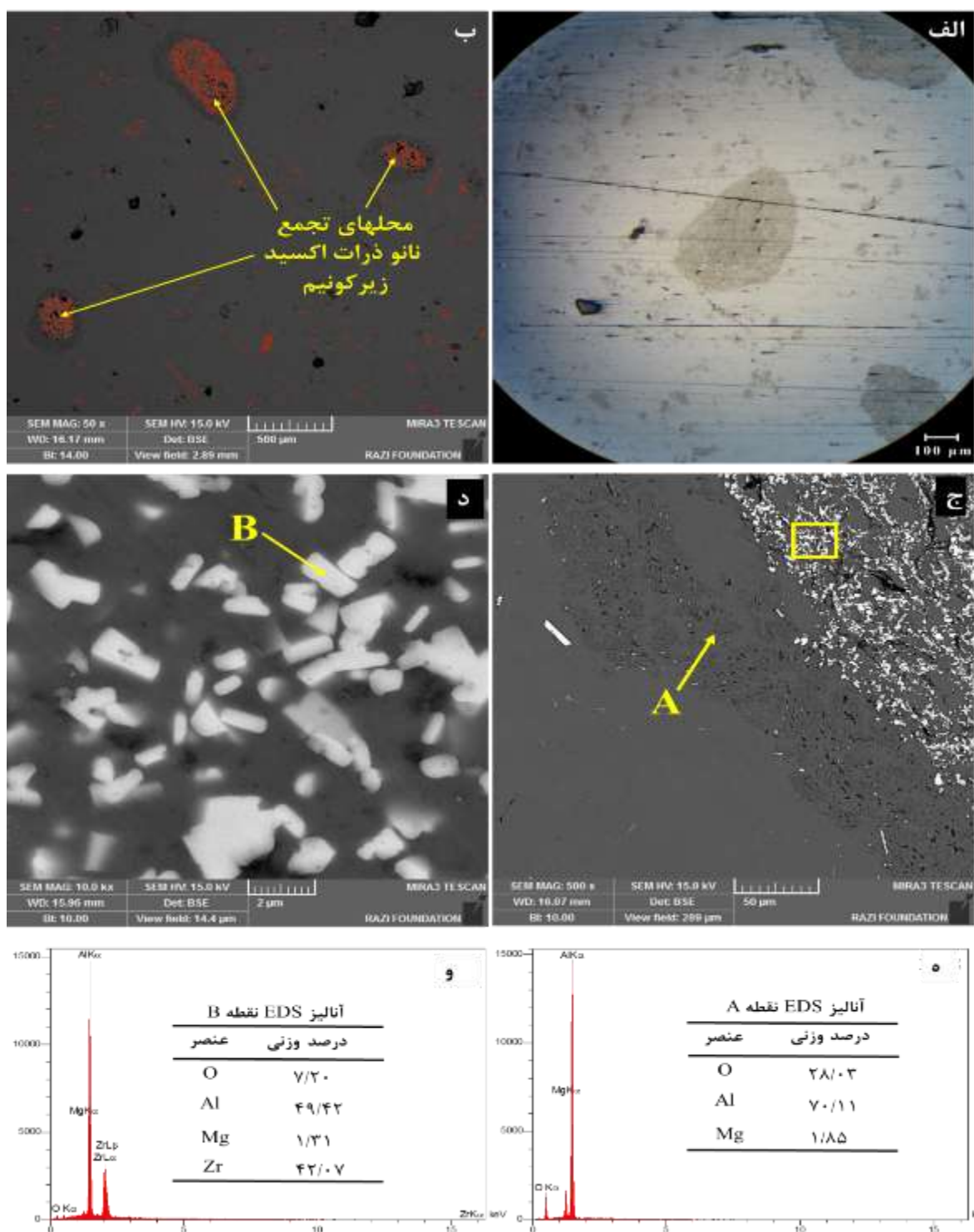
از حمام اولتراسونیک خارج و تمام محتویات آن به درون بشر حاوی پودر آلومینیم افزوده شد. پس از ۱۵ دقیقه دستگاه هم زن مغناطیسی و همچنین دستگاه سونیکاتور خاموش و پس از بیرون کشیدن پروب سونیکاتور از درون بشر، سوسپانسون موجود به حال خود رها شد تا ته نشینی همزمان ذرات پودر آلومینیم و نانو ذرات زیرکونیوم اکسید انجام شود. پس از یک ساعت، بشر حاوی پودر ته نشین شده در درون یک حمام آب در دمای 90°C قرار داده



شکل ۱: (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر آلومینیم خالص اولیه و (ب) تصویر مخلوط پودر آلومینیم و نانو ذرات زیرکونیوم اکسید پس از آسیاب کاری مکانیکی خشک.



شکل ۲: (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مخلوط نانو ذرات زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم پس از فرآیند آسیاب کاری مکانیکی خشک و (ب) آنالیز EDS نقطه A.

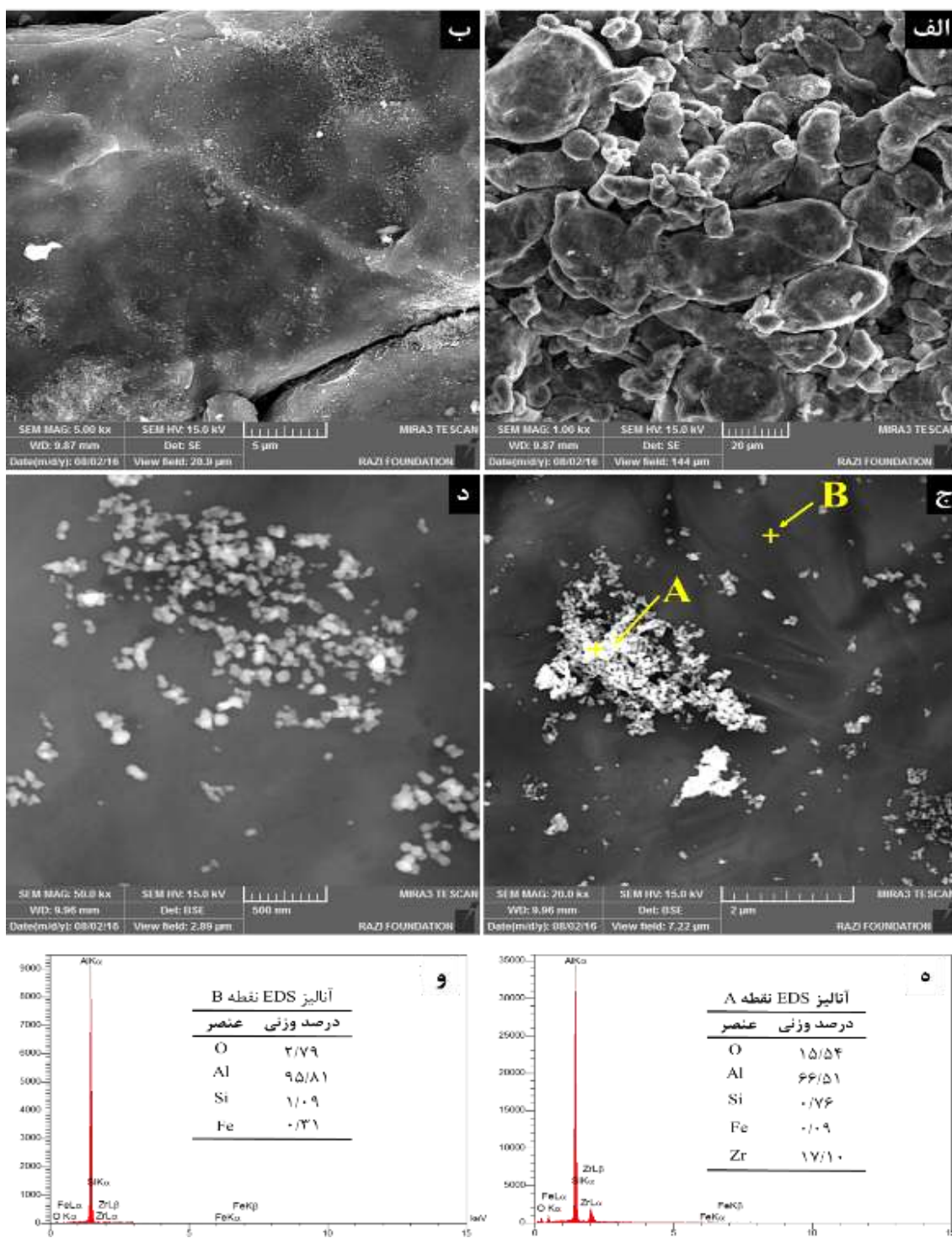


شکل ۳: الف) تصویر میکروسکوپ نوری و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ $0.05\text{Ga}-0.15\text{Sn}-0.65\text{Mg}$ حاوی 0.2% درصد وزنی زیرکونیوم اکسید نانو ساختار، ج) تصویر یکی از نقاط تجمع نانو ذرات، د) تصویر با بزرگنمایی بالا از درون کادر مشخص شده در تصویر ج، ه) آنالیز EDS نقطه A و و) آنالیز EDS نقطه B.

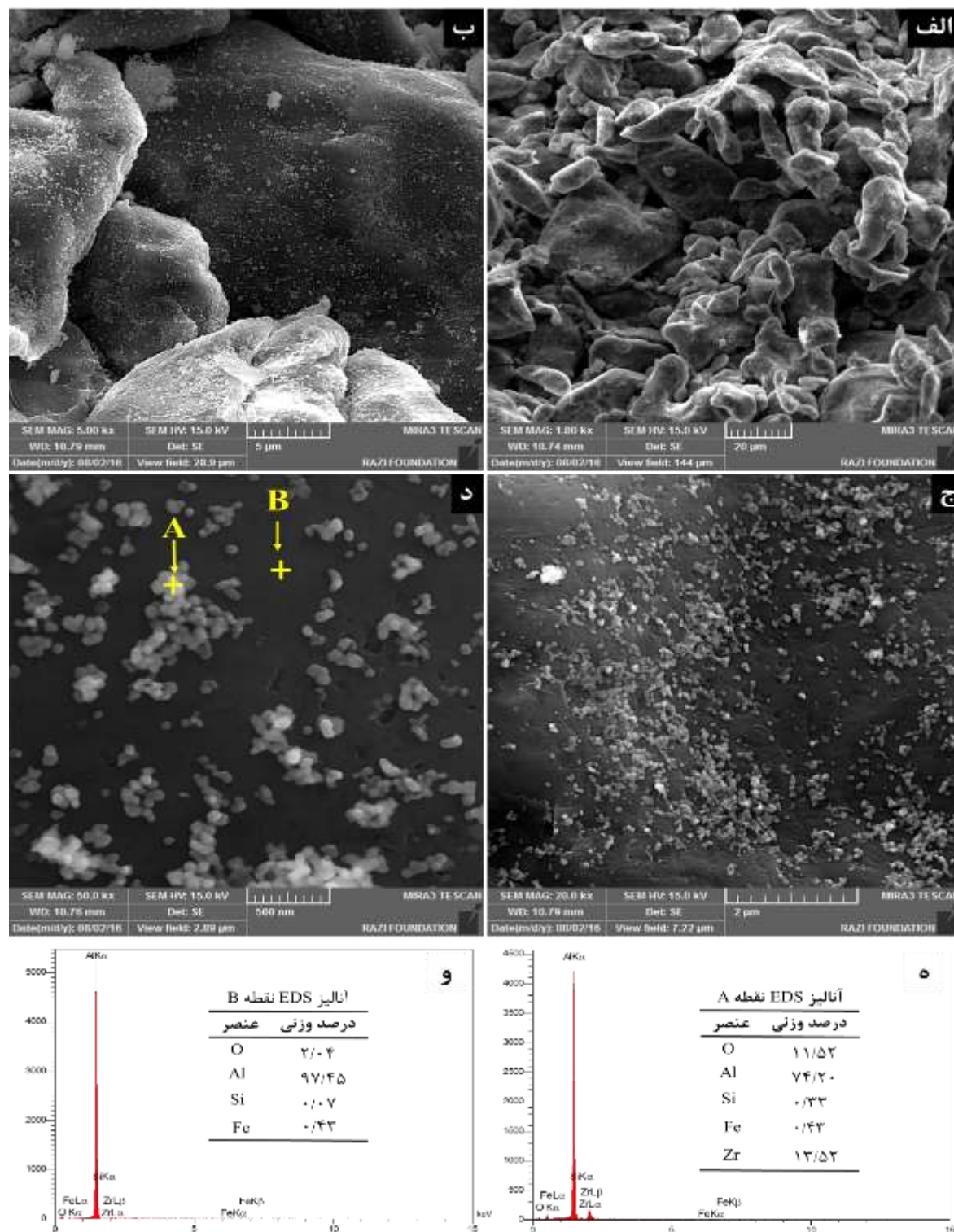
به دست آمده از طریق روش های اول و دوم دارای جدایش و توزیع نانو ذرات زیرکونیوم اکسید تقریباً یکسانی در درون ذرات پودر آلومینیم بوده و علیرغم مشاهده ی تجمع ذرات اکسیدی نانو ساختار در برخی از نقاط، توزیع نسبتاً قابل قبولی در بقیه ی نقاط انجام شده است. مقایسه ی تصاویر ارایه شده در شکل ۴ و شکل ۵ نشان می دهد که میزان جدایش و توزیع نانو ذرات زیرکونیوم اکسید در قرص های به دست آمده از روش سوم نسبت به روش اول به نحو نسبتاً بهتری انجام شده است. همچنین آنالیزهای EDS انجام شده روی نقاط A و B که در شکل ۴ و شکل ۵ ارایه شده نشان داد که ذرات سفید رنگ نقطه ی A همان نانو ذرات زیرکونیوم اکسید هستند که بر روی بخش خاکستری رنگ B که ذرات در اندازه میکرون پودر آلومینیم می باشند قرار گرفته اند. لذا با جمع بندی این بررسی ها، روش سوم برای تهیه ی قرص های مورد نیاز انتخاب شد و آلیاژهای نهایی حاوی غلظت های مختلفی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید با روش ریخته گری با به هم زدن مذاب مطابق توضیحات ارایه شده در بخش ۲-۲ ساخته شده و برای انجام آزمون ها مورد استفاده قرار گرفتند. شکل ۶ الف و ب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت های ریخته گری شده حاوی مقادیر ۰/۴ و ۰/۸ درصد وزنی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید را در بزرگنمایی های مختلف نشان می دهد. در شکل ۶ ج توزیع مقدار ۰/۸ درصد وزنی از نانوذرات در درون یکی از مرز دانه های کامپوزیت در بزرگنمایی بالاتر نشان داده شده است همچنین شکل ۶ د نیز آنالیز EDS انجام شده روی یکی از نانو ذرات (نقطه A در شکل ۶ ج) را نشان می دهد که با توجه به ترکیب بدست آمده، این نانو ذره از نوع زیرکونیوم اکسید بوده است. همچنین نتایج به دست آمده نشان داد علاوه بر حضور نانو ذرات در فضای بین دانه ای بخش زیادی از آن ها در هنگام انجماد وارد مرز دانه ها شده و در این نقاط رسوب نموده اند.

در روش دوم هر دو ظرف حاوی پودر آلومینیم و نانو پودر زیرکونیوم اکسید در اتانول در درون حمام اولتراسونیک قرار داده شدند. یک هم زن فولادی با دو پره ی روبروی هم تحت زاویه ی 45° روی یک میله ی تو خالی پایه جوشکاری و سطح آن توسط یک چسب عایق پوشانده شد. سپس این پره ی هم زن بر روی میله ی یک الکتروود دیسک چرخان سوار و از بالا درون بشر حاوی پودر آلومینیم در اتانول وارد شده و با سرعت ۵۰۰ rpm شروع به کار نمود تا تمامی پودر آلومینیم درون ظرف را در داخل اتانول پخش نماید. همزمان حمام اولتراسونیک روشن شده و پس از ۱۰ دقیقه، ظرف حاوی نانو ذرات زیرکونیوم اکسید پخش شده در اتانول از حمام خارج و تمام محتویات آن به درون ظرف حاوی سوسپانسیون پودر آلومینیم تخلیه شد. پس از ۱۵ دقیقه حمام اولتراسونیک و هم زن خاموش و ظرف حاوی سوسپانسیون به حال خود رها شد. پس از ته نشینی ذرات، حلال آن مطابق روش شرح داده شده تبخیر و پس از خشک شدن پودر، قرص از آن تهیه شد. در روش سوم مخلوط نانو پودر زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم با نسبت ۳:۱ درون سیلندری از جنس زیرکونیا ریخته شده و با ۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۵ درصد خیس شد. گلوله هایی از جنس زیرکونیا به مقدار ۱۰ برابر وزن مخلوط پودر موجود، به درون سیلندر اضافه شده و در درون یک دستگاه آسیاب سیاره ای قرار داده شد. این مخلوط به مدت ۲ ساعت در سرعت ۱۰۰ rpm تحت آسیاب کاری مکانیکی تر^۴ قرار گرفت و پس از آن محتویات درون سیلندر به درون یک الک با اندازه مش ۱۰ ریخته شد به طوری که تنها گلوله ها روی الک باقی ماند و مخلوط همراه با اتانول به ظرف زیر الک منتقل شد. این مخلوط مطابق روش شرح داده شده تبخیر و پس از خشک شدن پودر، قرص از آن تهیه و در ریخته گری نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت.

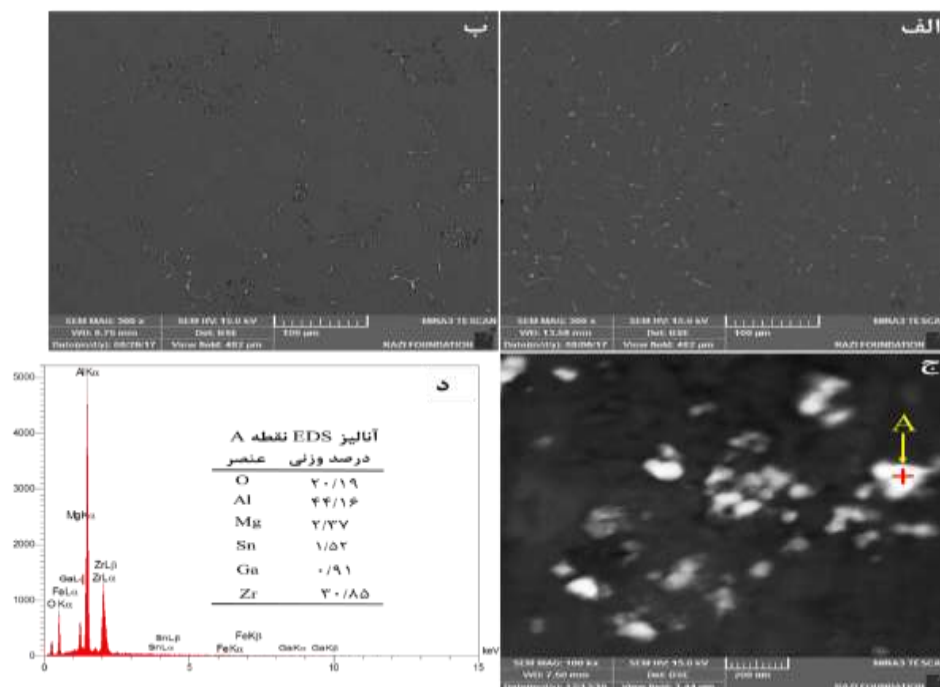
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده از مقطع عرضی قرص های تهیه شده از هر سه روش نشان داد که قرص های



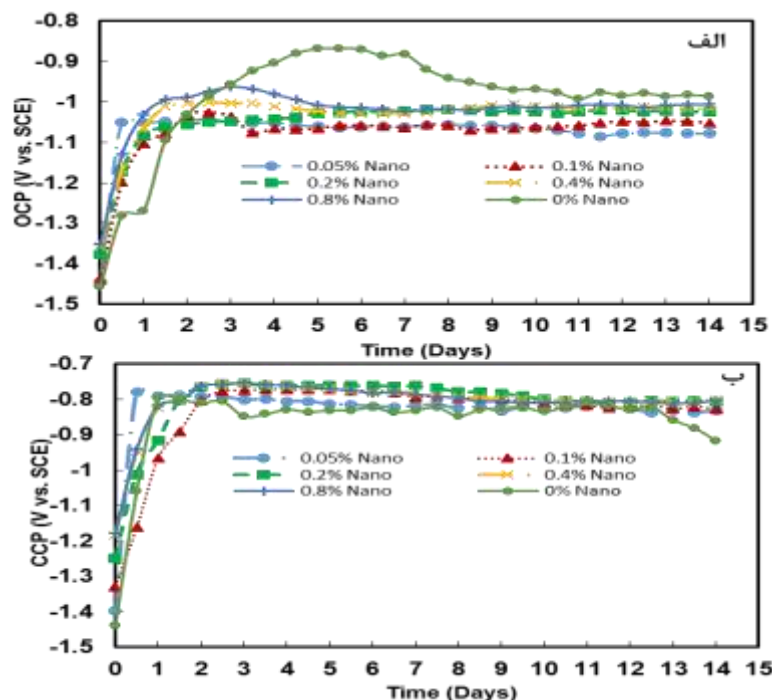
شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی قرص تهیه شده از مخلوط نانو ذرات زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم با روش استفاده از همزن و سونیکاتور دارای پروب در بزرگنمایی‌های الف) ۱۰۰۰ برابر، ب) ۵۰۰۰ برابر، ج) ۲۰۰۰۰ برابر و د) ۵۰۰۰۰ برابر همراه با آنالیز EDS انجام شده روی ه) نقطه‌ی A و و) نقطه‌ی B.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی قرص تهیه شده از مخلوط نانوذرات زیرکونیوم اکسید و پودر آلومینیم با روش استفاده از آسیاب سیاره‌ای در بزرگنمایی‌های الف) ۱۰۰۰ برابر، ب) ۵۰۰۰ برابر، ج) ۲۰۰۰۰ برابر و د) ۵۰۰۰۰ برابر همراه با آنالیز EDS انجام شده روی ه) نقطه‌ی A و و) نقطه‌ی B.



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ آندی $\text{Al}-0.05\text{Ga}-0.15\text{Sn}-0.65\text{Mg}-0.4\text{Al}$ ریخته شده حاوی مقادیر الف) ۰/۴ و ب) ۰/۸ درصد وزنی نانو ذرات زیرکونیوم اکسید، ج) تصویر آلیاژ حاوی ۰/۸ درصد وزنی از نانو ذرات در بزرگمایی بسیار بالا و د) آنالیز EDS انجام شده بر روی نقطه A.



شکل ۷: تغییرات الف) پتانسیل مدار باز و ب) پتانسیل مدار بسته برای نمونه‌های آلیاژ آندی $\text{Al}-0.05\text{Ga}-0.15\text{Sn}-0.65\text{Mg}-0.4\text{Al}$ حاوی مقادیر مختلفی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید در محلول سدیم کلراید سه درصد وزنی در دمای محیط.

۲-۳- نتایج آزمون غوطه‌وری

همچنین مقدار پتانسیل این نمونه‌ها پس از گذشت ۱۴ روز از غوطه‌وری آن‌ها در الکترولیت، تقریباً یکسان و نزدیک به هم و بین حدود $1/0\text{ V}$ تا $1/1\text{ V}$ بوده است. اگرچه اختلاف خیلی زیادی بین پتانسیل اولیه‌ی این نمونه‌ها با نمونه‌های فاقد نانو ذرات وجود ندارد ولی همین مقدار کاهش پتانسیل در اثر ورود نانو ذرات زیرکونیوم اکسید به مرزخانه‌ها و متعاقباً کاهش فعالیت ذرات فعال قلع در این نقاط می‌شود که موجب کاهش اندک پتانسیل مدار باز اولیه می‌شود. بنابراین افزودن نانو ذرات زیرکونیوم اکسید به صورت محدود (کمتر از $0/1\text{ V}$) موجب افت پتانسیل مدار باز آلیاژ آندی می‌شود. اما در مقابل به دلیل کاهش دادن فعالیت ذرات کاتدی قلع باعث کاهش مقدار خوردگی خودبخودی در پتانسیل مدار باز می‌شود.

۴-۳- نتایج آزمون اندازه‌گیری CCP

شکل ۷ ب روند یکسانی با پتانسیل مدار باز را در مورد پتانسیل مدار بسته نشان می‌دهد. همان گونه که در شکل ۷ ب نشان داده شده، مقادیر CCP ابتدایی این نمونه‌ها، $1/397\text{ V}$ ، $1/329\text{ V}$ ، $1/248\text{ V}$ ، $1/184\text{ V}$ و $1/178\text{ V}$ به ترتیب برای غلظت‌های $0/05$ ، $0/1$ ، $0/2$ ، $0/4$ و $0/8$ درصد وزنی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید در آلیاژ آندی بوده که این مقدار با افزایش غلظت نانو ذرات در آلیاژ به طور جزئی کاهش یافته و پس از گذشت ۱۴ روز به حدود $0/8\text{ V}$ تا $0/83\text{ V}$ رسیده است. لازم به ذکر است علیرغم کاهش جزئی پتانسیل‌های مدار باز و مدار بسته این کامپوزیت‌ها، مقادیر OCP و CCP آنها به مقدار قابل ملاحظه‌ای منفی بوده و این کامپوزیت‌ها قادرند نقش فعال آندی خود را بخصوص در دانسته‌های جریان بالاتر به خوبی ایفا نمایند.

۵-۳- نتایج آزمون تعیین راندمان آندی

با افزودن نانو ذرات زیرکونیوم اکسید به آلیاژ بهبود قابل ملاحظه‌ای در راندمان آندی آن ایجاد می‌شود به طوری که راندمان آندی از مقدار $59/0$ درصد مربوط به آلیاژ فاقد زیرکونیوم اکسید نانو ساختار، به مقادیر $64/4$ ، $77/9$ ، $82/9$ ، $83/1$ و $83/8$ درصد به ترتیب برای نمونه‌های حاوی غلظت‌های $0/05$ ، $0/1$ ، $0/2$ ، $0/4$ و

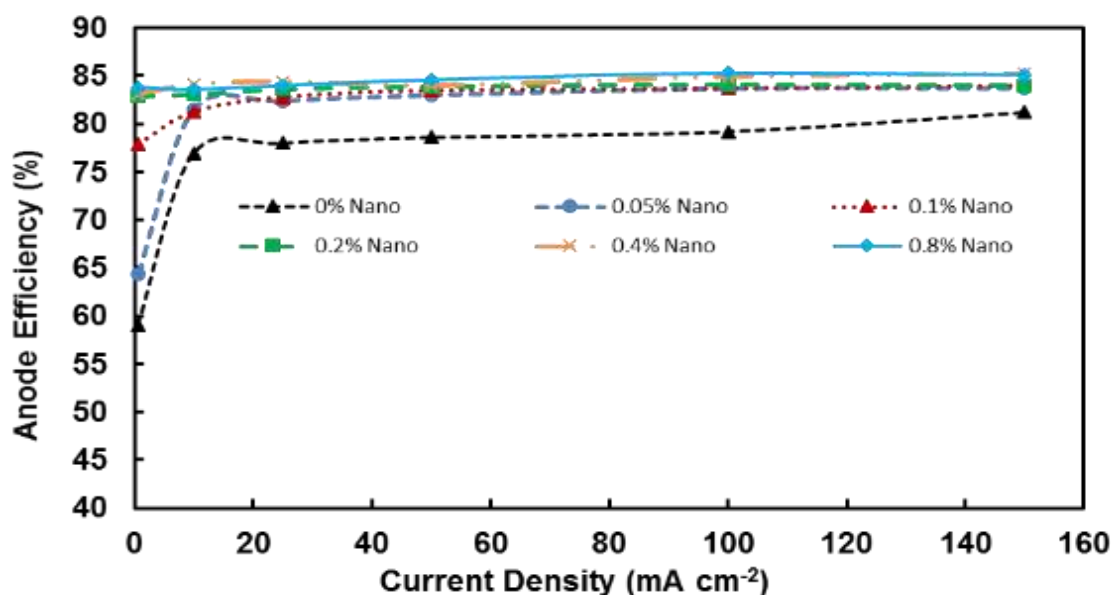
مقادیر خوردگی خودبخودی برای کامپوزیت‌های ریخته شده‌ی حاوی مقادیر $0/05$ ، $0/1$ ، $0/2$ ، $0/4$ و $0/8$ درصد وزنی مختلف از نانوذرات زیرکونیوم اکسید به ترتیب به مقدار $6/2 \times 10^{-6}$ ، $4/6 \times 10^{-6}$ ، $7/5 \times 10^{-6}$ ، $4/1 \times 10^{-6}$ و $3/6 \times 10^{-6}$ $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ به دست آمد بنابراین با افزایش غلظت نانو ذرات در آلیاژ مقدار خوردگی خودبخودی در محلول سدیم کلراید سه درصد وزنی کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه هدف از ساخت این آلیاژها در این کار تحقیقاتی استفاده از آن‌ها به عنوان آند در باتری‌های آلومینیمی حاوی الکترولیت نمکی (محیط آب دریا) می‌باشد در صورتی که خوردگی خودبخودی بالایی در این الکترولیت مشاهده گردد امکان نگهداری باتری به صورت تر (آند غوطه‌ور در الکترولیت) وجود نخواهد داشت زیرا در شرایط عدم اتصال به مدار خارجی بخشی از انرژی آند در اثر این خوردگی خودبخودی تلف می‌شود بنابراین در این گونه مواقع باتری را به صورت خشک نگهداری می‌کنند و الکترولیت در هنگام مصرف به آن اضافه می‌گردد. با توجه به مقادیر خودبخودی کم به دست آمده برای این آلیاژها، اتلاف انرژی خیلی زیادی در حالت مدار باز برای آن‌ها تصور نمی‌شود.

۳-۳- نتایج آزمون اندازه‌گیری OCP

همان گونه که در شکل ۷ الف نشان داده شده است نمونه‌های آلیاژی حاوی زیرکونیوم اکسید نانو ساختار تغییرات تقریباً مشابهی با آلیاژ ریخته شده فاقد این نانو ذرات اما با مقادیر پتانسیل ابتدایی کمتر از خود نشان داده‌اند. با غوطه‌ور شدن این آلیاژها در الکترولیت، پتانسیل‌های ابتدایی $1/443\text{ V}$ ، $1/439\text{ V}$ ، $1/377\text{ V}$ ، $1/358\text{ V}$ و $1/352\text{ V}$ به ترتیب برای غلظت‌های $0/05$ ، $0/1$ ، $0/2$ ، $0/4$ و $0/8$ درصد وزنی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید در آلیاژ آندی به دست آمده است که نشان‌دهنده‌ی کاهش جزئی پتانسیل مدار باز آلیاژها با افزایش غلظت نانو ذرات می‌باشد.

۰/۸ درصد وزنی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید در کامپوزیت های آندی می‌رسد. دلیل این امر اصلاح خوردگی مرزدانه‌ای با اضافه شدن این نانو مواد به ساختار آلیاژ بوده که منجر به کاهش خوردگی مرزدانه‌ای و در نتیجه افزایش راندمان آندی این نوع از آندها می‌شود. به عبارت دیگر ورود این نانو ذرات به مرزدانه‌ها باعث کاهش اتلاف غیر کولنی دانه‌ها و کم شدن خوردگی خودبخودی آندها می‌شود [۲۸]. لازم به ذکر است که با زیاد شدن راندمان آندی در اثر کاهش خوردگی خودبخودی، بخش اعظم جریان حاصل از انحلال آند در یک باتری صرف تامین انرژی مدار خارجی شده و بنابراین با کم شدن اتلاف انرژی، مدت زمان استفاده از آند در باتری طولانی‌تر شده و بنابراین به تعداد دفعات تعویض آند کمتری در این نوع از باتری‌ها نیاز خواهد بود. از آنجایی که در یک باتری آلومینیمی، یک آند ممکن است در

دانشیه‌های جریان مختلفی مورد استفاده قرار گیرد لذا راندمان‌های آندی آلیاژهای ساخته شده در دانشیه‌های جریان ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع تحت آزمون قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۸ ارایه شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار دانشیه‌ی جریان اعمالی به نمونه‌ها، مقدار راندمان آندی آنها افزایش می‌یابد زیرا در دانشیه‌های جریان بالاتر بخش اعظم جریان ایجاد شده توسط انحلال آندی جهت مصرف به مدار خارجی انتقال یافته و کاهش وزن به دلیل خوردگی خودبخودی آند در مقایسه با مقدار انحلال یافته برای تامین جریان زیاد مدار خارجی ناچیز می‌باشد. همچنین نمونه‌های حاوی نانو ذرات به خصوص با غلظت بیشتر از ۰/۱ درصد وزنی، دارای راندمان‌های آندی بالا و نزدیک به هم مخصوصاً در دانشیه‌های جریان بالا می‌باشند.



شکل ۸: مقادیر راندمان آندی نمونه‌های آلیاژ $\text{Al-0.65Mg-0.15Sn-0.05Ga}$ حاوی غلظت‌های مختلف از زیرکونیوم اکسید نانو ساختار در دانشیه‌ی جریان‌های مختلف در الکترولیت سدیم کلراید سه درصد وزنی در دمای محیط.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق کامپوزیت هایی از آلومینیم با عناصر آلیاژی قلع، منیزیم و گالیم با مقادیر $Al-0/65Mg-0/15Sn-0/05Ga$ (wt.%) و با افزودن غلظت های مختلفی از نانو ذرات زیرکونیوم اکسید با روش های پیش آماده سازی مختلف با استفاده از روش ریخته گری با به هم زدن مذاب ساخته شدند. علاوه بر بررسی های میکروساختاری، رفتار الکتروشیمیایی و خوردگی این آلیاژهای آندی با انجام آزمون های مختلف در محلول سه درصد وزنی سدیم کلراید تحت بررسی قرار گرفت و نتایج ذیل حاصل گردید:

(الف) بهترین روش پیش آماده سازی برای جدا سازی نانو ذرات زیرکونیوم اکسید، افزایش ترشوندگی و ورود این نانو ذرات به مذاب آلومینیم مخلوط نمودن آن ها با پودر آلومینیم و استفاده از آسیاب سیاره ای در محیط حاوی اتانول، سپس تبخیر اتانول و ساخت قرص های فشرده از مخلوط پودر و وارد نمودن این قرص ها در مذاب آلومینیم بوده که باعث توزیع نسبتا همگن نانو ذرات در کامپوزیت نهایی می شود.

(ب) به دلیل کاهش فعالیت ذرات کاتدی قلع با اضافه نمودن نانو ذرات زیرکونیوم اکسید به آلیاژ آندی به خصوص در مرزدانه ها، مقدار خوردگی خودبخودی در پتانسیل مدار باز کمتر می شود.

(ج) به دلیل کاهش فعالیت نقاط کاتدی (رسوبات قلع) با افزوده شدن نانو ذرات زیرکونیوم اکسید در کامپوزیت های به دست آمده، مقادیر OCP و CCP به طور جزئی به سمت مقادیر مثبت جابجا می شوند. اما این مقادیر همچنان به مقدار قابل ملاحظه ای منفی بوده و این کامپوزیت ها قادرند نقش فعال آندی خود را حتی در دانسیته های جریان کم به خوبی ایفا نمایند.

(د) کامپوزیت های حاوی نانو ذرات زیرکونیوم اکسید به دلیل مقدار خوردگی خودبخودی کمتر دارای اتلاف انرژی کمتر و راندمان های آندی بیشتر حتی در دانسیته های جریان کمتر بوده لذا در صورت استفاده به عنوان آند باتری می توانند عملکرد مناسب تری از خود نشان دهند.

مراجع

- [1] S. Choi, H. Go, G. Lee, Y. Tak, "Electrochemical properties of aluminum anode in ionic liquid electrolyte for rechargeable aluminum-ion battery", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 8653-8656, 2017.
- [2] J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, K. Darowicki, "Investigation of the electrochemical behaviour of AA1050 aluminium alloy in aqueous alkaline solutions using Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy" *J. Electroanal. Chem.*, vol. 778, pp. 126-136, 2016.
- [3] L.Fu, N. Li, Y. Liu, W. Wang, Y. Zhu, Y. Wu, "Advances of aluminum based energy storage systems", *Chin. J. Chem.*, vol. 35, pp. 13-20, 2017.
- [4] L.Fan, H. Lu, J. Leng, Z. Sun, C. Chen, "The effect of crystal orientation on the aluminum anodes of the aluminum-air batteries in alkaline electrolytes", *J. Power Sources*, vol. 299, pp. 66-69, 2015.
- [5] M. Pino, D. Herranz, J. Chacon, E. Fatas, P. Ocon, "Carbon treated commercial aluminium alloys as anodes for aluminium-air batteries in sodium chloride electrolyte", *J. Power Sources*, vol. 326, pp. 296-302, 2016.
- [6] D.R. Egan, C.P.d. León, R.J.K. Wood, R.L. Jones, K.R. Stokes, F.C. Walsh, "Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries", *J. Power Sources*, vol. 236, pp. 293-310, 2013.
- [7] M. Pino, J. Chacon, E. Fatas, P. Ocon, "Performance of commercial aluminium alloys as anodes in gelled electrolyte aluminium-air batteries", *J. Power Sources*, vol. 299, pp. 195-201, 2015.
- [8] I.J. Park, S.R. Choi, J.G. Kim, "Aluminum anode for aluminum-air battery - Part II: Influence of In addition on the electrochemical characteristics of Al-Zn alloy in alkaline solution", *J. Power Sources*, vol. 357, pp. 47-55, 2017.
- [9] J. Ma, J. Wen, J. Gao, Q. Li, "Performance of Al-0.5 Mg-0.02 Ga-0.1 Sn-0.5 Mn as anode for Al-air battery in NaCl solutions", *J. Power Sources*, vol. 253, pp. 419-423, 2014.
- [10] S. Gudic, I. Smoljko, M. Kliskic, "The effect of small addition of tin and indium on the corrosion behavior of aluminium in chloride solution", *J. Alloys Compd.*, vol. 505, pp. 54-63, 2010.
- [11] H. Xiong, X. Yin, Y. Yan, Y. Dai, S. Fan, X. Qiao, K. Yu, "Corrosion and discharge behaviors of Al-Mg-Sn-Ga-In in different solutions", *J. Mater. Eng. and Perform.*, vol. 25, pp. 3456-3464, 2016.

- [12] J. Hemanth, "Development and property evaluation of aluminum alloy reinforced with nano-ZrO₂ metal matrix composites (NMMCs)", Mater. Sci. Eng. A, vol. 507 pp. 110-113, 2009.
- [13] J. Hemanth, "Tribological behavior of cryogenically treated B₄Cp/Al-12% Si composites", Wear, vol. 258, pp. 1732-1744, 2005.
- [14] M.A. Baghchesara, M. Karimi, H. Abdizadeh, H.R. Baharvandi, "Comparing addition of ZrO₂ particles in micron and nano scale on microstructure and mechanical behavior of aluminum-matrix composites produced by vortex route", Int. Conf. Smart Mater. Nanotech. Eng., vol. 6423, pp. 6423551-6423556, 2007.
- [15] J. Hemanth, "Quartz (SiO₂p) reinforced chilled metal matrix composite (CMMC) for automotive applications", Mater. Des., vol. 30, pp. 323-329, 2009.
- [16] B. Jabeera, T.S. Anirudhan, S.M.A. Shibli, "Nano zinc oxide for efficient activation of aluminium zinc alloy sacrificial anode", J. New Mater. Electrochem. Syst., vol. 8, pp. 291-297, 2005.
- [17] S.M.A. Shibli, S.R. Archana, P.M. Ashraf, "Development of nano cerium oxide incorporated aluminium alloy sacrificial anode for marine applications", Corros Sci, vol. 50, pp. 2232-2238, 2008.
- [18] Y. Zhang, A. Chen, C. Liu, H. Wang, Z. Li, "Effect of nano zirconia on microstructure and electrochemical behavior of aluminium-zinc sacrificial anodes", Key Eng. Mater., vol. 519, pp. 41-44, 2012.
- [19] P.M. Ashraf, L. Edwin, "Corrosion behaviour of nanometre sized cerium oxide and titanium oxide incorporated aluminium in NaCl solution", J. Alloys Compd., vol. 548, pp. 82-88, 2013.
- [20] S.A. Khorramie, M.A. Baghchesara, D.P. Gohari, "Fabrication of aluminum matrix composites reinforced with Al₂ZrO₅ nano particulates synthesized by sol-gel auto-combustion method", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol. 23, pp. 1556-1562, 2013.
- [21] I.E. Mahallawi, Y. Shash, R.M. Rashad, M.H. Abdelaziz, J. Mayer, A. Schwedt, "Hardness and wear behaviour of semi-solid cast A390 alloy reinforced with Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles", Arab. J. Sci. Eng., vol. 39, pp. 5171-5184, 2014.
- [22] K.K. Alaneme, E.O. Adewuyi, "Mechanical behaviour of Al-Mg-Si matrix composites reinforced with alumina and bamboo leaf ash", Metall. Mater. Eng., vol. 19, pp 177-187, 2013.
- [23] M.R. Sovizi, M. Afshari, K. Jafarzadeh, J. Neshati, "Electrochemical and microstructural investigations on an as-cast and solution-annealed Al-Mg-Sn-Ga alloy as anode material in sodium chloride solution", Ionics, vol. 23, pp. 3073-3084, 2017.
- [24] US Research Nanomaterials Inc., Zirconium oxide nanopowder/nanoparticles. <https://www.us-nano.com/inc/sdetail/356>, 2018 (accessed 30 October 2018).
- [25] Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM NACE/ASTMG31-12a. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [26] Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum and Zinc Alloy Anodes, NACE TM0190-2012. NACE International, Houston, TX, 2012.
- [27] P.M. Ashraf, S.M.A. Shibli, "Development of cerium oxide and nickel oxide-incorporated aluminium matrix for marine applications", J. Alloys Compd., vol. 484, pp. 477-482, 2009.
- [28] M.R. Sovizi, M. Afshari, "Effect of nano zirconia on electrochemical performance, corrosion behavior and microstructure of Al-Mg-Sn-Ga anode for aluminum batteries" J. Alloys Compd., vol. 792, pp. 1088-1094, 2019.