

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مقایسه و بررسی تأثیر اکسید سربوم و سولفات سربوم بر رفتار نوری شیشه و شیشه سرامیک یاگ

آیدا فایغینی نیا<sup>۱\*</sup>

۱- دانشیار، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران.  
a.faeghinia@merc.ac.ir\*

مقاله پژوهشی

### چکیده

در این مقاله جهت تهیه شیشه و شیشه سرامیک یاگ سیلیکاتی به روش ذوب از دو نمک سولفات سربوم و اکسید سربوم استفاده شد. طبق نتایج آنالیز نورتایی در هر دو شیشه، طیف نشر در بازه ۴۶۰ و ۴۲۰ نانومتر مربوط به یون سربوم با تهییج ۲۴۰ نانومتر وجود داشتند. نشان داده شد که با عملیات حرارتی، کریستال گارنت (در نمونه سولفات دار) کمتر از نمونه حاوی اکسید سربوم تشکیل شد. نشر ایجاد شده در هر دو شیشه سرامیک توسط فازهای سیلیکاتی با تهییج توسط ۲۴۰ نانومتر در بازه طول موج ۴۶۰ نانومتر به دست آمد. همچنین، طول موج های ۵۳۴ و ۶۶۰ نانومتر با تهییج توسط طول موج ۳۴۰ نانومتری به دست آمدند. عملیات حرارتی با سه روش جداگانه بر روی نمونه ها در کوره تیوبی انجام شد که شامل اتمسفر اکسیدی در یک مرحله، سینترینگ پودر با SPS و به صورت دو مرحله ای در اتمسفر هیدروژنی انجام شد. طبق نتایج XRD مدت زمان عملیات حرارتی ۲۴ ساعت و دمای ۱۰۶۰ درجه سانتی گراد بر ورود سربوم به داخل ساختار گارنت تأثیر می گذارد. در نهایت با مقایسه نتایج اسپکتروسکوپی نوری، پاسخ نوری نمونه شیشه سرامیک گارنتی سنتز شده در اتمسفر هیدروژن، در طول موج ۴۰۰ نانومتر ایجاد می شود. بدین ترتیب ادعا می شود این مواد گارنتی در صنعت LED می تواند مورد استفاده واقع شوند.

### اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۱۸

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۲۳

کلید واژگان:

یاگ

شیشه سرامیک

نورتایی،

شیشه

سربوم.

## Comparing and Investigating on the Effect of Cerium Oxide and Cerium Sulfate on the Optical Behavior of YAG Glass and Ceramic Glass

Aida Faeghinia<sup>1\*</sup>

1- Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Meshkindasht, Alborz, Iran.

\* a.faeghinia@merc.ac.ir

### Article Information

Original Research Paper

Doi:

### Keywords:

YAG

Glass-Ceramic

Luminescence

Glass

Cerium.

### Abstract

In this study, for preparation of the YAG silicate glass and glass-ceramic by melting method the cerium sulfate and cerium oxide salts were used separately. According to Luminescence results of both glasses there were emissions spectrums in the range of 460 and 420 nm wavelength related to cerium ions. It was shown that by heating treatment, garnet crystal (in sulfated sample) formed less than the sample with cerium oxide. The emission of both glass-ceramics caused by excitation at 240 nm in the range of 460 nm wavelength. Also, the 534 and 660 nm wavelengths emissions were obtained by 340 nm wavelength excitation. Heat treatments were done by oxidic atmosphere in tubular furnace (single step) and powder SPS sintered powder and in hydrogen atmosphere in two steps. According to XRD results the 24 hrs. heat treating time and the 1060°C temperature has an effect on the entry of cerium into the garnet structure. Finally by comparing the spectroscopy results the optical response of the garnet glass-ceramic synthesized in the hydrogen atmosphere is obtained at a wavelength of 400 nm. It is claimed that this garnet can be applied in LED industr.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Aida Faeghinia, Comparing and Investigating on the Effect of Cerium Oxide and Cerium Sulfate on the Optical Behavior of YAG Glass and Ceramic Glass, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 1-11.

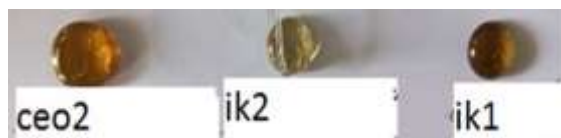
## ۱- مقدمه

لامپ‌های دیودی سفید، نسل جدیدی از لامپ‌های روشنایی حالت جامد هستند که استفاده از آنها در زندگی روزمره، عادی شده است. امروزه شیشه سرامیک‌های  $Ce:Y_3Al_5O_{12}$  به‌عنوان ماده فسفرسانس مطرح شده‌اند. از آنجا که میکرو کریستال‌های  $Ce:YAG$  با سازوکار تبلور سطحی در داخل زمینه شیشه‌ای رسوب می‌کنند، می‌توانند پایداری خوبی در دمای بالا و در برابر رطوبت داشته باشند و با LEDهای تجاری سنتی نیز قابل مقایسه می‌باشند [۱-۳]. در LEDهای تجاری، مواد فسفرسانس در داخل زمینه رزینی تزریق می‌شوند. در  $Ce:YAG-GC$  یون‌های  $Ce^{3+}$  در داخل مکان‌های Y در میکرو کریستال‌های  $Ce:YAG$  رسوب داده می‌شوند و نور فلورسنت زرد را منتشر می‌کنند که به‌صورت نوری، توسط LED آبی تحریک می‌شوند [۴]؛ بنابراین نشر نور سفید نهایی، می‌تواند با تلفیق نور تهییج آبی و نور زرد فلورسانس، به دست آید. تهیه شیشه‌های  $Ce:YAG$  به دلیل داشتن نقطه ذوب بالا و نیز تهیه شیشه-سرامیک آن به دلیل مقدار آلومینای بالا بسیار دشوار است و تلاش‌هایی برای حل این معضل انجام شده است که از جمله آن می‌توان به استفاده از سیلیس در فرمول شیشه YAG اشاره کرد. طبق تحقیقات قبلی، مقدار سیلیس و قلیائی‌ها در ترکیب اصلی شیشه باید زیر ۴۰ درصد مولی باشد، زیرا که اگر از این حد بیشتر باشد، فاز YAS در سیستم متبلور می‌شود که سبب کاهش تبلور فاز گارنت YAG می‌شود. فاز گارنت از آنجا که میزبان مناسبی برای یون‌های نادر خاکی است، بنابراین، تبلور آن در فاز شیشه حائز اهمیت است. از سوی دیگر تشکیل فاز YAS در سیستم شیشه، خواص نورتایی شیشه را کاهش می‌دهد [۵]. از طرفی، یون سربوم، می‌تواند در مذاب شیشه، به دو حالت اکسیداسیونی ۳ و ۴ وجود داشته باشد. با اعمال عملیات حرارتی، یون  $Ce^{3+}$  (یون سروس) داخل ساختار گارنت می‌شود و جایگزین یون ایتریا می‌شود که در اثر شکافتگی بلور، خاصیت نورتایی از خود نشان می‌دهد.

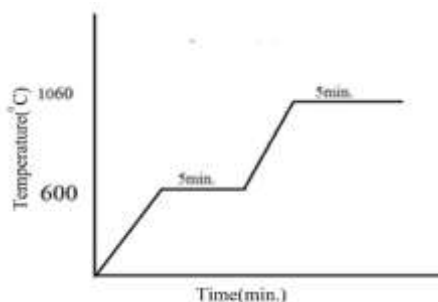
در تحقیقی که بر روی شیشه‌های  $20Y_2O_3-34Al_2O_3-42.5SiO_2-3Li_2O-0.5Ce_2O_3-Ce:YAG GC$

با روش ذوب و سرمایش سریع شده است، نشان داده شده است که با کاهش مقدار سیلیس در سیستم سیلیس دار YAS، پیک‌های نشر به طول‌موج‌های بلندتر منتقل می‌شود و شدت نشر افزایش می‌یابد. همچنین نانو کریستال‌های YAG سبب شیفت قرمز و افزایش شدت نشر می‌شود [۶-۷]. ظاهراً، با کاهش مقدار سیلیس، آلومینا و ایتریا به‌عنوان شبکه ساز در شیشه عمل می‌کنند و سبب کاهش یون‌های اکسیژن غیر پل‌ساز می‌شوند. تشکیل اتصالات پل‌ساز مثل Al-O-Si سبب تغییر در محیط موضعی Ce می‌شود بنابراین شدت نشر نورتایی، طول‌موج آن و نیز شکل منحنی نشر، متناسب با افزایش دمای عملیات حرارتی می‌شود به‌عبارت‌دیگر نشر از لایه‌های الکترونی  $Dj \rightarrow ^2F_{7/2}, ^2F_{5/2}$  وابسته به میدان کریستالی یون‌های سربوم می‌شود.

در تحقیق دیگر [۶] از روش شعله با نرخ سرمایش سریع برای تهیه شیشه-سرامیک YAS استفاده شده است. قابلیت شیشه‌سازی در سیستم YAS وابستگی زیادی به مقدار سیلیس دارد. در روش اسپری شعله، احتراق کامل استیلن، سبب ایجاد دمای بالای ۳۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود، در حین ذوب، ذرات شیشه در داخل آب سرد می‌شوند، این سرمایش سریع، منجر به ایجاد YAS با مقدار سیلیس کم می‌شود. در سنتز حالت جامد گارنت، عملیات حرارتی در اتمسفر احیائی انجام می‌شود تا یون سروس، بیشتری تشکیل شود، اما برای تهیه مذاب شیشه YAG تاکنون، اشاره‌ای به اتمسفر محیط ذوب نشده است و نیز تاکنون تفاوت اتمسفر عملیات حرارتی مورد مقایسه قرار نگرفته است. از آنجا که عدد اکسیداسیون سربوم در شیشه و شیشه-سرامیک گارنت دارای اهمیت است، بنابراین با فرض این مسئله که تغییر منبع تأمین، می‌تواند در عدد اکسیداسیون سربوم نقش داشته باشد، در کار حاضر با تغییر منبع تأمین‌کننده سربوم، (نوع سولفاتی و نوع اکسیدی) در مذاب شیشه، سعی بر این شد که رفتار یون سربوم در شیشه و شیشه-سرامیک به‌صورت غیرمستقیم از طریق اندازه‌گیری خواص اپتیکی شیشه و شیشه سرامیک حاصل بررسی شود. همچنین با این فرض که استفاده از SPS برای عملیات حرارتی شیشه یاگ

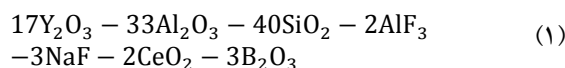


شکل (۱ ج): ظاهر نمونه‌های شیشه ریخته شده با سربوم سولفات و اکسید سربوم.



شکل (۱ د): منحنی زمان دما برای نمونه SPS.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود رسوب ژله‌ای، سولفات سربوم، به‌صورت آمورف است و از نظر ساختاری، ساختار کریستالی ضعیفی دارد. ترکیب استفاده شده برای تهیه شیشه یاگ، با استفاده از اکسید سربوم و سولفات سربوم به‌صورت زیر برحسب درصد مولی تهیه شد.



بج شیشه به مقدار ۱۰ گرم وزن شد و در دمای ۱۵۸۰ درجه سانتی‌گراد دو بار ذوب کامل شد در نهایت شیشه زرد رنگ تشکیل شد. با فرض خروج سولفات‌ها از سیستم مذاب شیشه، محاسبات به ترتیب بر مبنای ایجاد ۲ درصد مولی و یک درصد مولی اکسید سربوم در شیشه (نهایی) بعد از تجزیه سولفات سربوم انجام شد و شیشه‌های سولفات دار به ترتیب با نام‌های IK2, IK1 و شیشه اکسید سربوم دار به نام CeO<sub>2</sub> نام‌گذاری شد.

با هدف ایجاد فاز شیشه‌ای شفاف با استفاده از روش SPS در ادامه، پودر شیشه یاگ نمونه‌های IK1, IK2 با نسبت تقریباً مساوی با هم مخلوط شدند، و نمونه سینتر شده با SPS به‌صورت شفاف و شیشه‌ای به دست آمد این نمونه با نمونه شیشه‌ای بالک مورد مقایسه قرار گرفت. زمان افزایش

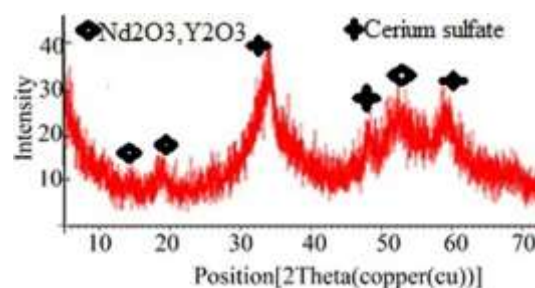
می‌تواند شرایط احیائی هم‌زمان با فشار، ایجاد کند، بنابراین از این روش برای سینتر پودر شیشه و هم‌زمان عملیات حرارتی برای تبلور نیز استفاده شد. دستگاه سینتر جرقه پلاسما (SPS)، مورد استفاده در این پژوهش محصول شرکت Easy Fashion کشور چین می‌باشد. حداکثر جریان خروجی این دستگاه برابر با ۱۰ کیلو آمپر و توان حداکثر آن برابر با ۱۰۰ کیلووات می‌باشد.

## ۲- روش آزمایش

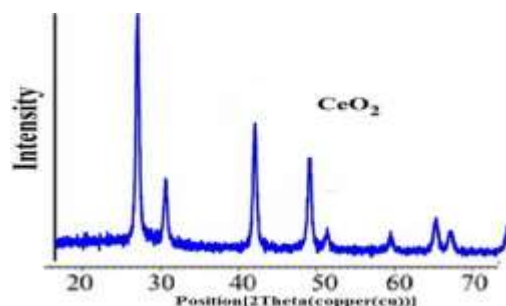
مواد اولیه از شرکت آلدریچ، با مشخصات ذیل تهیه شد:

CAS-No. : 7784-18-1 AlF<sub>3</sub>; CAS Number: 7681-49-4 NaF, CAS Number: 1314-36-9; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CAS Number: 1306-38-3 CeO<sub>2</sub>, CAS number: 10043-35-3 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

سیلیس اسید شویی شده از معدن ازندریان همدان و سولفات سربوم مضاعف هیدروکسیدی از جداسازی سربوم از مینرال مونازیت محلی به روش رسوب، از ضایعات و کسانتره راکتور هسته‌ای تهیه شد که البته شامل ناخالصی‌های نئودیمیوم و ایتریا به مقدار 1000ppm نیز بود.



شکل (۱ الف): الگوی XRD نمونه سولفات سربوم آمورف مصرفی.



شکل (۱ ب): الگوی XRD نمونه اکسید سربوم مصرفی.

طیف سنجی مادون قرمز مدل spectrum 400 ساخت شرکت PERKIN ELMER کشور آمریکا استفاده گردید. در آنالیز FTIR، مقداری از پودر با میزان مشخصی از پودر KBr (نسبت یک به صد وزنی) مخلوط شده و سپس به صورت قرص پرس می شود تا جذب ماده مورد نظر در ناحیه IR مشخص شود. دلیل استفاده از KBr، عدم جذب در ناحیه طول موج ۸-۵۰ میکرومتر است. بنابراین امکان به دست آمدن طیف جذبی کامل از نمونه مجهول را میسر می کند. اندازه دانه پودر شیشه ها مورد استفاده در این آنالیز ریز بوده و از الک با مش ۲۰۰ عبور داده شدند.

#### ۲-۴- طیف نشر نورتابی

نمونه های شیشه و شیشه - سرامیک حاوی سربوم جهت بررسی طول موج های نشر، تحت آنالیز طیف نورتابی با دستگاه Perkin-elmer Ls-5 واقع در پژوهشگاه مواد و انرژی که مجهز به لامپ زنون و طول موج تحریک nm ۲۵۰-۷۰۰ می باشد قرار گرفتند.

#### ۲-۵- آنالیز اشعه ایکس

جهت بررسی فازهای تشکیل شده قبل و بعد عملیات حرارتی از آزمایش پراش اشعه ایکس استفاده شد. پراش- اشعه ایکس با استفاده از دستگاه Philips pw 3710 با پرتو (Cu-Ka طول موج ۱۵۴۲/۰ نانومتر) در محدوده ۱۰-۸۰ $\theta$  درجه با ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر تهیه شد. اندازه گیری با گام های ۲۰/۰ درجه و زمان گام ۲ ثانیه انجام شد. برای شناسایی الگوها از نرم افزار شناسایی فاز Xpert استفاده شد.

#### ۳- نتایج و بحث

##### ۳-۱- جذب شیشه های یاگ حاوی اکسید سربوم

##### و سولفات سربوم

برای مقایسه خواص فیزیکی و جذب و عبور نور در ناحیه مرئی و فرابنفش از شیشه های تهیه شده از سولفات سربوم و اکسید سربوم آزمون جذب نوری به عمل آمد و نتایج آن در شکل های ۲ و ۳ الف و ب ارائه شده است.

دمای کوره SPS به صورت ذیل است که در دمای ۶۰۰ $^{\circ}\text{C}$  یا ۰/۷ آمپر ۵ دقیقه ماندگاری وجود دارد و سپس افزایش دما تا ۱۰۸۰ $^{\circ}\text{C}$  انجام می گیرد و در این دما ۵ دقیقه نگهداری می شود، سپس نمونه خارج می شود. شکل ۱ ج، منحنی زمان - دما برای SPS را نشان می دهد.

#### ۲-۱- آنالیز حرارتی

به منظور بررسی رفتار حرارتی هر یک از نمونه های شیشه، دمای انتقال به حالت شیشه ای ( $T_g$ )، دمای جوانه زنی ( $T_n$ )، دمای تبلور ( $T_c$ ) و دمای شروع پیک تبلور ( $T_x$ ) با استفاده از آنالیز حرارتی DTA<sup>۱</sup> تعیین شدند. برای این منظور شیشه خرد شده و از مش ۳۰ عبور داده شد سپس خرد شده های که روی مش ۴۰ باقی ماند، به میزان ۱g برای آنالیز DTA استفاده شد. ماده مرجع دستگاه مذکور  $\alpha$ -آلومینا بوده و نرخ افزایش دما در دستگاه ۱۰ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و دمای نهایی در آزمون نیز ۱۲۰۰ $^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد. آزمون آنالیز حرارتی هم زمان با استفاده از دستگاه (STA 503 ساخت شرکت Bahr کشور آلمان) استفاده شد. بیشینه دمایی که این دستگاه تأمین می کند ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد بوده و این حرارت دهی با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. همچنین از بوته آلومینایی و اتمسفر هوا و پودر آلومینا به عنوان مرجع استفاده شد.

#### ۲-۲- طیف جذبی UV-Vis

به منظور بررسی میزان شفافیت، طیف جذب و تعیین ضرایب جذب شیشه حاصله، همچنین انجام محاسبات مربوط به باند ممنوعه انرژی و انرژی Urbach از دستگاه طیف سنجی مرئی - فرابنفش Perkin Elmer-lambda 25 استفاده شد. برای اینکه سطح نمونه ها صاف و صیقلی باشند تحت عملیات سنباده زنی تا مش ۲۵۰۰ قرار گرفتند.

#### ۲-۳- آنالیز ساختاری FTIR

به منظور تعیین ساختار و چگونگی قرار گرفتن گروه های مختلف شیشه از آنالیز FTIR استفاده شد. از دستگاه آنالیز

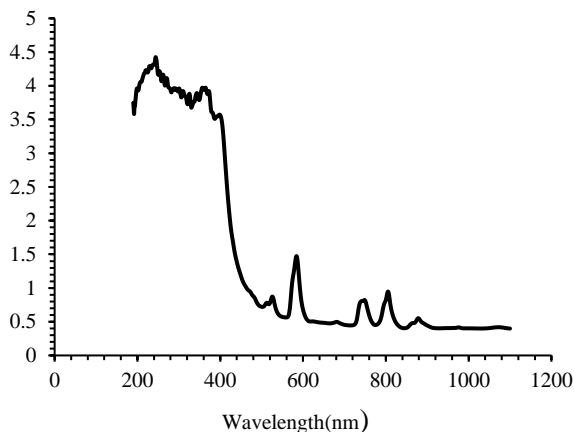
جذب اشعه ماوراءبنفش اکثر شیشه‌ها پوشش داده می‌شود [۸].

نتایج جذب محدوده UV در نمونه شیشه IK1 در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های جذب بسیار واضحی در محدوده ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر ظاهر شده است همان‌طوری که در قسمت مواد اولیه توضیح داده شد سولفات سربوم حاوی ناخالصی سایر عناصر نادر خاکی در حد میلیونیم می‌باشد. ولی با این حال این ناخالصی‌های جزئی نیز جذب نوری در شیشه ایجاد می‌کنند. با مراجعه به مقالات، منشأ این پیک‌ها مشخص می‌شود. در شیشه‌های پایه فسفاتی و بوراتی ثابت شده است که یون نئودیمیوم دارای پیک جذب اصلی در طول‌موج‌های ۵۸۴ و ۷۴۵ و ۸۰۶ نانومتر است که هر کدام از این پیک‌های جذب، دلالت بر نقل و انتقال انرژی در لایه‌های ذیل در یون  $Nd^{+}$  دارد در نمونه حاضر نیز این پیک‌ها شناسایی شدند [۹].

583nm:  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$

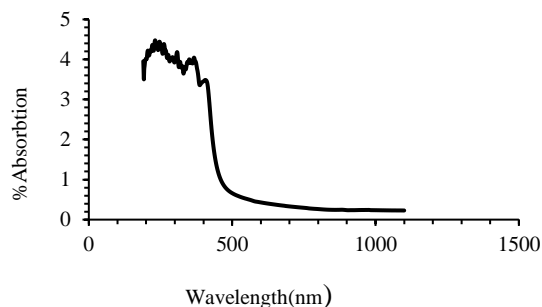
748nm:  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^4H_{9/2}$

806nm:  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$



شکل (۳ الف): طیف جذب فرمول یاگ شیشه پایه با سربوم سولفات

IK1



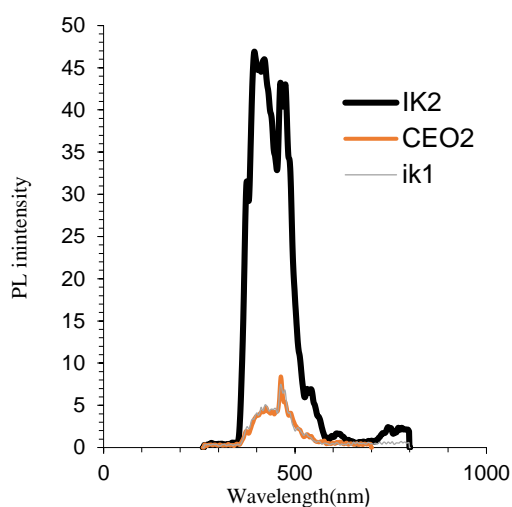
شکل (۲): طیف جذب UV فرمول شیشه یاگ با اکسید سربوم.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود عبور نور در طول‌موج بالاتر از ۴۳۳ نانومتر در این شیشه‌ها انجام می‌شود و شیشه در طول‌موج بالاتر از ۴۳۳ نانومتر شفاف است. رنگ این شیشه‌ها زرد متمایل به نارنجی است. طبق تحقیقات قبلی [۱]، ۳ و ۶. شیشه سیلیسی آلایند شده با سربیم با مقدار سربا کمتر از ۶/۵ مول در لیتر  $CeO_2$  بی‌رنگ و حداکثر جذب در طول‌موج ۳۲۰ نانومتر دارد شدت جذب با افزایش مقدار سربا افزایش می‌یابد. زمانی که شیشه در یک محیط غنی از  $O_2$  ذوب می‌شود جذب UV آن در محدوده ۲۰۰-۳۲۰ نانومتر افزایش می‌یابد. واضح است که در شیشه یاگ سربوم دار، جذب در محدوده طول‌موج ۲۶۰ نانومتر به دلیل وجود مقدار کمی از یون سریک (چهار مثبت) علاوه بر یون سروس (سه مثبت) در شیشه اتفاق می‌افتد. در شیشه‌های حاوی سربیم، یون‌های سروس (سه مثبت) به‌عنوان دهنده الکترون و یون‌های سریک به‌عنوان گیرنده الکترون (تله) عمل می‌کنند [۷]؛ بنابراین یون‌های سریک باعث تثبیت شیشه در برابر تغییر رنگ می‌شوند. تثبیت رنگ زرد جزئی در شیشه‌های حاضر، ناشی از رسیدن ادامه نوار جذب یون سریک به محدوده مرئی است. پیک جذب یون‌های سریک در طول‌موج ۲۶۰ نانومتر است و جذب یون سریک بسیار قوی‌تر از یون سروس در محدوده UV است. یون سریک آرایش الکترونی  ${}^4F$  دارد. جذب یون‌های سریک ناشی از انتقال بار است. کاملاً مشخص است که فقط یون‌های سروس در شیشه سیلیسی وجود دارد و تقریباً هیچ یون سریک در شیشه سیلیسی وجود ندارد. جذب اشعه ماوراءبنفش یون‌های سریک معمولاً به‌طور کامل توسط حد

سربوم  $Ce^{3+}$  است و در حالت پایه این یون دارای نقل و انتقالات انرژی در بین حالات  $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$  است پاسخ نوری سایر عناصر نادر خاکی مانند Yb, Nd را نیز در بردارد [۱۱].

همان طوری که در شکل ۴ مشاهده می شود در نمونه IK2 پیک های نشر در طول موج های ۴۰۰، ۳۷۳، ۴۶۰ و ۵۲۰ نانومتر قابل توجه است که احتمالاً به دلیل کاهش غلظت سربوم و افزایش نسبی ناخالصی ها، می باشد. پاسخ های نوری علاوه بر ۴۶۰ نانومتر نیز با شدت های بیشتر شناسایی شده اند.

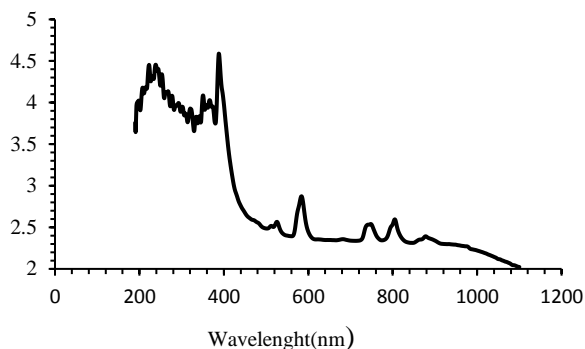
آلایندگی هم زمان سربوم با سایر عناصر نادر خاکی سبب شیفت پاسخ نوری به طول موج های کمتر می شود یا به عبارت دیگر بلو شیفت اتفاق می افتد. نتیجه گرفته می شود سایر عناصر ناخالصی در غلظت کم سولفات سربوم، به همراه سربوم، در شیشه، همانند آلایندگی هم زمان رفتار می کنند [۱۱-۱۲].



شکل (۴): پاسخ نوری شیشه های یاگ به دست آمده با طول موج تهییج ۲۴۰ نانومتر.

### ۳-۳- بررسی آنالیز حرارتی بر روی سیستم های شیشه

جهت مقایسه رفتار شیشه ای شدن دو شیشه  $IK1, CeO_2$  آنالیز حرارتی از آنها به عمل آمد که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است.



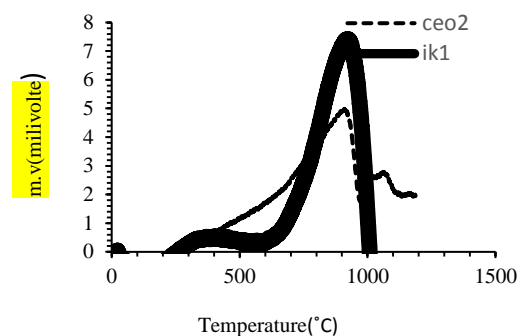
شکل (۳) ب): طیف جذب فرمول یاگ شیشه پایه با سربوم سولفات IK2

پس اگرچه مقدار اکسید نئودیمیوم در نمونه سولفات سربوم دار کمتر از ۱۰۰۰ ppm است اما باعث ایجاد طیف جذب در شیشه در محدوده مرتبط با نقل و انتقالات اتمی مختص خود می شود. پیک جذب کوچک در ۸۷۹ نانومتر می تواند مربوط به یون Yb باشد که در شرایط احیائی در شیشه ایجاد می شود. جذب های موجود در ناحیه طول موجی ۲۶۰ و ۳۲۰ نانومتر، مربوط به جذب یون های سربوم و در محدوده طول موجی کمتر از ۴۰۰ نانومتر است که در منحنی های شکل های ۲ و ۳ ارائه شده است.

### ۳-۲- بررسی نورتایی شیشه های یاگ

در ادامه برای بررسی وضعیت یون سربوم در شیشه از شیشه های  $IK1, IK2$  و  $CeO_2$  آزمون نورتایی به عمل آمد. همان گونه که در شکل ۴ مشاهده می شود، نمونه شیشه ای اکسید سربوم دار و  $IK1$  پیک تیزی در طول موج ۴۶۶ نانومتر و پیک دیگر با شدت کمتر در طول موج ۴۳۵ نانومتر دارد که دلیل بر وجود یون سربوم در این شیشه است، البته به دلیل اثر لیگاندها این پیک تیز نیست [۹]. نشر در  $IK2$  نیز در محدوده طول موج ۴۱۱-۴۷۰ نانومتر می باشد که مربوط به انتقالات  $4f \rightarrow 5d$  سربوم است و به طور کلی پاسخ نوری گسترده شیشه  $IK2$  در تطابق با یافته های دیگران در طول موج بازه ۳۵۱ تا ۵۹۰ نانومتر می باشد [۱۰]؛ اما شدت نشر که شامل دو زیر نشر دوتایی متعلق به  $^5D_1 \rightarrow ^2F_{7/2}$  و  $^5D_1 \rightarrow ^2F_{5/2}$  است، به ترتیب مرتبط با نشر نورتایی در ۴۶۰ و ۴۳۵ نانومتر می باشد. این نشر در نمونه  $IK2$  نسبت به سایر شیشه ها بیشتر است؛ بنابراین  $IK2$  علی رغم اینکه حاوی یون

همان طوری که مشاهده می‌شود در نمونه شیشه - سرامیک عملیات حرارتی شده با استفاده از اکسید سربوم، دو فاز اصلی گارنت و ایتریوم آلومینو سیلیکات متبلور شده است. پس گارنت در این سیستم متبلور شده است. ولی وجود فازهای سیلیکاتی نیز در کنار گارنت مورد توجه است که می‌تواند به ضرر نورتایی سیستم گارنتی باشد.

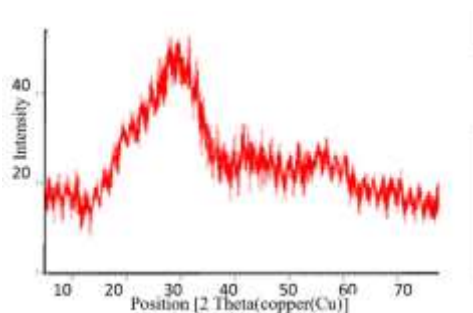


شکل (۵): نتایج DTA از دو نمونه شیشه‌ای IK1, CeO2

همان طوری که مشاهده می‌شود دمای تبلور نمونه IK1 در دمای ۹۲۴ درجه سانتی‌گراد و نمونه CeO2 در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد است به عبارت دیگر شیشه‌سازی نمونه IK1 بیشتر از نمونه CeO2 است پس می‌توان نتیجه گرفت استفاده از سولفات سربوم در شیشه به نفع شیشه‌سازی و به ضرر تبلور عمل کرده است؛ اما با عملیات حرارتی در این دما همه نمونه‌ها آمورف بودند که بنابراین زمان و دمای عملیات حرارتی افزایش یافت.

#### ۳-۴- نتایج XRD شیشه سرامیک‌های عملیات حرارتی شده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد

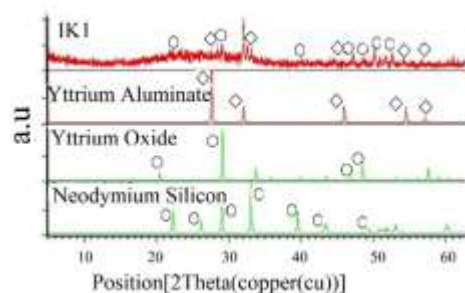
هر سه شیشه ریخته‌گری شده و آتیل شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت عملیات حرارتی شدند و نتایج XRD آنها در شکل ۶، ۷ و ۸ ارائه شده است:



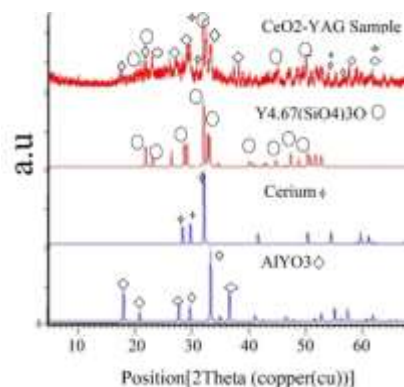
شکل (۷): الگوی XRD نمونه یاگ IK2 مرکز عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت.

طبق شکل ۷ نمونه شیشه IK2 کاملاً آمورف است و فاز کریستالی در آن متبلور نشده است. احتمالاً چون دارای مقدار کمتری از سربوم سولفات است بنابراین، در این دما متبلور نشده است.

نمونه شیشه - سرامیک یاگ IK1 عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی با تکنیک XRD قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده، مشاهده می‌شود که در این نمونه تبلور اتفاق افتاده است و نیز با توجه به مقایسه شدت پیک‌های فاز اصلی، گارنت کمتر متبلور شده است.

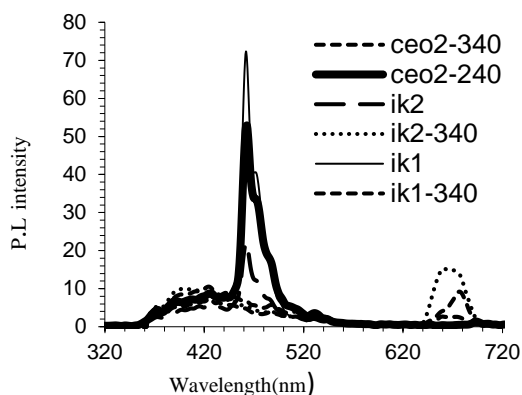


شکل (۸): نمونه IK1 شیشه سرامیک YAG عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد آلومینات ایتریوم اکسید.



شکل (۶): الگوی XRD نمونه CeO2 عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت آلومینات ایتریوم AlYO3 سیلیکات ایتریوم.

این سه شیشه-سرامیک تحت تحریک با طول موج ۲۳۹ و ۳۴۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

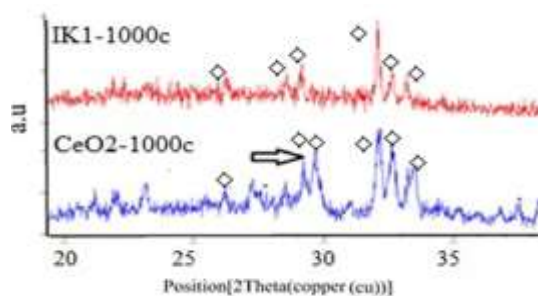


شکل (۱۰): نتایج نورتایی شیشه سرامیک‌های عملیات حرارتی شده در ۱۰۶۰ درجه سانتی‌گراد تهیه‌شده با ۲۴۰ نانومتر خط پر و ۳۴۰ نانومتر با خط نقطه‌چین.

شیشه سرامیک عملیات حرارتی شده در ۱۰۶۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به IK1 دارای شدت نورتایی در طول موج 460 نانومتر است که بسیار بیشتر از نمونه‌های شیشه‌ای IK2 است، دلیل آن غلظت بالای یون سربوم سه مثبت در ساختار شیشه-سرامیک IK1 با عملیات حرارتی است. از سوی دیگر شدت پاسخ نوری در طول موج ۵۳۳ نانومتر برای هر دو شیشه-سرامیک IK1، IK2 بیشتر از نمونه شیشه‌ای مربوطه است. همچنین با تحریک توسط ۳۴۰ نانومتر در هر دو شیشه-سرامیک پاسخ نوری ضعیفی در طول موج ۴۲۰ نانومتر ثبت می‌شود.

می‌توانیم نتیجه بگیریم که چون شیشه-سرامیک عملیات حرارتی شده در اتمسفر اکسیژن، توسط تحریک با طول موج ۲۴۰ نانومتر در ۵۳۳ نانومتر خاصیت فلورسانس دارد، پس این پیک مربوط به یون سروس است که در ساختار گارنت نفوذ کرده و در پیوند با سیلیس است و این پاسخ نوری مربوط به نقل و انتقال دو قطبی الکترونی در یون سروس است [۱۴].

همان‌گونه که از نتایج XRD مشاهده می‌شود، در نمونه شیشه سرامیک ناشی از شیشه حاوی سولفات سربوم، سیلیکون نئودیمیوم به مقدار جزئی در سیستم شناسایی می‌شود، البته سه پیک جزئی مربوط به فلز سربوم نیز شناسایی می‌شود که نشان‌دهنده عدم وارد شدن این یون در ساختار متبلور YAG می‌باشد و ممکن است به دلیل ذوب مکرر مذاب، این فاز اکسیدی شده باشد و مقدار اکسیژن بیشتر از مقدار لازم برای ترکیب استوکیومتری یاگ بوده است [۱۳]. از طرف دیگر سربوم سولفات بیشتر، در نمونه IK1، به تبلور کمک کرده، ولی در نمونه IK2 با سربوم کمتر، نمونه هنوز به صورت شیشه است و متبلور نشده است. شکل ۹ به مقایسه شدت نسبی پیک‌های XRD به دست آمده از دو شیشه سولفات دار و اکسید دار عملیات حرارتی شده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد پرداخته است.



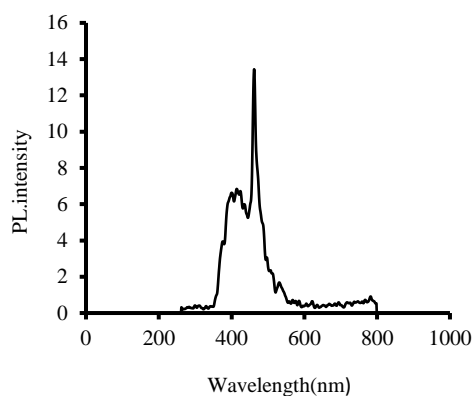
شکل (۹): مقایسه الگوی اشعه ایکس برای دو شیشه YAG به همراه سربوم سولفات و سربوم اکسید در بازه زاویه ۲۰ تا ۳۵.

با مقایسه الگوی اشعه ایکس نمونه اکسید دار و سولفات دار مشاهده می‌شود که نمونه شیشه‌ای سولفات دار تمایل به تبلور کمتری دارد این مسئله می‌تواند ناشی از ساختار آمورف سربوم سولفات باشد که در شیشه تمایل به شیشه‌ای شدن را افزایش داده است.

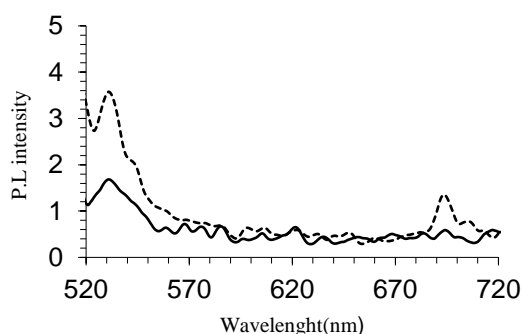
### ۳-۵- نشر شیشه سرامیک‌ها

با فرض این که فازهای کریستالی سیلیکاتی در سیستم وجود دارد، هر دو نمونه مجدداً در دمای ۱۰۶۰ درجه سانتی‌گراد این بار به مدت ۲۴ ساعت عملیات حرارتی شدند از نمونه‌های شیشه سرامیک پاسخ نورتایی (با تهیه‌شده طول موج جذب سریا) گرفته شد شکل ۱۰ نتایج نورتایی در





شکل (۱۲ الف): نتایج نورتابی شیشه - سرامیک یاگ سینتر شده با SPS با مخلوط هر دو نمونه سولفات دار با استفاده از تحریک ۲۴۰ نانومتر.



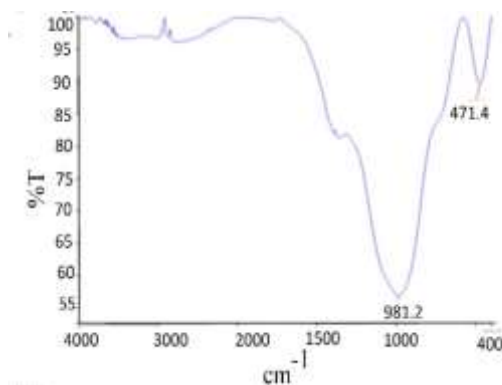
شکل (۱۲ ب): مقایسه نتایج نورتابی دو شیشه با SPS که مخلوط است IK1, IK2 (شدت پایین) و شیشه  $CeO_2$  که در کوره  $1060^\circ C$  به مدت ۲۴ ساعت عملیات حرارتی شده است. (شدت بالا).

همان گونه که مشاهده می شود علی رغم اینکه نمونه IK2 دارای سربوم کمتری بود ولی با عملیات حرارتی دو مرحله ای خاصیت نورتابی شیشه یاگ تشدید شده است شدت پیک در ۴۶۰ نانومتر افزایش و شدت پیک در ۴۱۴ نانومتر کاهش یافته است به عبارتی پیک شارپ تر شده است. پاسخ نوری در بازه ۴۶۰ نانومتر مربوط به ساختار گارنتی به همراه سربوم و نئودیمیوم می باشد. ولی نمونه  $CeO_2$  با عملیات حرارتی در  $1060^\circ C$  دارای شدت نورتابی بیشتری است.

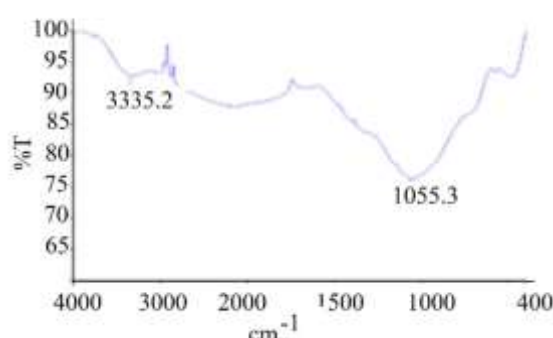
با مقایسه شدت نشر نمونه عملیات حرارتی شده با SPS و در دمای  $1060^\circ C$  با سایر نمونه ها مشاهده می شود که زمان در دمای عملیات حرارتی شیشه سرامیک یاگ نقش بسیار عمده ای دارد و از طرفی این دو نمونه از لحاظ طول موج

### ۳-۶- ارزیابی با FT-IR

در ادامه نمونه آماده شده با شعله و شیشه  $CeO_2$  برای مقایسه نوع پیوندها با تکنیک FT-IR ارزیابی شد.



شکل (۱۱ الف): ارزیابی نوع پیوندهای FT-IR در شیشه تهیه شده با مرک.



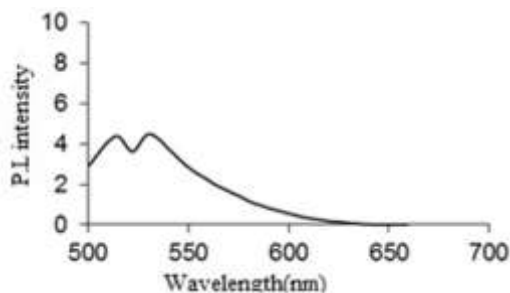
شکل (۱۱ ب): ارزیابی نوع پیوندهای FT-IR در شیشه تهیه شده با شعله برای شیشه  $CeO_2$ .

همان طوری که مشاهده می شود، طیف مادون قرمز دو نوع شیشه، تفاوت هایی در بازه ۱۰۰۰ بر سانتی متر دارند که دلالت بر وجود نئودیمیوم در شیشه دارد؛ و تفاوت محسوس دیگری در نوع و قدرت پیوندها دیده نمی شود؛ بنابراین نحوه ذوب بر نوع پیوندهای شیشه تأثیر ندارد.

### ۳-۷- نورتابی شیشه سرامیک های یاگ با روش SPS<sup>۲</sup> پودر

نمونه SPS شده از پودر شیشه مانت و پولیش شد و مورد ارزیابی خاصیت نورتابی شد نمونه ها با ۲۴۰ نانومتر تحریک شدند نتایج نورتابی به صورت شکل ۱۲ است

در ادامه نمونه  $CeO_2$  دو مرحله عملیات حرارتی شده در اتمسفر هیدروژن با طول موج ۴۶۰ نانومتر تهییج شد پاسخ نوری جزئی در بازه ۵۱۸ و ۵۳۲ نانومتر برای این شیشه سرامیک ثبت شد که می‌تواند به‌عنوان مکمل نور زرد در LED مورد استفاده قرار گیرد.



شکل (۱۴): نتایج نورتابی شیشه عملیات حرارتی شده در دو مرحله با اکسید سربوم در کوره با اتمسفر احیائی تهییج با ۴۶۰ نانومتر.

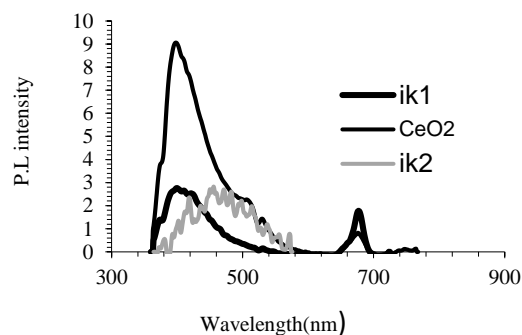
#### ۴- نتیجه گیری

تاکنون استفاده از سولفات سربوم به‌جای اکسید سربوم در ساختار گارنت‌های دوپ شده با سربوم مطرح نشده است. در کار حاضر سعی شد با استفاده از این ترکیب نقطه ذوب شیشه کاهش یابد که این موضوع میسر نشد. به‌طور کلی، استفاده از سیلیس به مقدار ۴۰ درصد مولی در ترکیب شیشه گارنت اگرچه دمای ذوب شیشه را تا زیر ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌دهد اما تبلور فازهای کریستالی سیلیکاتی به ضرر پاسخ نوری گارنت در بازه ۵۳۳ نانومتر می‌شود. در کار حاضر تلاش شد که از شیشه دو بار ذوب شده با عملیات حرارتی در SPS و اتمسفر هیدروژنی تبلور سیستم سیلیکاتی را کمتر کرد اما به‌طور غیرمستقیم با مشاهده پاسخ نوری یون سروس، این نتیجه به دست آمد که ساختار گارنتی دوپ شده با یون سروس، در این ترکیب بسیار کمتر از ترکیب‌های بدون سیلیس تشکیل می‌شود. همچنین اتمسفر هیدروژن در پاسخ نوری ساختار گارنتی دوپ شده با سربوم تأثیری در شدت پاسخ نوری در بازه ۵۳۳ نانومتر ندارد؛ به‌عبارت‌دیگر وجود فشار SPS و نیز اتمسفر احیائی تأثیری در مقدار ساختار گارنتی متبلور در سیستم سیلیکاتی ندارد.

نشر تفاوتی ندارند بنابراین اگرچه نمونه سنتز شده در SPS دارای نشر تیزی است اما در مقایسه با نمونه عملیات حرارتی شده در دمای  $1060^\circ C$  به مدت ۲۴ ساعت شدت نور کمتری دارد.

#### ۸-۳- خاصیت نورتابی شیشه سرامیک‌های عملیات حرارتی شده در اتمسفر هیدروژنی

شیشه‌های یاگ IK1, IK2 در کوره تحت اتمسفر هیدروژن -نیتروژن در دو مرحله دمایی، در  $750^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت و سپس در دمای  $1000^\circ C$  به مدت ۱۲ ساعت عملیات حرارتی شدند. نتایج شکل ۱۳ نشان می‌دهد که پیک تیز شدید در طول موج ۴۰۰ نانومتر در نمونه  $CeO_2$  ظاهر می‌شود و پیک‌های مربوط به طول موج ۴۶۰ نانومتر در نمونه IK1, IK2 شدت کمتری دارد؛ که البته با تحریک ۳۴۰ نانومتر این نتایج به‌دست آمده است. می‌توان نتیجه گرفت نمونه  $CeO_2$  به‌شدت به اتمسفر حساس است و با توجه به پاسخ نوری در ۴۰۰ نانومتر می‌توان نتیجه گرفت میزان بالایی از گارنت در این سیستم تشکیل شده است زیرا گفته شده است گارنت در طول موج ۴۰۰ نانومتر انعکاس بالایی دارد [۱۳-۱۵] اما یون سروس داخل آن نفوذ نکرده است. پس می‌توان گفت در مورد نمونه‌های سولفات دار، اتمسفر کوره، و عملیات حرارتی دو مرحله‌ای تأثیری در پاسخ نوری گارنت و سروس نسبت به نمونه عملیات حرارتی شده در اتمسفر اکسیدی نگذاشته است و حتی شدت پاسخ نوری در آن بسیار کمتر شده است.



شکل (۱۳): نتایج نورتابی نمونه‌های IK1, IK2,  $CeO_2$  در عملیات حرارتی دو مرحله‌ای  $750^\circ C$  و  $1000^\circ C$  به مدت ۶-۱۲ ساعت در اتمسفر ۸۰٪ هیدروژن و ۲۰ درصد نیتروژن توسط تهییج با ۳۴۰ نانومتر.

[11] U. Berwal, V. Singh & R. Sharma, "Effect of  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  conversion on the structural and luminescence properties of  $Ce^{4+}$  doped  $Gd_2Ti_2O_7$  pyrochlore oxide", Journal of Luminescence, vol. 257, pp. 119-687, 2023.

[12] E. R. Kupp, S. Kochawattana, SH. Lee & et al, "Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction", Journal of Materials Research, vol. 29, pp. 2303-2311, 2014.

[13] J. Maeng & S. C. Choi, "The Effect of Cerium Reduction on Light Emission in Cerium-containing  $20Y_2O_3-25Al_2O_3-55SiO_2$  Glass", Journal of the Optical Society of Korea, vol.16, pp. 414-417, 2012.

[14] V. Tucureanu, A. Matei & A. M. Avram, "Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs", Opto-Electronics Review, vol. 23, pp. 239-251, 2015.

[15] ع. گلشنی عجب شیر، م. رضوانی و م. ص. شاکری، "بررسی شیشه سرامیک‌های شفاف  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  در حضور آلایندگی، فرایندهای نوین در مهندسی مواد"، دوره ۹، شماره ۴، صفحه ۲۱-۲۶، ۱۳۹۴.

## ۶- پی‌نوشت

[1] Differential Thermal Analysis

[2] Spark Plasma Sintering

## ۵- مراجع

[1] X. Sun, J. Wen, Q. Guo, F. Pang, Z. Chen, Y. Luo, G. Peng & T. Wang, "Fluorescence properties and energy level structure of Ce-doped silica fiber materials", Optical Materials Express, vol. 7, pp. 751-759, 2017.

[2] V. D. Paygin, A. E. Ilela, D. E. Deulina, G. V. Lyamina, S. A. Stepanov & T. R. Alishin, "The XVIII International Conference on Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD 2021) 27-30 April 2021", Tomsk, Russia, vol. 2, 1989.

[3] E. S. Dvilis, O. L. Khasanov, D. T. Valiev & M. Kalashnikov, "Spark plasma sintering of transparent YAG:Ce ceramics with LiF flux", Journal of Physics: Conference Series, 1989 (2021) 012008, IOP Publishing.

[4] Y. Pan, M. Wu & Q. Su, "Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor", Material Science and Engineering, vol. 106, pp. 251-256, 2004.

[5] A. Saat, H. Harun & Z. Hamzah, "Synthesis and characterization of YAG: Ce prepared by solid state reaction method", Malaysian Journal of Analytical Science, vol. 15, pp. 101-105, 2011.

[6] C. S. Chou, C. Y. Wu, C. H. Yeh, R. Y. Yang & J. H. Chen, "The optimum conditions for solid-state-prepared  $(Y_{3-x}Ce_x)$  Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphor using the Taguchi method", Advance Powder Technology, vol. 23, pp. 97-103, 2012.

[7] A. Lakshmanan, R. S. Kumar, V. P. Sivakumar, C. Thomas & M. T. Jose, "Synthesis, photoluminescence and thermal quenching of YAG:Ce phosphor for white light emitting diodes", Indian Journal of Pure Applied Physics, vol. 49, pp. 303-307, 2011.

[8] L. Wang, L. Mei, G. He, J. Li & L. Xu, "Preparation of Ce:YAG Glass-Ceramics with Low SiO<sub>2</sub>", Journal of American Ceramic Society, vol. 94, pp. 3800-3803, 2011.

[9] H. Tagawa, "Thermal decomposition temperatures of metal sulfates", Thermochemical Acta, vol. 80, pp. 23-33, 1984.

[10] W. W. Wendlandt, "The thermal decomposition of yttrium and the rare earth metal sulphate hydrates", Journal of Inorganic. Nuclear Chemistry, pp. 751-754, 1985.

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

### مطالعه سینتیکی فرآیند فروشویی کانه کم‌عیار اکسید مس در اسیدسولفوریک

سید محسن موسوی نژاد<sup>۱\*</sup>، رضا ایرانخواه<sup>۲</sup>

#### مقاله پژوهشی

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، ایران.

۲- استادیار، دپارتمان سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

\* mohsenmoosavi@gonabad.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۲۱	در این پژوهشی، فرآیند فروشویی سنگ معدن اکسیدی کم‌عیار مس در اسیدسولفوریک ۱ مولار در بازه دمایی °C ۵۵-۲۵ از منظر سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت. اثر دما و نسبت مایع به جامد بر سرعت انحلال بررسی شد. از مدل هسته‌ی کوچک شونده جهت بررسی سازوکار واکنش و استخراج معادلات حاکم بر فرآیند استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهد افزایش نسبت مایع به جامد تا ۸ ml/g باعث افزایش بازدهی فرآیند انحلال مس شده اما افزایش بیشتر آن تأثیری بر بازدهی فرآیند نخواهد داشت. بیشترین درصد بازیابی مس پس از یک ساعت فروشویی در اسیدسولفوریک یک مولار، سرعت هم زدن ۳۵۰ rpm و نسبت مایع به جامد ۸ ml/g به میزان ۹۵٪ برای دمای °C ۵۵ به دست آمده است. نتایج همچنین نشان می‌دهد مدل ریاضی سرعت فرآیند انحلال، منطبق بر مدل سینتیکی گامپرتز است. بررسی‌های سینتیکی حاکی از آن است که واکنش تحت کنترل نفوذ هم‌زمان در لایه مرزی مایع (فیلم مایع) و در لایه‌ی خاکستر (لایه‌ی محصولات جامد) است. مقدار انرژی فعال‌سازی ۱۲/۵ kJ/mol برای واکنش به دست آمد.
پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۰۵	
کلید واژگان:	
فروشویی مس	
اسیدسولفوریک	
سینتیک	
سنگ معدن.	

## Kinetic Study of Leaching of Low-Grade Copper Oxide Ore in Sulfuric Acid

Seyed Mohsen Moosavi Nezhad<sup>1\*</sup>, Reza Irankhah<sup>2</sup>

1- Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Gonabad, Gonabad, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Ceramic, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

\* mohsenmoosavi@gonabad.ac.i

Article Information	Abstract
Original Research Paper	In this research, the leaching process of low-grade copper oxide ore in dilute sulfuric acid in the temperature range of 25-55 °C was studied from a kinetic's point of view. The effect of temperature and liquid to solid ratio on dissolution rate was investigated. Shrinking core model (SCM) was used to investigate the reaction mechanism and to extraction of kinetic equations governing the process. The results show that increasing the liquid to solid ratio up to 8 ml/g increases the efficiency of the copper dissolution process, but its further increase will not affect the process efficiency. Maximum copper recovery equal to 95 wt% was achieved after one hour of leaching in 1 M sulfuric acid at 55 °C, stirring
Doi:	
Keywords:	
Copper Leaching	

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Seyed Mohsen Moosavi Nezhad, Reza Irankhah, Kinetic Study of Leaching of Low-Grade Copper Oxide Ore in Sulfuric Acid, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 13-24.

Sulfuric Acid	speed of 350 rpm and liquid to solid ratio of 8 ml/g. The results also show that Mathematical model of dissolution rate, can be described by Gumpertz equation. Kinetic studies indicate that the reaction is controlled by simultaneous diffusion in the liquid boundary layer (liquid film) and in the ash layer (solid products layer). The activation energy of 12.5 kJ/mol was obtained for the process.
Kinetic	
Ore.	

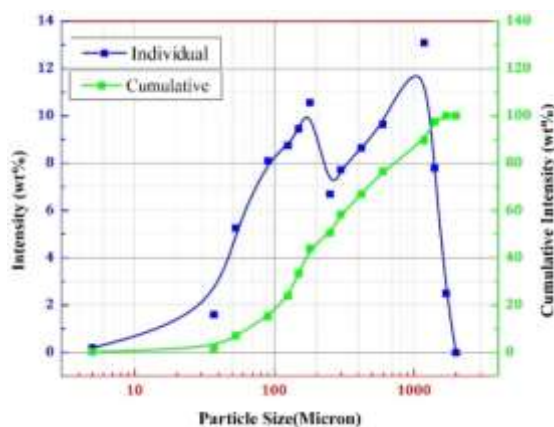
طریق سمانتاسیون با آهن یا از طریق فرآیند استخراج حلالی متصل به الکترووینینگ، بازیابی می گردد [۳]. بررسی دقیق سرعت فرآیند فروشویی و پارامترهای مؤثر بر آن، تأثیر بسزایی در طراحی و انتخاب اقتصادی ترین روش فرآوری مس از سنگ معدن داشته و موجب کاهش هزینه های سرمایه گذاری و تولید خواهد شد [۷-۱۰].

تحقیقات در زمینه میزان انحلال و سینتیک فرآیند انحلال کانسنگ های کربناتی مس من جمله آذوریت و مالاکیت توسط تعدادی از محققین در طول سالیان اخیر انجام شده است. عطا و همکاران<sup>۱</sup> [۱۱] به کمک روش طراحی آزمایش های تاگوچی، بهترین شرایط برای انحلال کانه ی مس حاوی مالاکیت در اسیدسولفوریک را بررسی کردند. آن ها نشان دادند از میان همه ی پارامترها، اندازه ذرات مس و سرعت هم زدن بیشترین تأثیر را بر میزان انحلال می گذارد. بینگول و همکاران<sup>۲</sup> [۱۲] نیز فروشویی کانه اکسیدی مس در اسیدسولفوریک را بررسی نموده و نشان دادند انحلال اولیه ی کانه یک واکنش تحت کنترل نفوذ است. در سال ۲۰۰۸، انحلال کانه اکسیدی مس سرچشمه (مالاکیت) در اسیدسولفوریک از منظر سینتیکی توسط رضوی زاده و همکاران<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفت [۱۳]. نتایج تحقیقات این محققین حاکی از آن بود که در شرایطی که درصد انحلال مس کمتر از ۸۵٪ وزنی باشد، انحلال تحت کنترل نفوذ و در درصدهای بالاتر از آن تحت کنترل واکنش شیمیایی است. در همین زمینه و در سال ۲۰۱۸، بای و همکاران<sup>۴</sup> [۵] مطالعه ی انحلالی و سینتیکی فروشویی مس از سنگ معدن حاوی کوپریت در اسیدسولفوریک را بررسی نمودند. آن ها متوجه شدند نرخ هم زدن تأثیری بر سرعت انحلال ندارد و نرخ انحلال توسط واکنش شیمیایی سطحی کنترل می شود. آن ها

## ۱- مقدمه

در سالیان اخیر به دلیل تقاضای روزافزون مس از طرف صنایع، ذخایر معدنی پر عیار مس در اثر حفاری های گسترده کاهش یافته و ذخایر معدنی کم عیار و منابع ثانویه مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۱-۳]. کانسنگ های مس عمدتاً به دو گونه کانسنگ های سولفیدی همچون کالکوپیریت و کالکوسیت و کانسنگ های اکسیدی مثل آذوریت و مالاکیت یافت می شوند. در صنعت، استخراج مس از این گونه ها به روش های پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی انجام می شود. استحصال مس از کانه های سولفیدی بیشتر به روش پیرومتالورژی انجام می شود زیرا که اولاً سولفیدهای مس در اسید غیرقابل انحلال هستند و دوماً امکان تغلیظ آن ها به روش شناورسازی وجود دارد [۳-۴]. در مقابل کانه های اکسیدی بیشتر به روش هیدرومتالورژی فرآوری می شوند. در کانه های مخلوط، ابتدا به روش شناورسازی کانه های سولفیدی از اکسیدی جدا شده و سپس کانه های سولفیدی در رآکتورهای دمای بالا و کانه های اکسیدی به روش تر فرآوری می شوند [۳-۴]. پیچیدگی های کانی شناسی و سنگ شناسی ذخایر کم عیار مس و رفتار متفاوت کانی ها با اسید، انتخاب عامل فروشویی و روش مناسب فروشویی را برای کانه های اکسیدی و سولفیدی دشوار ساخته است. درعین حال اسیدسولفوریک اولین گزینه در انحلال ارزان و مؤثر مس از کانه های اکسیدی در طول ده های متمادی محسوب می گردد [۴-۶]. مس حل شده در اسیدسولفوریک ۱ مولار، پس از فیلتراسیون یا از

آنالیزهای دستگاهی از جمله آنالیز اندازه ذرات، فلورسانس اشعه ایکس (XRF) و پراش اشعه ایکس (XRD) قرار گرفت. توزیع اندازه ذرات توسط دستگاه الکترونیک آزمایشگاهی اندازه گیری گردید که نتایج در شکل ۱ گزارش شده است. جهت تعیین ترکیب شیمیایی نمونه از دستگاه XRF مدل ARL PERFORM'X استفاده گردید. نتایج این آزمون که بر اساس استاندارد مرجع ASTM E 1621-21 انجام شد، در جدول ۱ آمده است. دستگاه XRD مدل Cu Burker D8 Advance ( $K\alpha$ ) به منظور بررسی فازهای موجود در نمونه به کار گرفته شد.



شکل (۱): توزیع اندازه ذرات نمونه سنگ معدن حاوی مس بر حسب درصد وزنی.

جدول (۱): درصد عناصر موجود در نمونه بر اساس آنالیز XRF.

عنصر	مس	سیلیسیم	آهن	آلومینیوم	منیزیم	L.O.I
درصد وزنی	۲/۰۷	۱۷/۷	۱۲/۳۸	۶/۲۹	۵/۹۵	۱۴/۳
عنصر	کلسیم	پتاسیم	روی	تیتانیوم	سدیم	
درصد وزنی	۱/۷۳	۰/۶۳	۰/۱۵	۰/۲۸	۰/۶۵	

## ۲-۲- روش تحقیق

آزمایش‌های فروشویی در یک ارلن مایر ۲۵۰ ml و به کمک دستگاه هات پلیت مگنت آزمایشگاهی با قابلیت تنظیم دما و سرعت هم زدن انجام شد. در هر آزمایش ۱۰ گرم از نمونه مورد استفاده قرار گرفت. جهت تهیه محلول فروشویی از اسید سولفوریک تجاری با خلوص ۹۸٪ استفاده شد که توسط آب مقطر به غلظت ۱ مولار رسانده شد. حجم محلول بر اساس

انرژی فعال‌سازی را معادل ۴۵ کیلوژول بر مول به دست آوردند. اخیراً در مقاله‌ای که توسط حسین زاده و همکاران<sup>۵</sup> [۳] منتشر شده است، انحلال دورریز سنگ‌شکن فکی کارخانه مس در اسید سولفوریک از منظر سینتیکی بررسی شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد انحلال تحت کنترل هم‌زمان نفوذ و واکنش شیمیایی است هر چند فرآیند نفوذ به‌عنوان سازوکار غالب معرفی شده است.

معدن مس فریمان واقع در استان خراسان رضوی، از جمله معادنی محسوب می‌شود که تا به حال کمتر مورد توجه محققین قرار گرفته و تحقیقات اندکی پیرامون روش‌های بازیابی مس از این معدن و سینتیک فرآیند انحلال آن انجام شده است [۸]. این سنگ معدن حاوی مخلوطی از کانه‌های آذوریت و مالاکیت است. در این تحقیق تلاش شده است علاوه بر معرفی بهترین شرایط انحلال و بررسی مرحله‌ی کنترل‌کننده سرعت، مدلی ریاضی جهت تعیین معادله‌ی انحلال استخراج گردد. این جامعیت در تحلیل سینتیکی، این تحقیق را از پژوهش‌های پیشین متمایز کرده است. آزمایش‌های بر روی سنگ معدن مس با عیار تقریبی ۲ درصد وزنی، در اسید سولفوریک ۱ مولار و در بازه‌ی دمایی ۵۵°C-۲۵ انجام شد و معادلات حاکم بر سرعت فرآیند استخراج گردید. از مدل هسته‌ی کوچک شونده جهت تعیین سازوکار سینتیکی فروشویی و مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت واکنش استفاده شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- ماده

نمونه‌ی مس مورد استفاده در این پژوهش، از سنگ معدن مس واقع در غرب شهر فریمان از شهرهای استان خراسان رضوی انتخاب شده است. نمونه‌ی موردنظر طی چند مرحله خردایش در سنگ‌شکن‌های فکی، چکشی و ضربه‌ای قرار گرفته است تا سینتیک انحلال تا حد امکان بهبود یابد. نمونه‌ی خرد شده جهت تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی تحت انجام

۵۰٪ ذرات کوچک‌تر از ۲۵۰ میکرون و ۹۰٪ آن‌ها کوچک‌تر از ۱/۲ mm است. توزیع اندازه ذرات به صورت نرمال با دو قله مجزا در ۱۸۰ میکرون و ۱۱۸۰ میکرون است. این بدان معناست که ذرات نمونه دارای دو طیف ریزدانه و درشت‌دانه هستند. کوچک بودن نسبی ابعاد نمونه‌ی خردشده تأثیر فراوانی بر افزایش سرعت انحلال از طریق افزایش سطح خارجی ذرات (محل انجام واکنش‌های شیمیایی) می‌گذارد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه را بر حسب درصد وزنی عناصر موجود در آن گزارش کرده است. باقیمانده نمونه تا ۱۰٪ شامل اکسیژن و مقدار اندکی گوگرد است. ۲/۰۷ درصد وزنی نمونه را مس تشکیل داده است. ناخالصی‌های عمده‌ی نمونه شامل ترکیبات سیلیسی و اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منیزیم است. بر اساس گراف اشعه ایکس نمونه (شکل ۲) می‌توان گفت فازهای اصلی شامل ورمیکولیت با ترکیب  $Mg_{5.35}Fe_{0.96}Al_{2.88}Si_{5.44}O_{36}$ ، انورتیت (یا همان سیلیکات آلومینیوم، کلسیم و سدیم) با ترکیب  $(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$  و سیلیکات آلومینیوم سدیم است. از آنجا که فاز حاوی مس کمتر از ۵٪ وزنی است پیک‌های آن در شکل قابل مشاهده نمی‌باشد. درعین حال مشاهدات میدانی و بررسی برخی از مقاطع میکروسکوپی نشان می‌دهد مس بیشتر در ترکیبات اکسیدی و به شکل آزوریت و مالاکیت در نمونه وجود دارد. شکل ۳ یکی از مقاطع میکروسکوپی سنگ معدن که حاوی کانه‌ی مالاکیت است را نشان می‌دهد. در این شکل فاز سبزرنگ، فاز مالاکیت است و فازهای اطراف آن را باطله‌های سیلیکاتی تشکیل می‌دهند.

مقدار از پیش تعیین شده نسبت مایع به جامد (میلی‌لیتر بر گرم) محاسبه گردید. در ابتدا مقدار موردنظر از اسیدسولفوریک ۱ مولار در ارلن مایر ریخته شد و بر روی هات پلیت مگنت با دمای موردنظر قرار گرفت. دمای اسید از طریق یک دماسنج جیوه‌ای به صورت لحظه‌ای اندازه‌گیری شده است. هنگامی که محلول به دمای موردنظر رسید، نمونه را درون ارلن ریخته شد و هم‌زن دستگاه را در سرعت ۳۵۰ rpm تنظیم شد. لحظه‌ی اضافه کردن نمونه به اسید، لحظه شروع فرآیند انحلال (زمان صفر) در نظر گرفته شد. در حین فرآیند انحلال و در بازه‌های زمانی مشخص، هم‌زن متوقف شده، مقدار ۳ ml از محلول جدا شده و بعد از فیلتراسیون جهت تعیین مقدار مس حل شده به دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) ارسال شد. به‌منظور جبران کاهش حجم محلول، پس از هر بار نمونه‌برداری مقدار ۳ ml از محلول تازه به رآکتور فروشویی اضافه گردید.

میزان انحلال مس بر اساس دو پارامتر R (بازیابی مس) و X (میزان پیشرفت واکنش) تعیین می‌گردد و بر اساس روابط زیر به دست می‌آید:

$$X_t = \frac{M_t}{M_0} \quad (1)$$

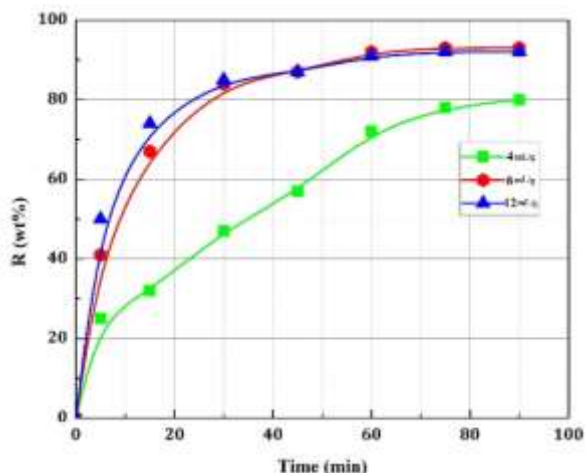
$$R_t = X_t \times 100 \quad (2)$$

در اینجا  $M_0$  مقدار وزنی مس موجود در نمونه‌ی اولیه و  $M_t$  مقدار وزنی مس پس از گذشت زمان t از انحلال است.  $X_t$  میزان پیشرفت واکنش انحلال مس و  $R_t$  بازیابی مس را نشان می‌دهد. این پارامترها به ترتیب در بازه‌های ۰-۱ و ۰-۱۰۰ می‌توانند تغییر می‌کنند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه نمونه اولیه

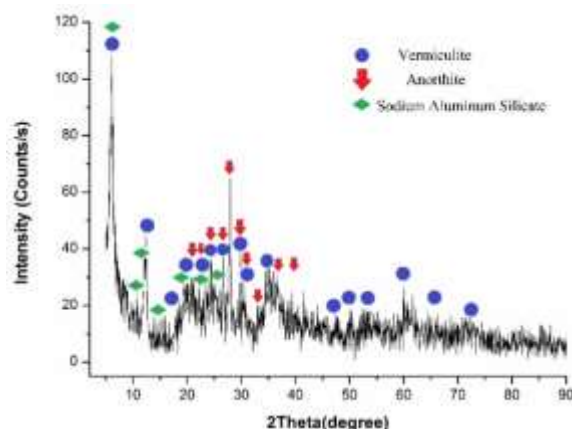
شکل ۱ توزیع اندازه ذرات نمونه‌ی مورد استفاده (نمونه خرد شده) را به نمایش گذاشته است. بر اساس نتایج به‌دست آمده



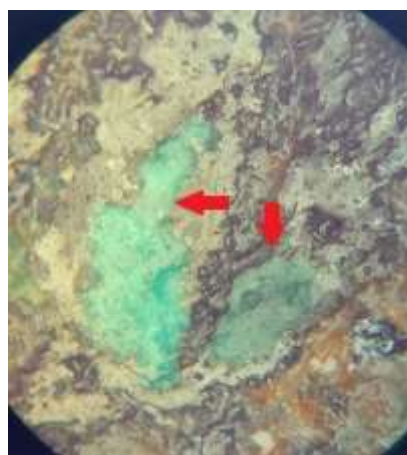
شکل (۴): اثر نسبت جامد به مایع بر بازیابی مس برحسب زمان در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  برای نسبت‌های ۴، ۸ و ۱۲ میلی‌لیتر بر گرم.

شیب نمودار سرعت انحلال را نشان می‌دهد. انحلال مس در اسیدسولفوریک در ابتدا از سرعت بالایی برخوردار بوده است و با گذشت زمان از سرعت انحلال کاسته شده است. به نحوی که پس از گذشت ۶۰ دقیقه، انحلال تقریباً متوقف شده است. در نسبت مایع به جامد ۸ ml/g، درصد انحلال مس با افزایش زمان انحلال از ۶۰ دقیقه به ۹۰ دقیقه تنها به میزان ۱٪ افزایش یافته است. این مسئله برای نسبت جامد به مایع ۱۲ ml/g هم صادق است. میزان انحلال و سرعت آن برای نسبت جامد به مایع ۴ ml/g کمتر از مقادیر متناظر برای نسبت‌های بالاتر است. به‌عنوان مثال درصد انحلال مس در این نسبت در ۶۰ دقیقه ۷۲/۲٪ و در ۹۰ دقیقه ۸۰٪ گزارش شده است. به نظر می‌رسد در نسبت مایع به جامد ۴ ml/g، به علت غلظت بالاتر مس در محلول، نفوذ یون‌های مس در محلول و عبور از لایه مرزی نفوذی در سطح ذرات کانه‌ی مس، با سرعت کمتری اتفاق می‌افتد. لذا زمان بیشتری برای انحلال کامل مس در محلول نیاز است. از طرفی در نسبت‌های بالاتر مایع به جامد اسیدسولفوریک در دسترس برای انجام واکنش‌های انحلال افزایش یافته و بدین طریق درصد انحلال افزایش می‌یابد.

انتخاب زمان و نسبت جامد به مایع بهینه‌ی فروشویی تأثیر بسزایی در اقتصادی بودن فرآیندهای انحلال صنعتی مس دارد. هر چه زمان انحلال و نسبت جامد به مایع کمتر باشد فرآیند



شکل (۲): گراف اشعه‌ی ایکس نمونه‌ی حاوی مس.



شکل (۳): تصویری از مقطع میکروسکوپی نمونه سنگ معدن. فلش سبز فاز مالاکیت را نشان می‌دهد.

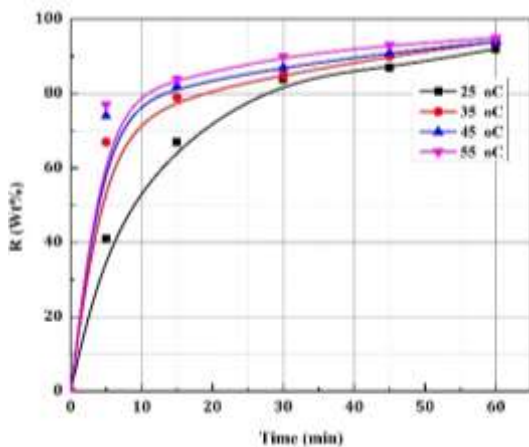
## ۳-۲- اثر پارامترهای انحلالی

### ۳-۲-۱- اثر زمان و نسبت مایع به جامد

اثر زمان فروشویی بر میزان انحلال در بازه‌های زمانی ۹۰-۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۴ نتایج به‌دست آمده از فروشویی نمونه در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و در سه نسبت مایع به جامد ۴ ml/g، ۸ ml/g و ۱۲ ml/g را به نمایش گذاشته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان فروشویی، درصد انحلال مس در محلول افزایش یافته است. بیشترین بازیابی مس پس از ۹۰ دقیقه به میزان ۹۳/۱٪ برای نسبت مایع به جامد ۸ ml/g حاصل شده است.



پدیده‌ها در اثر افزایش دما بهبود یافته و سرعت را افزایش می‌دهند [۱۸].



شکل (۵): اثر دما بر میزان انحلال مس در اسیدسولفوریک.

با توجه به نتایج به دست آمده از اثر پارامترهای مختلف، بیشترین راندمان انحلال در شرایطی حاصل می‌شود که دمای محلول ۵۵ °C، نسبت مایع به جامد ۸ ml/g و زمان انحلال ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شود.

### ۳-۳- تعیین مدل سینتیکی انحلال

سرعت فرآیند انحلال می‌تواند بر اساس یک رابطه‌ی ریاضی پیش‌بینی شود. این رابطه معمولاً بر اساس تغییر غلظت یک واکنش‌دهنده یا محصول به صورت تابعی از زمان مشخص می‌شود. برای واکنش انحلال مس در اسیدسولفوریک، تغییر غلظت مس معیار مناسبی محسوب می‌شود. از آنجاکه حجم محلول در بازه‌ی زمانی آزمایش‌های ثابت نگه‌داشته شده است، نسبت مستقیمی میان غلظت مس و درصد انحلال آن در محلول وجود دارد. لذا می‌توان به جای پارامتر غلظت در معادلات سرعت از پارامترهای R یا X استفاده نمود. معادله‌ی ۳ رابطه‌ی عمومی سرعت فرآیند انحلال بر اساس زمان را نشان می‌دهد.

$$f(R) = kt \quad (3)$$

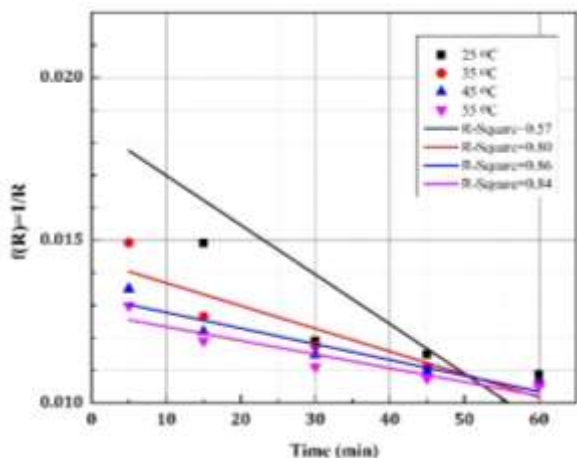
اقتصادی‌تر است. بر اساس شکل ۴ می‌توان مقادیر بهینه زمان و نسبت مایع به جامد برای انحلال نمونه موردنظر در اسیدسولفوریک ۱ مولار را انتخاب نمود. نسبت مایع به جامد ۸ ml/g علاوه بر اینکه میزان انحلال بالاتری را در مقایسه با نسبت ۴ ml/g از خود نشان می‌دهد در مقایسه با نسبت مایع به جامد ۱۲ ml/g در زمان‌های بیشتر از ۳۰ دقیقه تفاوت محسوسی از خود نشان نمی‌دهد و حتی مقدار اندکی افزایش را نشان داده است. از طرفی سرعت انحلال مس پس از ۶۰ دقیقه به شدت کاهش یافته است و درصد مس در محلول در نسبت‌های ۸ ml/g و ۱۲ ml/g تقریباً ثابت شده است. بر اساس آنچه گفته شد، فرآیندهای فروشویی بعدی در این پژوهش در نسبت مایع به جامد ۸ ml/g و تا حداکثر زمان ۶۰ دقیقه انجام شده است.

### ۲-۲-۳- اثر دما

تأثیر دما بر میزان انحلال در بازه‌ی دمایی ۲۵-۵۵ °C مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۵ نتایج به دست آمده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در ابتدای فرآیند فروشویی، میزان انحلال مس در محلول‌های با دمای بالاتر بیشتر بوده است ولی با گذشت زمان، میزان انحلال در دماهای مختلف به همدیگر نزدیک شده است. به عنوان مثال پس از ۱۵ دقیقه میزان انحلال در دمای ۲۵ °C معادل ۶۷/۲٪ بوده است که این میزان برای دمای ۵۵ °C به ۸۳/۹٪ افزایش یافته است. نتایج مشابهی برای انحلال مس در آمونیاک توسط آقازاده و همکاران [۱۷] گزارش شده است. بر اساس گزارش این محققین، بازیابی مس در ۲۰ دقیقه ابتدایی انحلال، به شدت متأثر از دما بوده اما پس از آن زمان، دما تأثیر خود را از دست داده است. بر اساس شکل ۵ و پس از ۶۰ دقیقه، انحلال مس در دماهای ۲۵ °C، ۳۵ °C، ۴۵ °C و ۵۵ °C به ترتیب معادل ۹۱٪/۹، ۹۳٪/۸، ۹۴٪/۱ و ۹۵٪/۱ بوده است. در واکنش‌های سیال-جامد، انتقال جرم در محلول و واکنش شیمیایی، مراحل کنترل‌کننده سرعت فرآیند محسوب می‌شوند. هر دوی این

در فرآیندهایی که سرعت انحلال تابعی درجه‌ی ۲ از غلظت ماده اولیه است، رابطه‌ی  $f(R)=1/R$  حاصل می‌شود. در شکل ۷ مقادیر  $f(R)$  برای معادله سرعت درجه‌ی ۲ برحسب زمان به همراه منحنی‌های خطی برازش شده رسم شده است. مقادیر ضریب همبستگی در محدوده  $0/86 - 0/57$  متغیر است و پایین بودن آنها حاکی از عدم انطباق مناسب معادله سرعت درجه‌ی ۲ با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

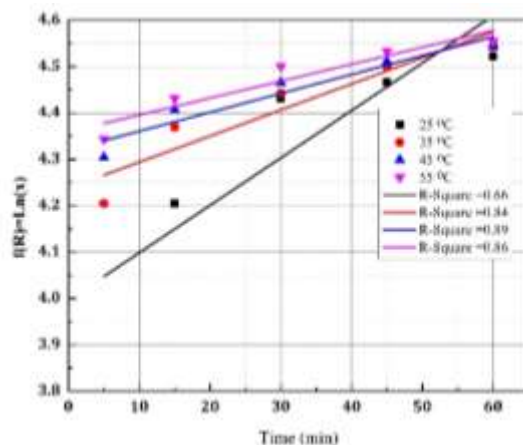
هیکسون و کرویل<sup>۶</sup> مدلی را ارائه کردند که بر مبنای آن نرخ انحلال ذرات با ریشه سوم وزن آنها متناسب بوده و در آن مساحت سطحی و قطر ذرات ثابت فرض نشده است [۲۰-۱۹]. در چنین شرایطی  $f(R)=R^{1/3}$  به دست می‌آید. مقادیر مربوط به تابع  $F(R)$  در مدل هیکسون کرویل برحسب زمان در شکل ۸ به نمایش گذاشته شده است. ضرایب همبستگی برای داده‌های به دست آمده در دماهای مختلف کمتر از  $0/9$  بوده و نشان می‌دهد این مدل نیز انطباق‌پذیری مناسبی با نتایج آزمایش‌های ندارد.



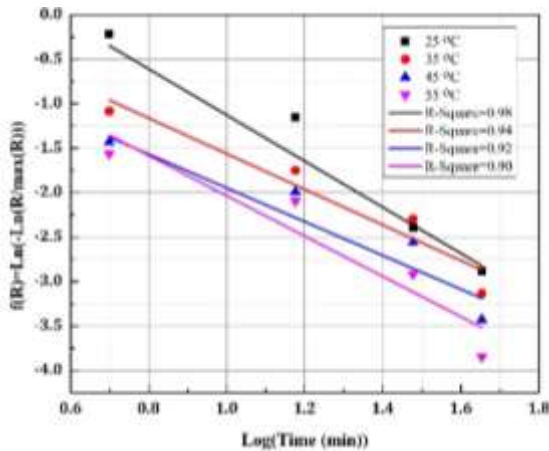
شکل (۷): مقادیر تابع  $f(R)$  برای معادله‌ی سرعت درجه‌ی ۲ در دماهای مختلف.

در این رابطه  $k$  ثابت سرعت واکنش و  $t$  زمان است. با رسم  $f(R)$  برحسب زمان و برازش یک منحنی خطی از آن می‌توان بهترین مدل ریاضی برای سرعت انحلال را به دست آورد. معادلات مختلفی برای تعیین سرعت انحلال توسط محققین استفاده شده است. در این تحقیق ۴ معادله سرعت که برای فرآیندهای انحلالی کاربرد بیشتری دارند انتخاب شده است و میزان انطباق‌پذیری داده‌های تجربی با این معادلات بررسی شده است.

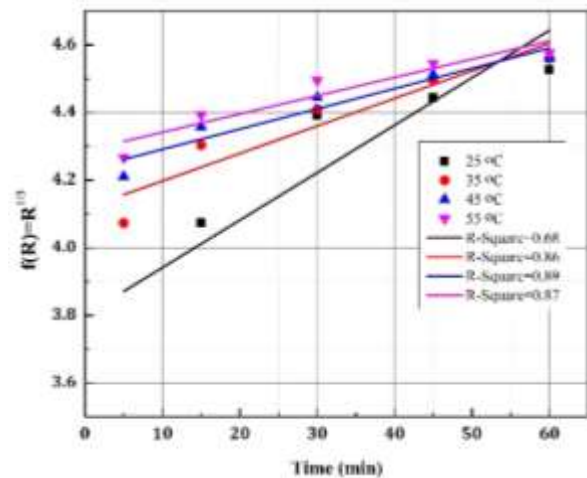
شکل ۶ نمودار تغییرات  $f(R)$  برحسب زمان برای حالتی که  $f(R)$  تابعی لگاریتمی است نشان داده است. این معادله زمانی به دست می‌آید که نرخ انحلال رابطه‌ای خطی با غلظت ماده‌ی اولیه داشته باشد. همچنین بهترین منحنی خطی بر اساس روش کمترین مربعات، بر داده‌های تجربی برازش گردید و مقادیر  $R^2$  (ضریب همبستگی داده‌های آزمایشگاه) برای هر منحنی محاسبه شد. هر چه پارامتر  $R^2$  برای یک منحنی برازش شده به عدد یک نزدیک‌تر باشد، همبستگی بالاتری میان مدل پیشنهادی و داده‌های تجربی وجود خواهد داشت. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار ضریب همبستگی برای دمای  $45\text{ }^\circ\text{C}$  و به میزان  $0/89$  به دست آمده است. مقادیر پایین ضریب همبستگی نشان از این دارد که معادله‌ی سرعت درجه یک انطباق مناسبی با داده‌های تجربی ندارد.



شکل (۶): مقادیر تابع  $f(R)$  برای معادله‌ی سرعت درجه‌ی یک در دماهای مختلف.



شکل (۹): مقادیر تابع  $f(R)$  برای معادله‌ی گامپرتز در دماهای مختلف.



شکل (۸): مقادیر تابع  $f(R)$  برای معادله‌ی هیکسون-کرویل در دماهای مختلف.

### ۴-۳- تعیین سازوکار واکنش

واکنش مس موجود در ذرات سنگ معدن با محلول اسیدسولفوریک یک واکنش غیرهمگن جامد-مایع محسوب می‌گردد. بررسی سینتیکی این نوع از واکنش‌ها عمدتاً تحت دو مدل ریاضی تبدیل پیش‌رونده<sup>۹</sup> (PCM) و مدل هسته‌ی کوچک‌شونده<sup>۱۰</sup> (SCM) انجام می‌شود [۱۸]. در مدل تبدیل پیش‌رونده فرض بر اینست که واکنش‌های انحلال در تمامی زمان‌ها در سرتاسر ذره‌ی جامد اتفاق می‌افتد. این حالت زمانی حاصل می‌شود که ذره متخلخل بوده تا امکان نفوذ سریع محلول در آن فراهم شود. از آنجاکه ذرات سنگ معدن تخلخل اندکی داشته، چنین فرضی در مورد آن‌ها منطقی به نظر نمی‌رسد. در مدل هسته‌ی کوچک‌شونده فرض بر اینست که واکنش‌ها ابتدا در لایه‌ی خارجی ذره اتفاق می‌افتد و سپس منطقه واکنش به داخل ذره حرکت کرده و پشت سر خود محصولات و ناخالصی‌های موجود در ذره را باقی می‌گذارد. این لایه به لایه خاکستر معروف است. این مدل به‌طور گسترده در بررسی‌های سینتیکی انحلال مس از سنگ‌های کم‌عیار در محلول‌های اسیدی و قلیایی توسط محققین استفاده شده است و انطباق بیشتری با واقعیت دارد. در این تحقیق از مدل هسته‌ی کوچک‌شونده جهت بررسی مرحله کنترل‌کننده سرعت استفاده شده است. در این مدل ذرات جامد به‌صورت همگن، کروی شکل و در دمای ثابت فرض

مدل گامپرتز توسط برخی محققین برای انحلال ذرات در محیط‌های آبی از جمله انحلال ذرات قرص یا دارو در محلول‌های آبی بدن انسان پیشنهاد شده است [۲۰]. در این مدل رابطه زیر میان غلظت عامل حل‌شونده و زمان انحلال برقرار است:

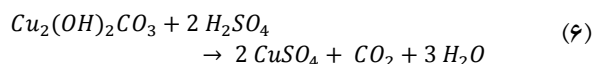
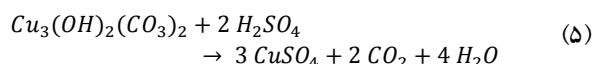
$$\ln \left[ -\ln \left( \frac{C_t}{C_{max}} \right) \right] = \ln(\alpha) + \beta \log(t) \quad (۴)$$

در معادله فوق،  $C_{max}$  بیشترین مقدار انحلال در بازه زمانی انحلال،  $\alpha$  نسبت حل‌نشده از ماده در زمان  $t=1$  دقیقه یا پارامتر مقیاس<sup>۷</sup> و  $\beta$  نرخ انحلال در واحد زمان یا پارامتر شکل<sup>۸</sup> نامیده می‌شود. برای بررسی میزان انطباق‌پذیری مدل فوق با داده‌های آزمایشگاهی، لازم است در معادله‌ی ۳ تابع  $f(R)$  برحسب  $\log(t)$  رسم گردد. شکل ۹ نمودار به‌دست‌آمده را به نمایش گذاشته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر ضریب همبستگی برای این مدل برای تمامی دماها بالاتر از ۰/۹ می‌باشد و در دمای ۲۵ °C مقدار آن به ۰/۹۸ نیز رسیده است. لذا می‌توان گفت معادله‌ی گامپرتز تفسیر مناسبی از سرعت انحلال مس در اسیدسولفوریک در بازه‌ی زمانی ۶۰-۰ دقیقه ارائه داده است.

شده‌اند. همچنین فرض بر این است که اندازه ذرات در طول واکنش تغییر نمی‌کند. در این مدل مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت می‌تواند یکی از مراحل زیر باشد:

- ۱- نفوذ در فیلم مایع
- ۲- نفوذ در لایه خاکستر
- ۳- واکنش در مرز هسته واکنش نکرده
- ۴- ترکیب مراحل ۱ و ۲

معادلات مربوط مراحل ۱-۳ توسط لوشپیل [۱۸] و معادله‌ی مربوط به مرحله‌ی ۴ توسط دیکینسون و هیل [۲۱] محاسبه و گزارش شده است که در جدول ۲ قابل مشاهده است. شکل ۱۰ شماتیکی از مراحل ۴ گانه در مدل هسته‌ی کوچک شونده را به نمایش گذاشته است. منظور از نفوذ در مراحل ۱ و ۲ می‌تواند نفوذ مواد واکنش‌دهنده (یون‌های  $H^+$ ) به طرف محل واکنش (سطح خارجی هسته واکنش نکرده) و یا نفوذ محصولات واکنش (یون  $Cu^{2+}$ ،  $CO_2$  و  $H_2O$ ) به طرف توده محلول باشد. از آنجاکه ترکیبات حاوی مس آذورت  $^{3-}$  و مالاکیت  $^{4-}$  هستند، منظور از واکنش در مرحله‌ی ۳ روابط زیر می‌باشد:

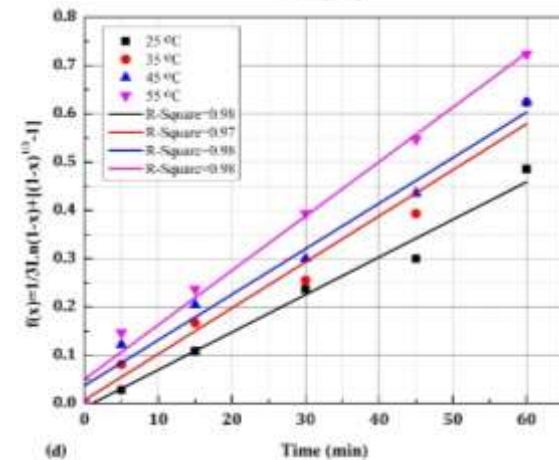
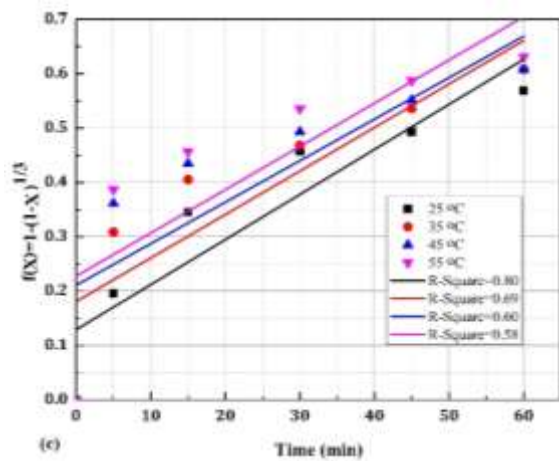


به منظور تعیین مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت برای ۴ سازوکار بیان شده توابع  $f(X)$  برحسب زمان رسم شده و میزان انطباق پذیری هر کدام از طریق محاسبه ضریب همبستگی تعیین می‌گردد. پارامتر  $X$  در معادلات، میزان پیشرفت واکنش‌های انحلال یا تبدیل را نشان می‌دهد. شکل ۱۱ نمودارهای  $f(X)$  برحسب زمان برای ۴ سازوکار کنترل‌کننده‌ی سرعت واکنش در مدل هسته‌ی کوچک شونده را به نمایش گذاشته است. جدول ۲ معادلات ریاضی مربوط به هر سازوکار به همراه معادله منحنی‌های خطی برازش شده بر آن‌ها و مقادیر  $R^2$

مربوطه را گزارش کرده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر  $R^2$  برای حالتی که مرحله‌ی کنترل‌کننده سرعت مخلوطی از نفوذ در فیلم مایع و نفوذ در لایه خاکستر است (ردیف‌های ۱۶-۱۳ جدول ۲)، بیشترین مقدار را در مقایسه با دیگر سازوکارها به خود اختصاص داده است. لذا می‌توان گفت فروشویی مس در اسیدسولفوریک تحت کنترل نفوذ دوگانه در فیلم مایع و لایه خاکستر است.

جدول (۲): معادلات خطوط برازش شده بر داده‌های  $f(X)-t$  و مقادیر ضرایب همبستگی مربوطه بر اساس شکل ۱۱.

ردیف	معادله سرعت واکنش	دما $^{\circ}C$	معادله خط برازش شده	$R^2$
۱	$X = kt$	۲۵	$y = 0.32 + 0.012x$	۰/۵۹
۲		۳۵	$y = 0.41 + 0.011x$	۰/۴۲
۳		۴۵	$y = 0.44 + 0.010x$	۰/۳۴
۴	$\frac{1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}}{3} = kt$	۵۵	$y = 0.46 + 0.010x$	۰/۳۲
۵		۲۵	$y = 0.13 + 0.008x$	۰/۸۰
۶		۳۵	$y = 0.18 + 0.008x$	۰/۶۹
۷	$1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) = kt$	۴۵	$y = 0.21 + 0.008x$	۰/۶۰
۸		۵۵	$y = 0.23 + 0.008x$	۰/۵۸
۹		۲۵	$y = 0.068 + 0.0097x$	۰/۹۲
۱۰	$\frac{1 - X}{3} \ln(1 - X) - 1 = kt$	۳۵	$y = 0.130 + 0.0095x$	۰/۸۷
۱۱		۴۵	$y = 0.171 + 0.0091x$	۰/۷۷
۱۲		۵۵	$y = 0.195 + 0.0095x$	۰/۷۴
۱۳	$\frac{1 - X}{3} \ln(1 - X) - 1 = kt$	۲۵	$y = 0.008 + 0.0078x$	۰/۹۸
۱۴		۳۵	$y = 0.007 + 0.0095x$	۰/۹۷
۱۵		۴۵	$y = 0.037 + 0.0094x$	۰/۹۸
۱۶		۵۵	$y = 0.050 + 0.0113x$	۰/۹۸

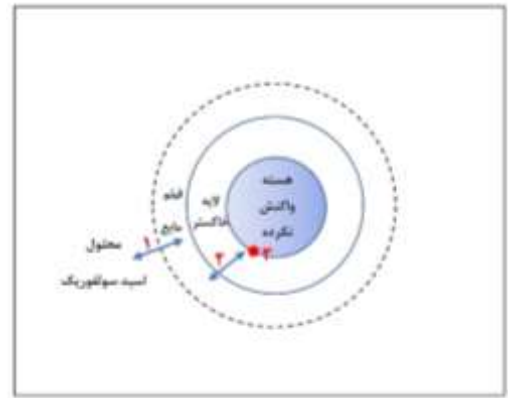


شکل (۱۱): معادلات  $f(X)$  برحسب زمان برای سازوکارهای (a) نفوذ در فیلم مایع، (b) نفوذ در لایه خاکستر، (c) واکنش شیمیایی و (d) نفوذ دوگانه.

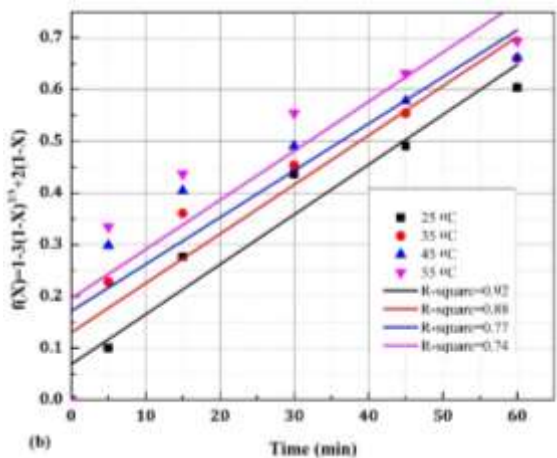
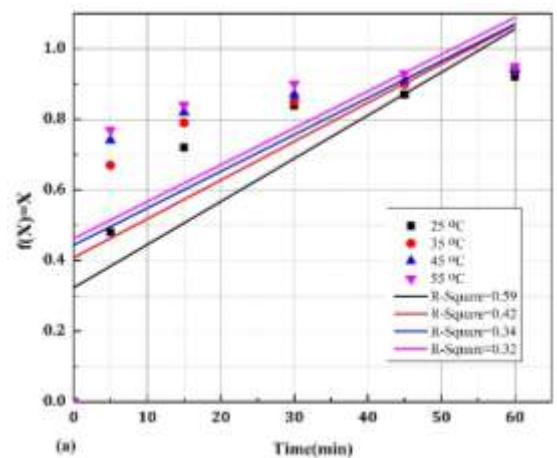
انرژی فعال‌سازی پارامتر مهم دیگری است که در محاسبات سینتیکی همیشه مورد توجه بوده است. انرژی فعال‌سازی در رابطه‌ی میان ثابت سرعت با دما ظاهر می‌شود و لذا با داشتن ثابت سرعت برای دماهای مختلف می‌توان مقدار آن را محاسبه نمود. معادله‌ی ۷ رابطه آرنیوسی ثابت سرعت برحسب دما را نمایش می‌دهد [۲۲]:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

در این معادله،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $k$  ثابت سرعت واکنش،  $R$  ثابت گازها،  $T$  دمای واکنش برحسب کلوین و  $A$  فاکتور اکسپونانسیلی سرعت است. مقدار ثابت سرعت از شیب منحنی‌های  $f(X)$  برحسب زمان به دست می‌آید. بر اساس



شکل (۱۰): شماتیک مدل هسته واکنش نکرده و مراحل مربوطه.



را در اسیدسولفوریک با غلظت  $1/8 - 0/3$  مولار در دمای  $25-70^\circ\text{C}$  بررسی کرده‌اند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان می‌دهد فرآیند نفوذ سازوکار غالب در سینتیک لیچینگ مس در اسیدسولفوریک محسوب می‌شود و مقدار انرژی فعال‌سازی  $11/7 \text{ kJ/mol}$  است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده می‌توان معادله‌ای برای تعیین درصد انحلال مس در محلول برحسب دما و زمان انحلال پیشنهاد کرد. بر اساس شکل ۱۱ ثابت  $A$  و  $E_a$  در معادله‌ی ۷ به ترتیب مقادیر  $1/184 \text{ min}^{-1}$  و  $12440 \text{ J/mol}$  به دست می‌آید. لذا رابطه‌ی نهایی درصد انحلال بر اساس رابطه‌ی ۸ خواهد بود:

$$\frac{1}{3} \ln \left( 1 - \frac{R}{100} \right) + \frac{1}{\left( 1 - \frac{R}{100} \right)^{\frac{1}{3}}} - 1 = 1.184 e^{-\frac{1497}{T}} \times t \quad (8)$$

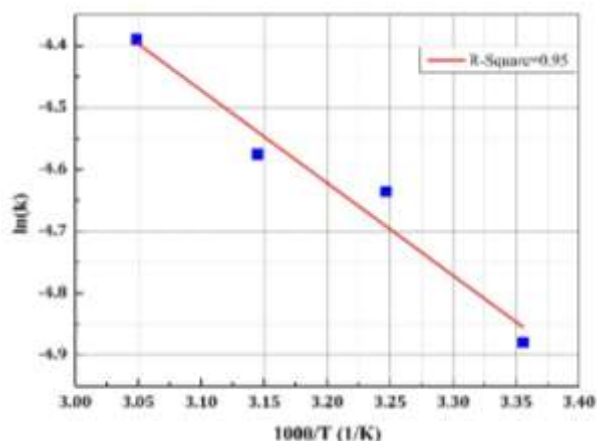
در این رابطه،  $t$  زمان برحسب دقیقه،  $T$  دما برحسب درجه کلون و  $R$  بازیابی مس برحسب درصد وزنی می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

فرآیند فروشویی سنگ معدن کم‌عیار مس اکسیدی در اسیدسولفوریک ۱ مولار در شرایط مختلف بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد افزایش نسبت مایع به جامد در مقادیر بالاتر از  $8 \text{ ml/g}$  نه تنها باعث افزایش راندمان فروشویی نخواهد شد بلکه هزینه‌های فرآیند را افزایش می‌دهد. بیشترین راندمان پس از ۶۰ دقیقه انحلال در اسیدسولفوریک ۱ مولار با سرعت هم زدن  $350 \text{ rpm}$ ، نسبت مایع به جامد  $8 \text{ ml/g}$  و دمای  $55^\circ\text{C}$  به مقدار ۹۵ درصد وزنی به دست آمد.

همچنین بررسی‌های سینتیکی نشان می‌دهد، معادله‌ی ریاضی گام‌پرتر بهترین انتخاب برای مدل‌سازی سرعت انحلال مس در اسیدسولفوریک در بازه‌ی دمایی  $25-55^\circ\text{C}$  می‌باشد. از مدل هسته‌ی کوچک شونده جهت بررسی سازوکارهای کنترل سرعت فرآیند استفاده شد. بررسی‌ها حاکی از آن است که فرآیند تحت کنترل هم‌زمان نفوذ در فیلم مایع و لایه‌ی

معادله‌ی فوق اگر  $\ln(k)$  برحسب  $1/T$  رسم شود، شیب منحنی برابر با  $-E/R$  خواهد بود. با انتخاب ثابت سرعت (شیب خطوط برازش شده) برای حالتی که سرعت فرآیند تحت کنترل نفوذ دوگانه در فیلم مایع و لایه‌ی خاکستر است (ردیف‌های ۱۶-۱۳ از جدول ۴) و رسم نمودار  $\ln(k)-1000/T$  مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش به دست می‌آید. شکل ۱۲ این نمودار را به نمایش گذاشته است. ضریب همبستگی برای منحنی خطی رسم شده  $0/95$  است که نشان‌دهنده‌ی انطباق مناسب داده‌ها با معادله آرنیوسی سرعت واکنش است. مقدار انرژی فعال‌سازی نیز بر اساس شیب نمودار  $12/5 \text{ kJ/mol}$  به دست آمده است.



شکل (۱۲): نمودار معادله‌ی آرنیوسی ثابت سرعت برحسب دما (رابطه ۸).

انرژی فعال‌سازی برای واکنش‌های تحت کنترل نفوذ عموماً کم‌تر از  $21 \text{ kJ/mol}$  و برای فرآیندهای تحت کنترل واکنش شیمیایی بالاتر از  $40 \text{ kJ/mol}$  است [۳]. بنابراین مقدار به‌دست‌آمده برای انرژی فعال‌سازی، شاهد دیگری بر این واقعیت است که فرآیند فروشویی مس تحت کنترل نفوذ و انتقال جرم است. انرژی فعال‌سازی در تحقیقات دیگری که بر روی سینتیک فروشویی مس در اسیدسولفوریک انجام شده است در محدوده‌ی  $7/6-9/53 \text{ kJ/mol}$  گزارش شده است [۳، ۵، ۸، ۱۴ و ۱۶]. به‌عنوان مثال حسین زاده و همکاران [۳] فرآیند انحلال دورریز سنگ‌شکن فکی خط تولید مس ساوه



acid lixiviant", *Scientica Iranica C*, vol. 25, no. 3, pp. 1412-1422, 2018.

[9] F. K. Crundwell, "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part III. Application to oxide, hydroxide and sulfide minerals", *Hydrometallurgy*, vol. 149, pp. 71-81, 2014.

[10] F. K. Crundwell, "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part VI a molecular viewpoint", *Hydrometallurgy*, vol. 161, pp. 34-44, 2016.

[11] O. N. Ata, S. Colak & Z. Ekinici, "Determination of the optimum condition for leaching of malachite ore in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 24, no.4, pp. 409-413, 2001.

[12] D. Bingol & M. Canbazoglu, "Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid", *Hydrometallurgy*, vol 72, No. 1-2, pp. 159-165, 2004.

[13] H. Razavizadeh & M. R. Afshar, "Leaching of Sarcheshmeh copper oxide ore in sulfuric acid solution", *Minerals and Metallurgical Processing*, vol. 25, no. 2, pp. 85-90, 2008.

[14] Y. Wang, S. Wena, Q. Feng, Y. Xiana & D. Liu, "Leaching Characteristics and Mechanism of Copper Flotation Tailings in Sulfuric Acid Solution", *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, vol. 56, no. 2, pp. 127-133, 2015.

[15] A. Ekmekyapar, N. Demirkıran, A. Künkül & E. Aktaş, "Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 32, no. 1, pp. 155-165, 2015.

[16] M. J. Nicol, "The kinetics of the dissolution of malachite in acid solutions", *Hydrometallurgy*, vol. 177, pp. 214-217, 2018.

[17] و. آقازاده و ع. نبی زاده، "مطالعه و انتخاب روش مناسب برای انحلال مس از کانسنگ معدن مس قره تپه"، نشریه مهندسی معدن، دوره ۱۰، شماره ۲۸، صفحه ۳۵-۴۲، ۱۳۹۴.

[18] O. Levenesipel, "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons, 3rd edition, 1999.

[19] R. Gouda, H. Baishya & Z. Qin, "Application of Mathematical Models in Drug Release Kinetics of

خاکستر است و انرژی فعال سازی واکنش ۱۲/۵ kJ/mol می باشد.

## ۵- مراجع

[1] M. K. Tanaydin, Z. B. Tanatdin & N. Demirkiran, "Optimization of process parameters and kinetic modelling for leaching of copper from oxidized copper ore in nitric acid solutions", *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 32, pp. 1301-1313, 2022.

[2] M. Saldana, E. Galvez, P. Robles, J. Castillo & N. Toro, "Copper Mineral Leaching Mathematical Models—A Review", *MDPI Materials*, vol. 15, no. 5, pp. 1757.

[3] M. Hosseinzadeh, A. Entezari, L.S. Pasquier & A. Azizi, "Kinetic Investigation on leaching of copper from low-grade copper oxide deposit in sulfuric acid solution: A case study of the crushing circuit reject of a copper heap leaching plant", *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 7, pp. 1154-1168, 2021.

[۴] ص. محمدیان، ع. سعیدی، ر. ابراهیمی، ه. ناصری و ص. زیدآبادی، "استخراج مس از کنسانتره سولفیدی اکتیو شده مکانیکی از طریق فروشویی در اسیدسولفوریک"، فصلنامه علمی پژوهی مهندسی مواد مجلسی، سال سوم، شماره اول، صفحه ۲۷-۱۹، ۱۳۸۸.

[5] S. Bai, X. Fu, C. Li & S. Wen, "Process improvement and kinetic study on copper leaching from low-grade cuprite ores", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 54, no. 2, pp. 300-310, 2018.

[6] D. Wu, S. Wen, J. Yang, J. Deng & L. Jiang, "Dissolution Kinetics of Malachite as an Alternative Copper Source with an Organic Leach Reagent", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 46, no. 10, pp. 677-682, 2013.

[7] H. K. Haghghi, D. Moradkhani, B. Sedaghat, M. Rajaie & A. Behnamfard, "Production of copper cathode from oxidized copper ores by acidic leaching and two-step precipitation followed by electrowinning", *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp. 111-117, 2013.

[8] B. Bayati, A. Azizi & M. karamoozian, "A comprehensive study of the leaching behavior and dissolution kinetics of copper oxide ore in sulfuric

## ۶- پی نوشت

- [1] Ata et al  
 [2] Bingol & Canbazoglu  
 [3] Razavizadeh & Afshar  
 [4] Bai et al  
 [5] Hosseinzadeh et al  
 [6] Hickson & Croville  
 [7] Scale Parameter  
 [8] Shape Parameter  
 [9] Progressive Conversion Model  
 [10] Shrinking Core Model  
 [11] Levenesipel  
 [12] Dickinson & Heal  
 [13]  $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$   
 [14]  $Cu_2(OH)_2$
- Carbidopa and Levodopa ER Tablets", Journal of Developing Drugs, vol. 6, no. 2, pp. 171, 2017.
- [20] H. Lokhandwala, A. deshpane & S. deshpane, "Kinetic modeling and dissolution profiles comparision: An Overview", International Journal of Pharma and Bio Sciences, vol. 4, no. 1, pp. 728-737.
- [21] C. F. Dickinson & G. R. Heal, "Solid-liquid diffusion controlled rate equations", Thermochemica Acta, vol. 340-341, pp. 89-103, 1999.
- [22] F. Habashi, "Kinetics of metallurgical processes", Métallurgie Extractive Québec Pub, 1999.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هجدهم - شماره سوم - پاییز ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۷۰)، صص. ۳۷-۲۵

فصلنامه علمی پژوهشی

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

تأثیر افزودن تراشه ماشین کاری سوپر آلیاژ IN718 و نرماله کردن بر ریزساختار و خواص مکانیکی چدن خاکستری  
 هایپرپوتکتیک تولیدشده به روش فوم فدا شونده

مقاله پژوهشی

مهدی رنجبر<sup>۱</sup>، سید حسین رضوی<sup>۲\*</sup>، زهرا سادات سید رئوفی<sup>۳</sup>



- ۱- کارشناس ارشد ریخته‌گری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.  
 ۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.  
 ۳- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، کرج، ایران.  
 hrazavi@iust.ac.ir \*

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۲	چدن‌های خاکستری به جهت قیمت پایین و سهولت تولید جایگاه ویژه‌ای در صنایع مختلف دارند. به نظر می‌رسد استفاده از تراشه‌های ماشین‌کاری، یک راهکار مناسب برای آلیاژسازی و افزایش خواص مکانیکی چدن‌های خاکستری باشد. در این تحقیق، از تراشه‌های سوپر آلیاژ IN718 با قرارگیری جهت‌دار در مدل فومی استفاده شد. پس از قرارگیری تراشه‌ها، ریخته‌گری چدن خاکستری GG20 به روش فوم فدا شونده انجام شد. پس از ریخته‌گری نمونه‌ها در دمای ۹۰۰°C نرماله شدند. بررسی‌های ریزساختاری نشان دادند که ساختار در حضور تراشه‌ها، حاوی گرافیت‌های نوع A و C و پرلیت‌های ظریف می‌شود. همچنین وجود تراشه‌ها باعث برهم زدن تعادل انجماد شده که در نهایت وجود مناطق فریتی در مجاورت تراشه‌ها را در پی دارد. در اثر نرماله کردن، گرافیت‌های C نمونه ساده کاملاً حذف شدند، در نمونه مرکب نیز در فصل مشترک فریت آلوتریومورف تشکیل شد و گرافیت‌های ظریف نوع A، در زمینه‌ای از پرلیت ظریف توزیع شدند. افزودن تراشه به دلیل ایجاد محلول جامد اشیاع موضعی و کامپوزیت‌سازی باعث افزایش سختی از HB 132 به HB 153 شد، نرماله کردن نیز؛ سختی هر دو نمونه را به ترتیب تا HB 148 و HB 180 افزایش داد. با افزودن تراشه به زمینه که به عنوان مانعی در برابر رشد ترک عمل می‌کند و باعث به وجود آمدن فازهای نرم و ظریفتر شدن پرلیت و گرافیت شده بود، انرژی ضربه از J 3/5 به J افزایش یافت. با نرماله کردن نیز، انرژی شکست نمونه ساده به J 12/4 و نمونه کامپوزیتی به J 1/6 افزایش یافت.
پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۲۰	
کلید واژگان:	
تراشه ماشین‌کاری IN718	
فصل مشترک	
فریت آلوتریومورف	
سختی	
انرژی ضربه.	

## The Effect of IN718 Superalloy Swarf Machining Addition and Normalizing on the Microstructure and Mechanical Properties of Hypereutectic Gray Cast Iron Produced by Lost Foam Method

Mehdi Ranjbar <sup>1</sup>, Seyed Hossein Razavi <sup>\*2</sup>, Zahra Sadat Seyed Raoufi <sup>3</sup>

1- Master's Degree in Casting, Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Materials and Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

3- Assistant Professor: Department of Materials and Metallurgy Engineering, Islamic Azad University, Karaj Branch, Karaj, Iran.

\* hrazavi@iust.ac.ir

Article Information	Abstract
Original Research Paper	Cast iron has a special place in various industries due to its low price and production ease. It seems that the use of machining chips is a suitable solution for alloying and increasing the mechanical properties of cast iron. In this research, continuous swarf resulting from IN718 machining with aligned placement in the foam was carried out. After placing the swarf, GG20 cast iron was cast by the lost foam method. After casting, the composite and simple samples were normalized at 900°C. Microstructural studies were showed that the structure contains type A and C graphites and fine pearlites in the presence of chips. Also, the presence of swarf disturbed the solidification balance, which ultimately resulted in the presence of ferrite areas in the vicinity of the swarfs. As a result of normalization, the C graphites of the simple sample were removed entirely. Allotriomorphic ferrite was formed in the composite sample at the interface, and fine A-type graphites were distributed in fine pearlite matrix. The addition of swarf increased the hardness from 132 to 153 HB due to the creation of local saturated solid solution, compositing, and normalizing due to the mentioned microstructural changes the hardness of both samples increased to 148 and 180HB. Swarf acted as a barrier against crack growth causing the formation of soft phases and finer pearlite and graphite. The sample's impact energy increased from 3 to 3.5J. With normalizing, the fracture energy of the simple sample increased to 4.12J while the composite sample to 6.1J.
Doi:	
<b>Keywords:</b>	
IN718 Swarf	
Interface	
Allotriomorph Ferrite	
Hardness	
Impact Energy	

محسوب می‌شود [۱]. چدن‌های خاکستری از مهم‌ترین

آلیاژهای صنعتی هستند که به دلیل هزینه‌ی پایین تولید، سهولت ریخته‌گری بالا و خواص مکانیکی مناسب در صنایع

### ۱- مقدمه

امروزه چدن، با حدود ۷۵٪ سهم از کل فلزات ریخته‌گری جهان، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین مواد ریخته‌گری

مختلفی مانند قالب‌سازی، ریخته‌گری، آب و فاضلاب، پتروشیمی و دیگر صنایع مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲-۵]. به جهت وجود عناصر آلیاژی کم، چدن‌های خاکستری معمولاً خواص مکانیکی بالایی را ارائه نمی‌دهند، از همین رو تلاش‌های زیادی به‌وسیله محققین و صنعتگران برای افزایش خواص مکانیکی و بهبود تحولات ریزساختاری چدن‌های خاکستری با افزودن فازهای سخت به منظور ساخت یک ماده مرکب صورت گرفته است.

اوجی و همکاران<sup>۱</sup> [۶] تمرکز خود را روی بهبود استحکام و چقرمگی کامپوزیت‌های زمینه فلزی با زمینه ترد و فاز استحکام بخش نسبتاً انعطاف‌پذیر گذاشتند و دریافتند که سازوکار شکست در این کامپوزیت‌ها، با شروع شکست از فاز زمینه و در پی آن آسیب رسیدن به تقویت‌کننده، جدا شدن فاز تقویت‌کننده از زمینه و در نهایت بیرون کشیده شدن تقویت‌کننده از زمینه است. این بدان معنی است که با انتقال سریع تنش از زمینه ترد به تقویت‌کننده انعطاف‌پذیر، جوانه‌زنی ترک به فاز نرم‌تر منتقل می‌شود؛ بنابراین، استفاده از رشته‌های فولادی در زمینه‌ای از چدن خاکستری منجر به بهبود ویژگی‌های مکانیکی می‌شود [۷-۸]. شمشیر و همکارانش<sup>۲</sup> [۹]، با استفاده از رشته‌های فولادی به عنوان فاز تقویت‌کننده در زمینه چدن خاکستری موفق به تولید یک کامپوزیت زمینه فلزی شدند که دارای چقرمگی بالایی نسبت به نمونه چدنی مرجع بود نتایج آنها حاکی از آن بود که با افزایش مقدار حجم تقویت‌کننده چقرمگی کامپوزیت افزایش می‌یابد. این تأثیر در افزایش چقرمگی برای یک چدن گرافیت کروی تقویت شده با رشته فولادی نیز در یک تحقیق دیگر گزارش شده است [۱۰].

استفاده از رشته‌های فلزی برای افزایش خواص مکانیکی فلزات سبک نیز مورد بررسی قرار گرفته و نتایج مطلوبی را ارائه داده است. فصل مشترک رشته‌های فولادی و منیزیم فعل و انفعالات متالورژیکی بسیار جالبی را در پی داشته است [۱۱]. از همین رو افزودن فلزات سبک به چدن‌ها به روش‌های

مختلف به منظور بهبود مورفولوژی و مشخصه گرافیت‌ها و سبک‌سازی کلی سیستم مورد توجه قرار گرفته است، بررسی تحقیقات گذشته نشان‌دهنده آن است که افزودن آلومینیوم به چدن گرافیت کروی سبب افزایش خواص مکانیکی مخصوصاً استحکام می‌شود [۱۲-۱۳]. حجازی<sup>۳</sup> [۱۴]، نیز در تحقیق خود عنوان کرد که به هنگام استفاده از رشته‌های مسی در داخل چدن خاکستری، اگر مس به طور گسترده در چدن حل شود گرافیت پوسته‌ای نوع D یا E به دلیل سرعت سرد شدن بالا در انجماد یونکتیک تشکیل می‌شود. اگر مس تا حدودی در چدن حل شود به دلیل آنکه نرخ انتقال حرارت افزایش می‌یابد با افزایش نرخ سرد شدن گرافیت نوع B به وجود خواهد آمد [۱۴-۱۵].

یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر ویژگی‌های مواد مرکب، خصوصیات فصل مشترک ایجاد شده بین زمینه و فاز تقویت‌کننده است. سازگاری بسیار خوب بین زمینه و فاز تقویت‌کننده در ناحیه فصل مشترک ارتباط نزدیکی باقابلیت تر شوندگی، قابلیت واکنش‌پذیری تقویت‌کننده به‌وسیله زمینه و نفوذ عناصر در فصل مشترک دارد [۱۶]. اگر واکنش نفوذی در فصل مشترک رخ دهد، می‌تواند بر ویژگی‌های مکانیکی مواد مرکب تأثیر فراوانی داشته باشد [۱۷-۱۸]. وجود فصل مشترک انتقالی با ریزساختار و سازگاری مناسب با زمینه امکان افزایش خواص مکانیکی را فراهم می‌کند و این موضوع به دلیل انتقال تنش از زمینه به تقویت‌کننده است [۱۱]. در منطقه فصل مشترک چدن نشکن و مفتول فولادی سختی بیشتر از مناطق دیگر گزارش شده است، از آنجا که در فصل مشترک دو فلز پایه آهنی خبری از تشکیل ترکیب بین فلزی نیست، دلیل این موضوع انجماد سریع و تشکیل دندریته‌های ظریف است [۱۹].

فرآیند ریخته‌گری فوم فدا شونده از یک الگوی پلی استایرن استفاده می‌کند که در ماسه خشک قرار گرفته است و قبل از ریختن مذاب حذف نمی‌شود. الگوی پلی استایرن پس از ورود مذاب تجزیه می‌شود و با فلز مذاب جایگزین می‌شود [۲۰-۲۱].

در این تحقیق تراشه‌های ناشی از تراشکاری سوپر آلیاژ IN718 جمع‌آوری و به‌وسیله استون در حمام التراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه برای حذف روانکارهای تراشکاری، چربی‌زدایی و تمیزکاری شدند. در "شکل ۱"، تصویر استریوگرافی این تراشه‌ها نشان داده شده است. تراشه‌های تمیزکاری شده، در داخل یک مدل از جنس فوم پلی‌استایرن با چگالی  $g/cm^3$  ۰/۰۲ قرار داده شدند. برای استقرار تراشه‌ها درون مدل، تراشه‌ها گرم شدند و سپس در مکان مشخص شده روی مدل فرو برده شدند. این عمل برای آن بود که کمترین میزان آسیب به مدل وارد شود. از دو سر مدل تراش‌ها به طول ۱۵ mm بیرون زده شد تا پس از حذف مدل در قالب محکم‌قرار بگیرند. به این طریق تراشه‌های سوپر آلیاژ IN718 با روش فوم فدا شونده آماده قرارگیری در قالب شدند.



شکل (۱): تصویر استریوگرافی تراشه‌های سوپر آلیاژ IN718 پس از ماشین‌کاری.

طرح‌واره ریخته‌گری قطعه کامپوزیتی تقویت‌شده با تراشه‌های ماشین‌کاری در بردارنده راهگاه، راهبار، مدل فدا شونده، تغذیه و حوضچه بار ریز در "شکل ۲" قسمت (الف)، نشان داده شده است. در "شکل ۲" قسمت (ب) و (ج) نیز تصویر طرح‌واره مدل ساخته شده و تصویر واقعی قطعه مرکب ریخته‌گری شده نشان داده شده است. تقریباً ۱٪ وزنی از قطعه چدن خاکستری، تراشه IN718 در مدل جاسازی شد. ترکیب شیمیایی سوپر آلیاژ IN718 به‌عنوان فاز تقویت‌کننده و چدن

[۲۱]. امکان قرار دادن مواد در مدل پلی‌استایرنی و مغزه گذاری از ویژگی‌های منحصر به فرد این روش ریخته‌گری است که توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. روش فوم فدا شونده اخیراً به دلیل مزایایی چون امکان تولید قطعات پیچیده، عدم وجود خط جدایش و کاهش نیروی انسانی در کارخانه‌های تولید قطعات مورد توجه بسیاری از صنعتگران نیز قرار گرفته است [۱۴ و ۲۱] با توجه به این موارد می‌توان ذکر نمود که روش ریخته‌گری فوم فدا شونده برای مغزه‌گری مفتول یا مقاوم‌ساز، بسیار کارا است [۲۱].

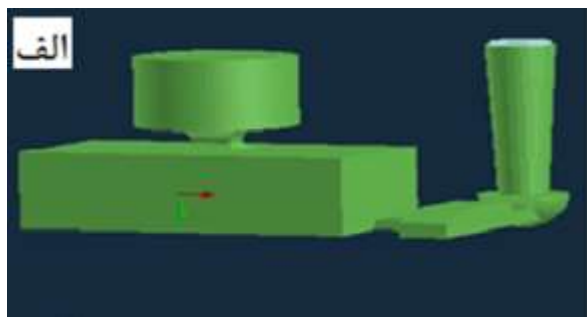
در این تحقیق سعی شده که تراشه‌های حاصل از تراشکاری سوپر آلیاژها به‌عنوان فاز مقاوم‌ساز مورد استفاده قرار بگیرد و تأثیر آن بر ریزساختار و چقرمگی شکست چدن خاکستری ارزان و کم آلیاژ بررسی شود. سوپر آلیاژها مواد استراتژیکی هستند که قابلیت حفظ خواص خود در دماهای بالا را دارند [۲۲]. این آلیاژها از عناصر آلیاژی کمیاب و گران‌بهایی برخوردار هستند که می‌توانند در کنار تغییر در شرایط انجمادی و بهبود مورفولوژی گرافیت‌ها در آلیاژسازی آن‌ها با رویکرد اقتصادی نیز نقشی مؤثر داشته باشند. این تحقیق با در نظر داشتن استفاده بهینه از تراشه‌های ماشین‌کاری سوپر آلیاژها برای ارتقاء خواص چدن‌های خاکستری آن‌هم با صرفه اقتصادی انجام شده است. این در حالی است که تاکنون گزارشی در این رابطه ارائه نشده است و این تحقیق می‌تواند یک شروع برای استفاده بهینه از مواد برگشتی در صنایع مختلف باشد. تحقیقات نشان داده است که استفاده از تراش‌های فولادی و آلیاژی از طریق کامپوزیت سازی، آلیاژسازی و تحولات ساختاری منجر به ارتقاء خواص زمینه شده است [۲۳-۲۶]. لذا، این تحقیق می‌تواند راهی برای استفاده از تراشه‌های سوپر آلیاژها و استفاده از عناصر ویژه آنها برای ارتقاء خواص چدن خاکستری GG20 باشد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

گیری نمونه‌ها در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه نرماله شدند. مشخصه‌های عملیات حرارتی بر اساس تحقیق آکدمیر و همکاران<sup>۴</sup> انتخاب شد [۲۷]. تمامی عملیات‌های حرارتی در کوره باکسی مدل آذر کوره : F64L\_1500 انجام شد. برای متالوگرافی یک نمونه از قسمت مرکزی قطعات ریخته‌گری شده، به‌وسیله میکروکاتر بریده شد. پس از برش و آماده‌سازی‌های مرسوم متالوگرافی، نمونه موردنظر با محلول نایتال ۲٪ به مدت ۴ ثانیه اچ شد. برای بررسی ساختار، نمونه موردنظر قبل از اچ برای بررسی مورفولوژی گرافیت‌ها و بعد از اچ برای بررسی ساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ نوری<sup>۵</sup> (OM) استفاده شد.

جهت بررسی‌های تکمیلی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۶</sup> (FESEM) مجهز به تفرق پرتوایکس<sup>۷</sup> (EDS) مدل Tescan: MIRA 2 ساخته جمهوری چک استفاده شد. سختی نمونه‌ها به‌وسیله دستگاه Universal شرکت INSTRON در مقیاس برینل تحت بار با زمان توقف ۱۵ ثانیه مطابق استاندارد ASTM E10 اندازه‌گیری شد. برای این منظور پنج نقطه اثر تهیه و میانگین آن‌ها گزارش شد.

برای محاسبه چقرمگی، نمونه‌هایی در ابعاد  $55 \times 10 \times 10$  mm آن‌هم بدون شیار با دستگاه برش سیم با تخلیه الکتریکی تهیه شد. از هر دسته نمونه، سه نمونه تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش ضربه در دمای محیط مطابق استاندارد ASTM E23 انجام شد و میانگین هر سه ضربه به‌عنوان نتیجه آزمایش گزارش شد. در آماده‌سازی نمونه‌های آزمون ضربه سعی بر آن شد تا حداقل یک تراشه داخل نمونه باشد، تا اثر آن روی چقرمگی بررسی شود.



خاکستری GG20 به‌عنوان زمینه در جدول ۱، آورده شده است. اندازه طول تراشه از مدل بلندتر در نظر گرفته شد، به‌گونه‌ای که بتوان هنگام قالب‌گیری دو طرف تراشه‌ها را در قالب فیکس نمود تا هنگام ورود مذاب این تراشه‌ها جابه‌جا نشوند. به جهت مقایسه، یک نمونه چدنی نیز بدون حضور تراشه‌ها در قالب ماسه‌ای مستحکم شده با چسب سیلیکات سدیم و گاز  $\text{CO}_2$  ریخته‌گری شد. مذاب چدنی در یک کوره القایی فرکانس پایین با استفاده از شمش چدن GG20 آماده گردید و سپس به پاتیل پیش گرم شده منتقل شد و بعد از سرباره‌گیری در دمای ریخته‌گری  $1350^{\circ}\text{C}$  و با سرعت تقریباً  $0.4 \text{ kg/sec}$  مذاب وارد قالب شد دلیل انتخاب این دما و سرعت بارریزی سیالیت مناسب و عدم ایجاد عیوب ناشی از سرعت بارریزی است.

جدول (۱). ترکیب شیمیایی سوپر آلیاژ IN718 و چدن خاکستری GG20 برحسب درصد وزنی.

چدن		تراشه سوپر آلیاژ	
Fe	۹۲/۸	Ni	پایه
C	۳/۶۵	Cr	۱۸/۳۱
Si	۲/۱۱	Mo	۳/۰۰
Mn	۰/۷۴	Fe	۱۸/۲۰
P	۰/۱۵	Ti	۱/۰۵
S	۰/۲۰	Al	۰/۵۰
Cr, Cu	۰/۰۳	Nb	۵/۲۰

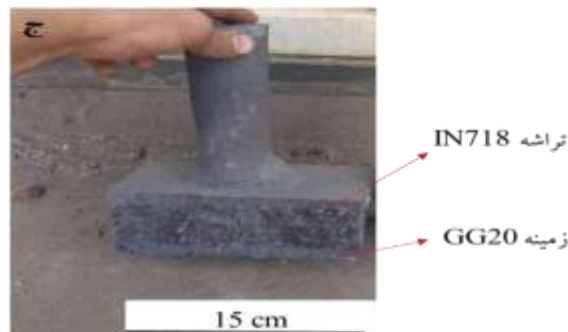
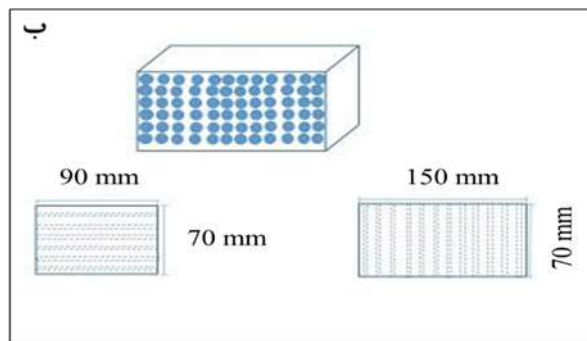
این سرعت برای جلوگیری از ایجاد تلاطم در هریک از ایستگاه‌های ریخته‌گری، انتخاب شد. قطعات تولیدشده، به‌وسیله ساچمه پاشی تمیزکاری شد تا آثاری از ماسه روی سطوح نمونه‌ها باقی نماند. راهگاه و تغذیه به‌وسیله اره لنگ از نمونه‌ها جدا شدند.

نمونه‌ها در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه تنش‌گیری شدند تا در طول نرماله کردن ترکی در آن‌ها ایجاد نشود. پس از تنش-

آزمایش است. در قسمت (الف) "شکل ۳"، در کنار گرافیت‌های نوع A مقادیری گرافیت نوع C نیز می‌توان مشاهده نمود. در قسمت (ب) "شکل ۳" نیز می‌توان زمینه‌ای پرلیتی با جزایر پراکنده فریت را مشاهده نمود. وجود مقادیر کم فریت در چدن‌های خاکستری هاپریوتکتیک دلیل خواص مکانیکی نامناسب آن‌ها است.

در نمونه مرکب گرافیت‌های نوع A و C در مقایسه با نمونه ساده بسیار ظریف‌تر شده‌اند. این موضوع به دلیل برهم خوردن تعادل انجماد است. وجود تراشه‌های ماشین‌کاری جبهه‌های جدید انجمادی را پدید می‌آورد که درنهایت این موضوع باعث ظریف شدن ساختار می‌شود. به دلیل حضور تراشه‌ها، در طی ریخته‌گری و انجماد بر اساس سازوکار همگن‌سازی عناصر آلیاژی سنگینی مانند کروم و نیکل وارد مذاب می‌شوند که به دلیل ایجاد فوق اشباع موضعی و کاهش فواصل بین‌اتمی، ضریب نفوذ را کاهش می‌دهند. به همین دلیل طول گرافیت‌ها کمتر شده و میزان فریت در زمینه افزایش می‌یابد. افزایش نرخ خنک شدن و کمتر شدن ضریب نفوذ مانع از رشد پرلیت انجمادی شده و پرلیت در این ساختار ظریف‌تر نمایان می‌شود. ظریف شدن پرلیت به دلیل نفوذ نیکل در چدن است.

در قسمت (د)، "شکل ۳" یک منطقه شبه کروی سفیدرنگ مشاهده می‌شود. این منطقه همان تراشه‌های ماشین‌کاری است که پس از همگن شدن و نفوذ در ساختار به حالت نیمه پایدار شبه کروی درآمده و از این پس نفوذ از حالت ترجیحی (لبه‌های تراشه) به حالت همه‌جانبه (کروی) منتقل می‌شود. این نفوذ همه‌جانبه در حالتی که مورفولوژی کروی یا شبه کروی است تا انحلال کامل بدون تغییر در مورفولوژی می‌تواند ادامه داشته باشد.



شکل (۲). (الف) طرح‌واره ریخته‌گری قطعه کامپوزیتی، (ب) طرح‌واره ساخت مدل فومی فدا شونده مغزه گذاری شده (ج) قطعه کامپوزیتی ریخته‌گری شده (فلش‌های زرد نشان‌دهنده تراشه‌های بیرون مانده از قالب).

### ۳- نتایج و بحث

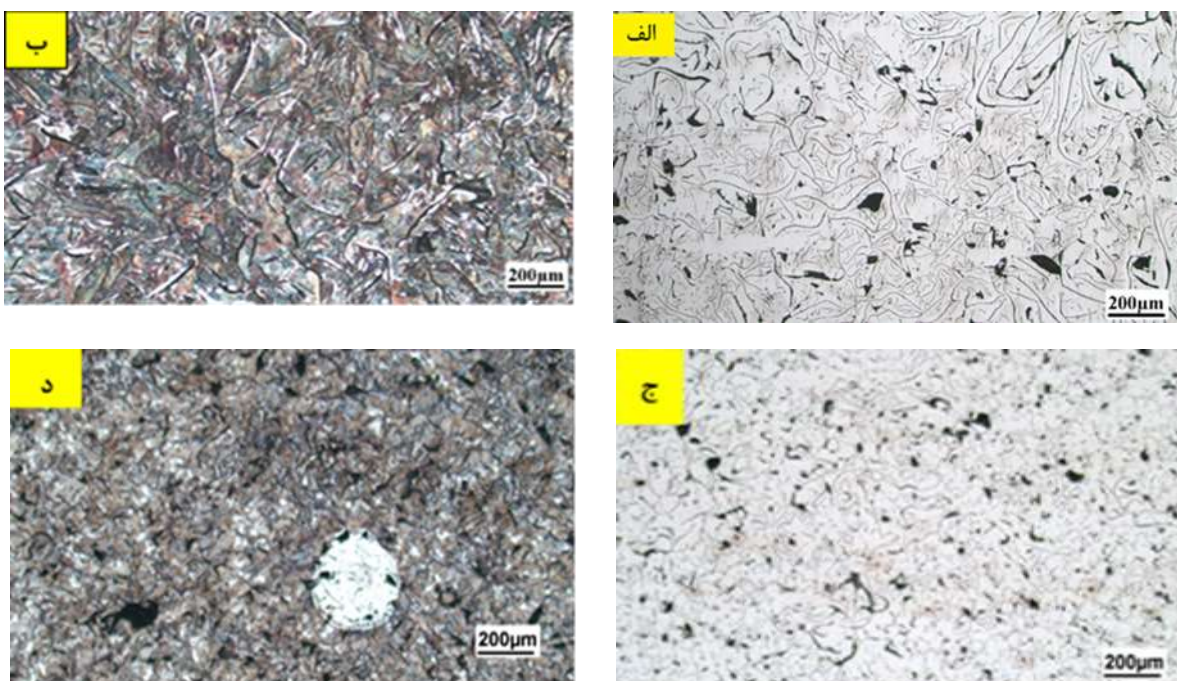
#### ۳-۱- اثر عملیات ساچمه‌زنی قبل از آبکاری

با توجه به فرمول (۱) می‌توان کربن معادل چدن را محاسبه کرد [۲۸]. کربن معادل چدن مورد آزمایش ۴/۴ درصد است که هاپریوتکتیک بودن چدن ریختگی را نشان می‌دهد.

$$CE = \%C + 0.33\%Si + 0.33\%P \quad (1)$$

در "شکل ۳"، تصاویر میکروسکوپ نوری (OM) نمونه‌های ساده و مرکب قبل و بعد از اچ نشان داده شده است. نمونه ساده بدون اچ یک چدن خاکستری حاوی گرافیت‌های نوع C و A را نشان می‌دهد. ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱ و گرافیت‌های کیش موجود در تصاویر یک دلیل دیگر برای هاپریوتکتیک بودن چدن خاکستری مورد





شکل (۳). تصاویر OM: الف) نمونه ساده قبل از اچ، ب) نمونه ساده بعد از اچ، ج) نمونه مرکب قبل از اچ و د) نمونه مرکب بعد از اچ.

جدول می‌توان برداشت نمود، طول و ضخامت گرافیت‌ها در حضور تراشه و انجام عملیات حرارتی کاهش یافته است. نقش حضور تراشه در مقایسه با نرماله کردن در ایجاد این روند کاهش به مراتب بیشتر بوده است. کلاس‌بندی اندازه و توزیع گرافیت‌ها بر اساس استاندارد ASTM A 247 – 19 در جدول ۲، ارائه شده است. در واقع چدن GG20 با افزودن تراشه به دلیل ایجاد انجماد همه‌جانبه و سریع‌تر از کلاس ۲ به کلاس ۵ تغییر می‌کند.

در جدول ۲، اطلاعات کمی از ریزساختار نمونه‌های مورد بررسی ارائه شده است. صرف‌نظر از مقایسه چشمی نمونه‌ها، اطلاعات جدول نشان می‌دهد که حضور تراشه‌ها و انجام عملیات حرارتی نرماله کردن منجر به کاهش فواصل بین لایه‌های پرلیتی می‌شود. همان‌طور که پیش‌تر نیز ذکر شد، این اتفاق به دلیل افزایش سرعت انجماد و عدم فرصت برای نفوذ و رشد لایه‌های پرلیت است. این قانون در رابطه با مشخصه‌های مورفولوژیکی گرافیت‌ها نیز صادق است. همان‌طور که از

جدول (۲). اطلاعات آماری و کمی ریزساختار نمونه‌های ریخته‌گری شده از این تحقیق.

نوع نمونه	فاصله لایه‌های پرلیت	ضخامت گرافیت	طول گرافیت	اندازه گرافیت مطابق	توزیع گرافیت
				ASTM A 247-19	
ساده	۳۳۰ nm	۵۴۰ nm	۴۳۴ μm	۳۲۰ μm تا کمتر ۶۴۰ μm	V II A, C Class 2
ساده نرماله	۳۱۰ nm	۴۶۰ nm	۳۲۲ μm	۳۲۰ μm تا کمتر ۶۴۰ μm	V II A, C Class 2
مرکب	۲۲۰ nm	۳۹۰ nm	۸۰ μm	۸۰ μm تا کمتر ۴۰ μm	V II A Class 5
مرکب نرماله	۱۹۰ nm	۳۷۰ nm	۵۳ μm	۸۰ μm تا کمتر ۴۰ μm	V II A Class 5





در تصاویر متالوگرافی در حضور تراشه‌ها مقدار گرافیت A بیشتر و در نمونه‌های ساده مقدار گرافیت C بیشتر است. در منطقه فصل مشترک به جهت فقدان کربن، یک فیلم فریتی و سپس پرلیت‌های ظریف حضور دارند که این موضوع با توجه به رفتار متفاوت کربن و بحث‌های مطرح شده پیرامون گرمای انجماد کاملاً منطقی به نظر می‌رسد. همچنین باید اضافه کرد که حضور پرلیت ظریف در نزدیک منطقه تحت تأثیر تراشه به دلیل نفوذ نیکل در چدن است.

در آنالیز خطی انجام شده از وسط تراشه به وسط زمینه کاملاً مشخص است که میزان نیکل به سمت زمینه در حال کاهش و میزان آهن در حال افزایش است. در منطقه فصل مشترک مقادیر بالای نیکل به جهت حل شدن آن در طول انجماد آن منطقه است. با توجه به ضخامت کم تراشه‌ها بخشی از آن‌ها در مذاب حل می‌شوند و در حین انجماد فاز فریت را پایدار می‌سازند. با توجه به گرمای انجماد آهن نیز از زمینه به سمت تراشه نفوذ می‌کند و یک فصل مشترک مرتبه‌ای را پدید می‌آورد که این نوع فصل مشترک برای انتقال بار از زمینه به تقویت‌کننده بسیار مناسب است و می‌تواند برای افزایش خواص مکانیکی و بهبود عملکرد قطعات چدنی کارا باشد. در این روش اگر دمای ریخته‌گری و زمان انجماد زیاد باشد، آلیاژسازی درون قالبی و اگر شرایط فراهم نباشد کامپوزیت سازی درون قالبی انجام می‌شود. در شکل ۵، نیز نقشه توزیع عنصری در منطقه مجاورت تراشه‌ها نشان داده شده است. دو عنصر Si و Cu که از عناصر آلیاژی چدن هستند به خوبی و به صورت کاملاً همگن در زمینه توزیع شده‌اند. کربن نیز در منطقه گرافیت‌ها چگال دیده می‌شود. اما نکته قابل توجه، ضرورتاً Ni در مجاورت تراشه است. این موضوع نشان‌دهنده نفوذ Ni به مجاورت تراشه و غنی‌سازی فازهای در همسایگی تراشه است.

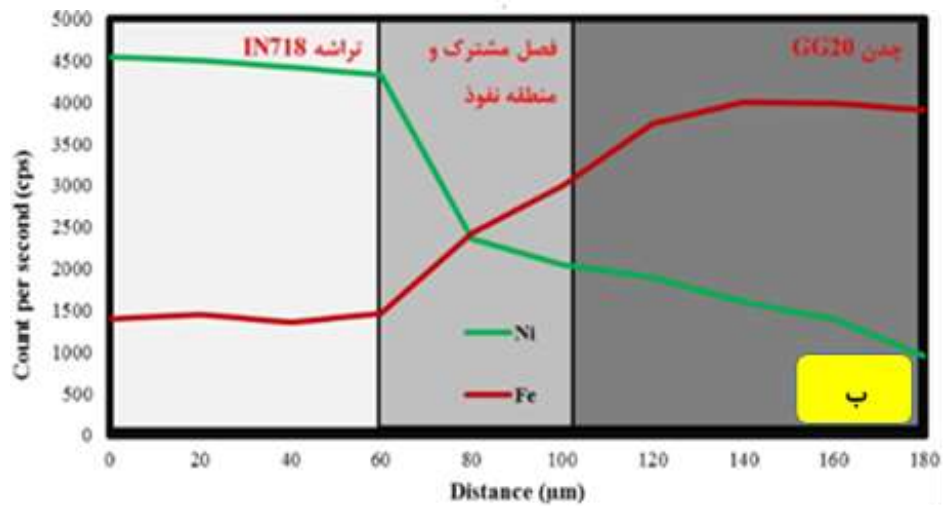
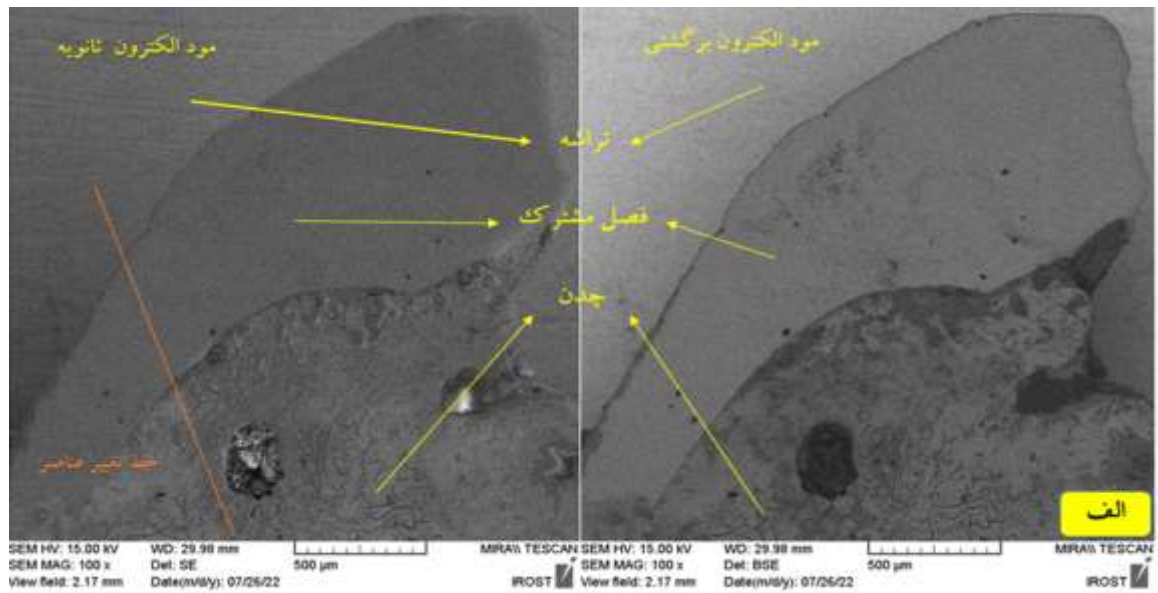
در "شکل ۴" قسمت (الف)، تصاویر FESEM در دو مود تصویربرداری الکترون ثانویه و الکترون برگشتی از فصل مشترک یک تراشه و زمینه به همراه آنالیز خطی ارائه شده که تغییرات دو عنصر نیکل و آهن در این منطقه اتصال انتقالی نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است یک اتصال تقریباً سالم و بدون ناپیوستگی بین تقویت‌کننده و زمینه تشکیل شده است. همان‌طور که در تصاویر FESEM "شکل ۴" قسمت (الف) نشان داده شده است در منطقه فصل مشترک آثاری از حضور گرافیت‌ها مشاهده نمی‌شود یا اینکه گرافیت‌ها آن‌قدر کوچک هستند که برای بررسی نیاز به بزرگنمایی‌های بالاتر است. هنگامی که تراشه‌های IN718 ذوب نشوند یا به صورت ناقص ذوب شوند، جدای از سرمایش وارده از دیواره‌های قالب یک جبهه سرمایشی درونی نیز شکل می‌گیرد که بر تغییرات مورفولوژیکی اثرگذار خواهد بود. این اثرگذاری تا زمانی ادامه خواهد داشت که بر اثر گذشت زمان گرمایش مذاب اثر بیشتری از سرمایش تراشه جانمایی بر روی ریزساختار نداشته باشد. عمده این تأثیرات ریزساختاری روی مورفولوژی گرافیت‌ها و نوع فاز منطقه در مجاورت تراشه جانمایی شده، است. لذا در اطراف تراشه ذوب نشده یا ذوب ناقص شده ساختار متفاوتی مشاهده خواهد گردید.

(الف) نرخ سرمایش آن‌قدر بالا باشد که فرصت تشکیل گرافیت ایجاد نشود و اتم‌های کربن در ساختار به صورت بین نشین باقی بمانند.

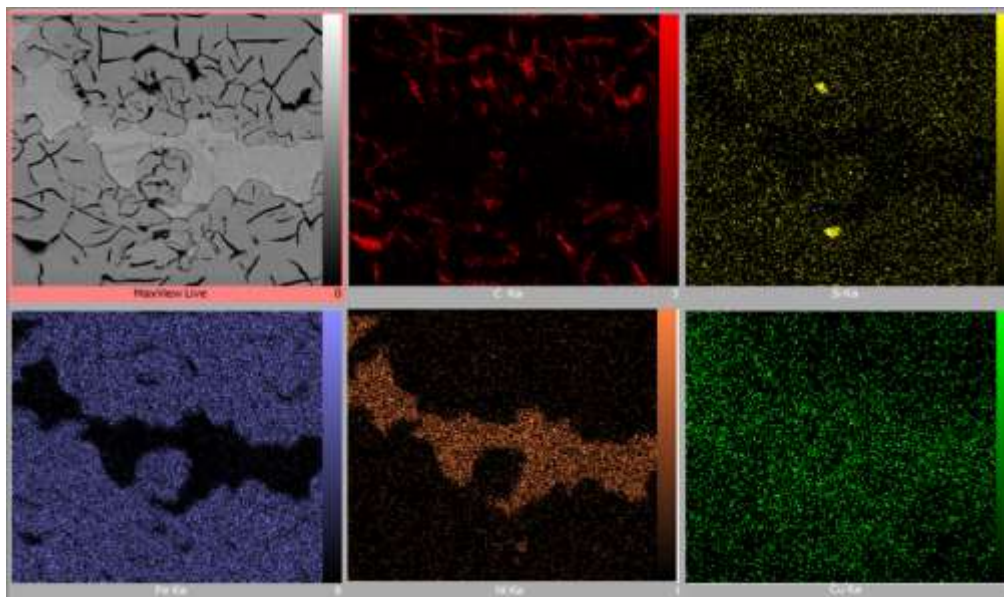
(ب) نرخ سرمایش کمی کمتر از حالت (الف) باشد و گرافیت‌های نوع D یا E تشکیل شوند.

(ج) نرخ سرمایش کم باشد و گرافیت‌های نوع B تشکیل شوند.

(د) نرخ سرمایش عادی باشد و گرافیت‌های نوع A و C تشکیل شوند. به دلیل انجماد سریع منطقه در مجاورت تراشه، گرمای انجماد به پیرامون جبهه انجماد منتقل می‌گردد و این موضوع باعث رشد گرافیت‌ها می‌شود [۱۴]. به همین جهت است که



شکل (۴). تصاویر FESEM در دو مود تصویربرداری الکترون ثانویه و الکترون برگشتی به همراه آنالیز خطی ادغام شده با طرحواره منطقه فصل مشترک: الف) تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی از فصل مشترک و ب) آنالیز خطی عناصر.



شکل (۵). نقشه توزیع عناصر در مناطق در مجاورت تراشه سوپر آلیاژ IN718.

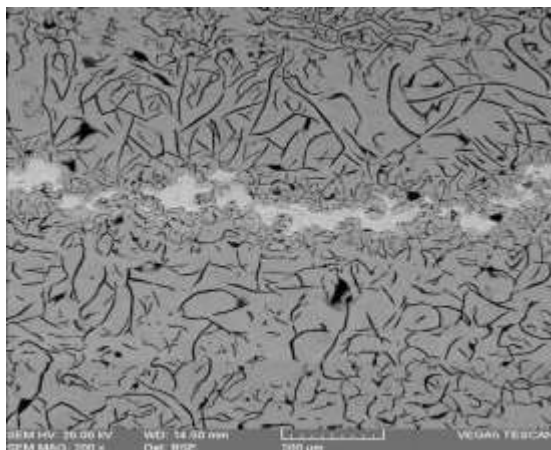
هو در مقایسه با قالب ماسه‌ای است [۱۴]. در زمینه پرلیتی نمونه مرکب نواحی فریتی پراکنده نیز قابل رؤیت است. در مجاورت گرافیت‌ها فیلم‌های قطور فریتی و در برخی نواحی دیگر فریت آلوتریومورف مشاهده می‌شود. فریت آلوتریومورف معمولاً روی مرز دانه‌های آستنیتی تشکیل می‌شود. در هنگام ریخته‌گری وقتی از تراشه‌های فولادی استفاده شود دمای آن منطقه تا دمای آستنیت بالا می‌رود و در هنگام سرد شدن ناشی از انجماد روی مرز دانه‌های آستنیتی فریت آلوتریومورف جوانه‌زنی می‌کند و در امتداد آن مرزهای دانه رشد می‌کند. این در حالی است که در نواحی داخلی دانه‌های آستنیت، تحول آستنیت به پرلیت صورت می‌گیرد. بر این اساس، ریزساختار نهایی شامل فریت آلوتریومورفیک در مرز دانه‌ها و پرلیت درون دانه‌ها است [۳۱-۲۹]. در هنگام استفاده از تراشه سوپر آلیاژ IN718، ریزساختار این ماده در بردارنده یک زمینه کاملاً آستنیتی است. لذا بانفوذ آهن در منطقه فصل مشترک و با کمک‌گیری از آستنیت زمینه تراشه‌ها، فریت آلوتریومورف در مجاورت آن‌ها تشکیل شده و رشد می‌کند. در "شکل ۳" قسمت (د)، ساختار آستنیتی زمینه تراشه‌های IN718 مشخص است. باید خاطر نشان نمود که دلیل

در "شکل ۶"، تصاویر OM نمونه‌های ساده و مرکب نشان داده شده است. در نمونه ساده میزان گرافیت‌های C بعد از نرماله کردن کاهش یافته است و گرافیت‌ها را می‌توان بیشتر به صورت نوع A به همراه مقادیر کمی نوع B دسته‌بندی نمود. در طول نرماله کردن با از بین رفتن تنش باقیمانده ناشی از انجماد نفوذ نیز صورت می‌گیرد و گرافیت‌ها به صورت کربن آزاد بین اتم‌های آهن قرار گرفته و یک ساختار پرلیتی ظریف را پدید می‌آورند. با کاهش اندازه پرلیت‌ها، جزایر فریتی پیرامون گرافیت‌ها نیز افزایش می‌یابد، این ساختار را می‌توان در "شکل ۶" قسمت (ب)، مشاهده نمود. اما در نمونه مرکب در مقایسه با نمونه ساده، تعداد گرافیت بیشتر آن‌هم با اندازه کمتری همان‌طور که در قسمت (ج)، "شکل ۶" نشان داده شده است؛ وجود دارد. ضخامت گرافیت‌ها کاهش و تعداد گره‌های گرافیتی افزایش یافته است. در این نمونه غالب گرافیت‌ها نوع A هستند.

در "شکل ۶" قسمت (د)، ریزساختار نمونه مرکب پس از نرماله شدن، نشان داده شده است. در این تصویر ریزساختار حاوی پرلیت‌های ظریف‌تر است. دلیل ظریفی ساختار در مقایسه با نمونه پس از ریخته‌گری سرعت بالاتر سرد شدن در

در "شکل ۷"، تصویر FESEM نمونه مرکب عملیات حرارتی شده، نشان داده شده است. در این تصویر می‌توان بخشی از تراشه‌های ذوب نشده را مشاهده نمود. گرافیت‌ها در زمینه‌ی این نمونه مخلوطی از دو نوع A و B هستند. در فصل مشترک تراشه با زمینه به دلیل نفوذ کربن آزاد و سرعت سرد شدن بالا گرافیت‌های نوع B تشکیل می‌شود. این گرافیت‌ها در منطقه فریت آلوتریومورف تشکیل شده‌اند. در پی نرماله کردن، آهن بیشتری به فصل مشترک نفوذ می‌کند و فریت را پایدار می‌کند، لذا کربن نفوذ کرده خود را در قالب گرافیت‌های نوع B در آن منطقه نشان می‌دهد.

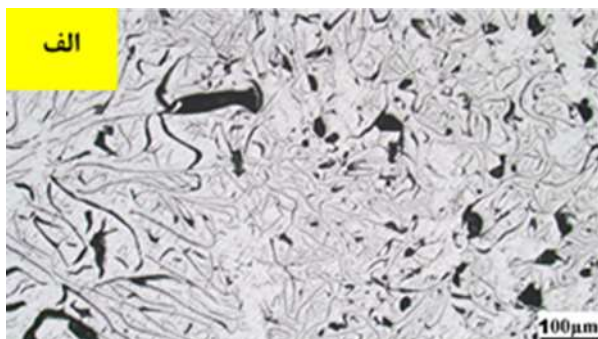
در نمونه‌های دارای تراشه، مورفولوژی گرافیت در اثر عملیات حرارتی تا حدود زیادی تغییر کرده است ولی این تغییر در مورفولوژی گرافیت‌ها در نمونه‌های بدون تراشه کمتر است. در نمونه‌های مرکب گرافیت‌های نوع C به‌طور کامل حذف می‌شوند و گرافیت‌ها عموماً در نوع A ظریف، خود را نمایان می‌سازند. در برخی از مناطق فصل مشترک نیز گرافیت‌های نوع B مشاهده می‌شود.



شکل (۷). تصویر FESEM نمونه مرکب نرماله شده در منطقه حاوی تراشه ذوب نشده.

در "شکل ۸"، نمودار تغییرات سختی در نمونه‌های ساده و مرکب قبل و بعد از نرماله شدن نشان داده شده است. نتایج سختی سنجی حاکی از افزایش سختی نمونه‌های دارای تراشه

کم نمایان شدن دانه‌های این ساختار، این است که با محلول مخصوص ظهور ساختارهای آستنیتی نی از نیکل اچ نشده‌اند.



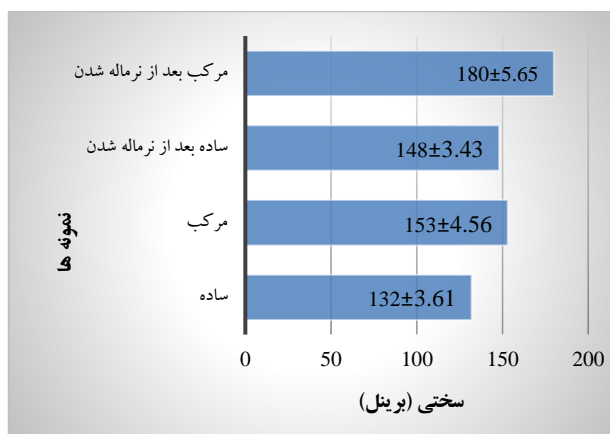
شکل (۶). تصاویر OM نمونه‌های نرمالیزه شده: الف) نمونه ساده قبل از اچ، ب) نمونه ساده بعد از اچ، ج) نمونه مرکب قبل از اچ و د) نمونه مرکب بعد از اچ.



در تهیه نمونه‌های بررسی انرژی شکست سعی بر آن بود تا حداقل یک تراشه درون نمونه‌ها باشد. نتایج بررسی انرژی شکست نمونه‌ها در "شکل ۹"، نشان داده شده است. نتایج نشان‌دهنده آن است که حضور تراشه باعث افزایش انرژی ضربه می‌شود. انرژی ضربه نمونه ساده از ۳J به ۵/۳J افزایش می‌یابد این به معنای افزایش بیش از ۵۰ درصدی است. با حل شدن کامل تراشه‌ها جزایر فریتی غنی از نیکل در ساختار پایدار می‌شوند. این فاز توانایی میرایی انرژی ناشی از ضربه را دارد و به این دلیل منجر به افزایش انرژی شکست می‌شود. از سوی دیگر، نرمی فاز فریت سبب می‌شود بخش زیادی از انرژی در قالب تغییر فرم پلاستیک آن منطقه آزاد شود. جذب نیکل در آن منطقه این خاصیت را افزایش می‌دهد، چرا که ساختارهای نیکلی خاصیت جذب انرژی و ارتعاش دارند [۳۲].

حال اگر تراشه ذوب نشود و یا ناقص ذوب شود، فصل مشترک ایجاد شده در ابتدا انرژی ضربه را میرا می‌کند و خود تراشه ترک حاصل از شکست را منحرف می‌کند که این موضوع نیز افزایش انرژی شکست را در پی دارد. انجام عملیات حرارتی نرماله کردن، بر اساس "شکل ۸"، باعث افزایش انرژی ضربه هر دو نمونه ساده و مرکب شده است. بر عملیات حرارتی، انرژی ضربه نمونه ساده در حدود ۳۵ درصد و تا ۴/۱۲J افزایش یافت که دلیل آن حذف تنش‌های باقی‌مانده، گرافیت‌های نوع C و ظریف شدن پرلیت‌های زمینه در طول عملیات حرارتی است. اما در نمونه مرکب بر اثر نرماله کردن، سختی تا بیش از ۴۰ درصد یعنی تا ۶/۱J افزایش یافت. فریت آلوتریومورف ایجادشده در مرز دانه، باعث افزایش انرژی شکست شد [۲۴].

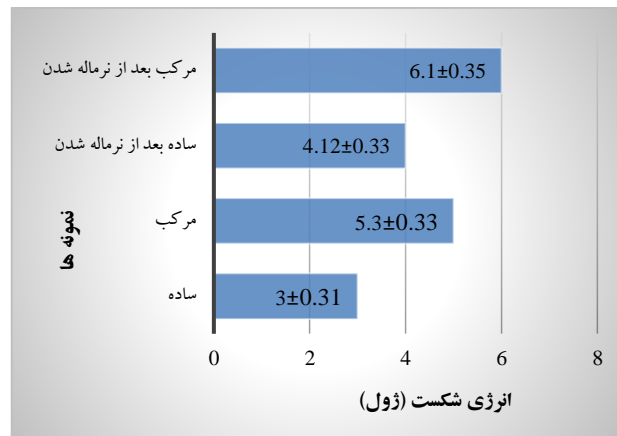
و نمونه‌های نرماله شده است. در نمونه‌های مرکب نسبت به نمونه‌های ساده سختی در حدود ۲۰ درصد افزایش داشته است و از 132 HB به 153 HB رسیده است. با افزودن تراشه‌ها همان‌طور که ذکر شد دو حالت کلی امکان دارد. آلیاژسازی و استحکام بخشی از طریق ایجاد محلول جامد اشباع موضعی یکی از حالت‌ها است. در این حالت نیکل و آهن در طول نفوذ به صورت جانشین کنار هم قرار گرفته‌اند و همین موضوع تغییر فرم پلاستیک در حین آزمایش سختی سنجی را مشکل می‌کند، لذا سختی افزایش می‌یابد. در حالت دیگر تراشه‌ها ذوب نشده و در نقش یک مانع عمل می‌کنند و حرکت نابجایی‌ها در حین سختی سنجی را بر اساس مکانیسم قفل شوندگی سخت‌تر می‌کنند، پس سختی در این حالت نیز افزایش پیدا می‌کند. در نمونه نرماله شده سختی در حدود ۱۰ درصد (146 HB) در حالت ساده و در حدود ۲۵ درصد (180 HB) در حالت مرکب افزایش یافته است. در نمونه مرکب به دلیل وجود فریت آلوتریومورف در ریزساختار سختی افزایش بیشتری خواهد داشت. پرلیت‌های ظریف شده نیز در افزایش سختی تأثیر خواهند داشت. از طرف دیگر حذف گرافیت‌های نوع C و توزیع گرافیت‌های نوع A ظریف در ساختار افزایش سختی را محتمل‌تر می‌کند.



شکل (۸). نمودار میله‌ای تغییرات سختی و انحراف معیار در نمونه‌های بدون تراشه و مرکب قبل و بعد از نرماله شدن.

با بررسی نتایج حاصل از این تحقیق و تحلیل نتایج آن می توان عنوان نمود که:

۱. با افزودن تراشه های IN718 به چدن، ریزساختار چدن به سمت داشتن گرافیت های ظریف تر و ریزتر تمایل پیدا می کند. به دلیل وجود نیکل در تراشه ها، در منطقه فصل مشترک فیلم نسبتاً قطور فریتی ایجاد می شود و به دلیل ایجاد مناطق سرمایشی زیاد، پرلیت زمینه ظریف می شود.
۲. انجام عملیات حرارتی نرماله کردن، باعث از بین رفتن گرافیت های نوع C در زمینه می شود و به جای آن گرافیت های نوع A ظریف تشکیل می شود و به دلیل سرعت سرد شدن بالاتر نسبت به انجماد درون قالب، پرلیت خشن زمینه تبدیل به پرلیت ظریف می شود. نرماله کردن نمونه مرکب سبب ایجاد فریت آلوتریومورف در مجاورت ساختار آستنیتی فاز تقویت کننده می شود. جزایر فریتی پراکنده در زمینه و در مجاورت گرافیت های در محاصره پرلیت های ظریف نیز بیشتر می شوند.
۳. در منطقه فصل مشترک تراشه با زمینه یک فریت غنی از نیکل به وجود دارد که نیکل آن در حین انجماد یوتکتیکی و در اثر حل شدن و ذوب کامل یا ناقص تراشه ها وارد آن منطقه می گردد و آهن نیز به صورت رو به بالا به آن ناحیه نفوذ می کند.
۴. مناطق فصل مشترک یا عاری از گرافیت است و یا گرافیت های نوع B کوچک در آن به وجود می آید.
۵. با افزودن تراشه ها سختی بر اساس دو سازوکار ممکن ایجاد محلول جامد موضعی و یا کامپوزیت سازی تا 153 HB افزایش می یابد. با انجام نرماله کردن، سختی در هر دو حالت ساده و مرکب افزایش می یابد. در نمونه ساده این افزایش به دلیل حذف تنش باقیمانده و گرافیت های نوع C بود. در نمونه مرکب نیز، این افزایش سختی به خاطر نفوذ بیشتر در منطقه فصل مشترک، ظریف شدن گرافیت ها و پرلیت زمینه بود.



شکل (۹). تغییرات انرژی ضربه و انحراف معیار در نمونه های ساده و مرکب قبل و بعد از نرماله کردن.

اما نکته دیگری که چقرمگی را افزایش داد، پرلیت های ظریف و گرافیت های کوچک شده است. فصل مشترک گرافیت های کیش و بزرگ معمولاً محل ایجاد جوانه ترک و رشد سریع آن است که باعث کاهش استحکام و چقرمگی می شود. تشکیل گرافیت های نوع A ظریف در سراسر ساختار و نوع B ظریف در برخی از مناطق فصل مشترک باعث افزایش چقرمگی شده است. گرافیت های ظریف ایجاد شده انرژی ضربه چدن خاکستری را کمی افزایش می دهند. همچنین ایجاد گره گرافیتی بیشتر نیز سبب افزایش چقرمگی و انتقال تنش می شود.

نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از تراشه های ماشین کاری سوپر آلیاژها در روش فوم فدا شونده و نرماله کردن یک روش مناسب و ارزان برای افزایش خواص مکانیکی و کاربردی کردن هر چه بیشتر چدن های خاکستری کم آلیاژ است. با این روش می توان کامپوزیت سازی و حتی آلیاژسازی موضعی درون قالب را با امکانات کم و در یک کارگاه برای توسعه صنایع کوچک انتظار داشت. این تحقیق می تواند سرآغاز این رویکرد به صورت علمی و کاربردی باشد و تحولی در ریخته گری چدن ها ایجاد کند و از دورریز تراشه های فلزات و آلیاژهای ارزشمند جلوگیری نماید.

#### ۴- نتیجه گیری

- [7] B. Kurt, N. Orhan & A. Hasçalık, "Effect of high heating and cooling rate on interface of diffusion bonded gray cast iron to medium carbon steel", *Materials & design*, vol. 28, no. 7, pp. 2229-2233, 2007.
- [8] A. Akdemir, H. Arikan & R. Kuş, "Investigation of microstructure and mechanical properties of steel fibre-cast iron composites", *Materials science and technology*, Vol. 21, no.9, pp. 1099-1102, 2005.
- [9] M. Şimşir, "Fracture behavior and microstructure of steel fiber reinforced cast iron", *Journal of materials science*, vol. 42, pp. 6701-6707, 2007.
- [10] M. Kazemi, A. R. Kiani-Rashid, A. Nourian & A. Babakhani, "Investigation of microstructural and mechanical properties of austempered steel bar-reinforced ductile cast iron composite", *Materials & Design*, vol. 53, pp. 1047-1051, 2014.
- [11] J. H. Zhao, W. Q. Zhao, Q. U. Shen & Y. Q. Zhang, "Microstructures and mechanical properties of AZ91D/0Cr19Ni9 bimetal composite prepared by liquid-solid compound casting", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 29, no. 1, pp. 51-58, 2019.
- [12] A. Shayesteh-Zeraati, H. Naser-Zoshki & A. R. Kiani-Rashid, "Microstructural and mechanical properties (hardness) investigations of Al-alloyed ductile cast iron", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 500, no. 1, pp. 129-133, 2010.
- [13] S. M. Mostafavi Kashani & S. M. A. Boutorabi, "As-cast acicular ductile aluminum cast iron", *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 16, no.6, pp. 23-28, 2009.
- [14] M. M. Hejazi, M. Divandari & E. Taghaddos, "Effect of copper insert on the microstructure of gray iron produced via lost foam casting", *Materials & Design*, vol. 30, no. 4, pp. 1085-1092, 2009.
- [15] A. R. Kiani-Rashid, "Influence of austenitising conditions and aluminium content on microstructure and properties of ductile irons". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, no. 1-2, pp. 323-327, 2009.
- [16] S. S. Saleem & M. F. Wani, "Effect of load on the behaviour of tribofilms formed at the interface of austenitic steel and ductile iron—a Raman spectroscopic study", *Advances in Materials and Processing Technologies*, vol. 8, no.2, pp. 1583-1597, 2022.
۶. ادغام تراشه گذاری و نرماله کردن انرژی ضربه چدن خاکستری کم آلیاژ های پیروکتیک را تا ۶/۱J افزایش داد. این افزایش به دلیل تشکیل فریت آلوتریومورف، افزایش میزان جزایر فریتی، ظریف شدن گرافیت‌ها و پرلیت زمینه و در نتیجه انتقال هرچه بهتر تنش از زمینه به تقویت کننده بود.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله به پاس کمک‌های بی چشم‌داشت آقای مهندس یزدان شجری در راستای تأمین مواد اولیه، انجام پژوهش و نگارش این مقاله؛ از ایشان قدردانی می‌کنند.

## ۵- مراجع

- [1] O. Oloyede, T. D. Bigg, R. F. Cochrane & A. M. Mullis, "Microstructure evolution and mechanical properties of drop-tube processed", rapidly solidified grey cast iron, vol. 654, pp. 143-150, 2016.
- [2] F. E. Mariani, G. C. Rêgo, P. G. Bonella, A. L. Neto, G. E. Totten & L. C. Casteletti, "Wear Resistance of Niobium Carbide Layers Produced on Gray Cast Iron by Thermoreactive Treatments", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 29, pp. 3516-3522, 2020.
- [3] A. Stachowiak, A. N. Wieczorek, P. Nuckowski, M. Staszuk & M. Kowalski, "Effect of spheroidal ausferritic cast iron structure on tribocorrosion resistance", *Tribology International*, vol. 173, pp. 107688, 2022.
- [4] U. Tewary, D. Paul, H. K. Mehtani, S. Bhagavath, A. Alankar, G. Mohapatra, S. S. Sahay, A. S. Panwar, S. Karagadde & I. Samajdar, "The origin of graphite morphology in cast iron", *Acta Materialia*, vol. 226, pp. 117660, 2022.
- [5] S. Nosir, T. Nodir, A. Kamol, K. Jamshidbek & T. Nuridin, "Improvement of Technology of Liquefaction of Gray Cast Iron Alloy", *Global Scientific Review*, vol. 6, pp. 19-28, 2022.
- [6] A. Avcı, N. İlkaya, M. Şimşir & A. Akdemir, "Mechanical and microstructural properties of low-carbon steel-plate-reinforced gray cast iron", *Journal of materials processing technology*, nol. 209, no. 3, pp.1410-1416, 2009.

- [26] R. Avand A. Ghaedri Hamidi & M. Pourabdoli, "Feasibility of Production of an iron-base Metal Matrix Composite by Infiltration of molten Gray Cast Iron into a 304 Stainless Steel Porous Skeleton", *Journal of Science and Technology of Composites*, vol. 8, no. 3, pp. 1653-1658, 2022. [In Persian]
- [27] A. Akdemir, R. Kuş & M. Şimşir, "Investigation of the tensile properties of continuous steel wire-reinforced gray cast iron composite", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 10-11, pp. 3897-3904, 2011.
- [28] D. M. Stefanescu, "Analysis of the rationale and accuracy of the use of carbon equivalent and thermal analysis in the quality control of cast iron", *International Journal of Metalcasting*, vol. 16, no. 3, pp. 1057-1078, 2022.
- [29] H. Sazgaran & A. R. Kayani Rashid, "Effect of using continuous steel chips as reinforcement on the microstructure and mechanical properties of hypoeutectic gray cast iron", *Journal of new Materials*, vol. 5, pp. 15-28, 2015. [In Persian]
- [30] Z. Zuo, M. Haowei, M. Yarigarravesh, A. H. Assari, M. Tayyebi, M. Tayebi & B. Hamawandi, "Microstructure, Fractography, and Mechanical Properties of Hardox 500 Steel TIG-Welded Joints by Using Different Filler Weld Wires", *Metals*, vol. 15, no. 22, pp. 8396, 2022.
- [31] P. Xu, B. Bai, H. Fang, Z. Wang, J. Wang & Y. Pan, "Development of grain boundary allotriomorphic ferrite/granular bainite duplex steel", *Journal of University of Science and Technology Beijing (English Edition)*, vol. 10, no. 2, pp. 39-44, 2003.
- [32] Y. Shajari, M. Beigi & M. Porhonar, "The effect of microstructural changes on the rupture behavior of gas turbine damping bolt superalloy (Nimonic 90) after long service time", *Engineering Failure Analysis*, vol. 145, pp. 106993, 2023.
- [17] N. Tiedje, R. Crepez, T. Eggert & N. Bey, "Emission of organic compounds from mould and core binders used for casting iron, aluminium and bronze in sand moulds", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, vol. 45, no.14, pp. 1866-1876, 2010.
- [18] M. Arghiani, M. Azadbeh, M. Diwandari & M. Zarghami, "Production of gray cast iron cored with aluminum wire by LFC method and investigation of intermetallic compounds created around the core", *Advance Processes in Materials Engineering*, vol. 4, no. 2, pp. 27-35, 2010. [In Persian]
- [19] M. Kazemi, A. R. Kiani-Rashid & A. Nourian, "Impact toughness and microstructure of continuous medium carbon steel bar-reinforced cast iron composite", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 559, pp. 135-138, 2013.
- [20] J. Jezierski, M. Jureczko & R. Dojka, "The Impact of process factors on creating defects, mainly lustrous carbon, during the production of ductile iron using the lost-foam casting (LFC) method", *Metals*, vol. 10, no. 8, pp.1022, 2020.
- [21] K. Qiu, B. Xiao, "Effect of Mechanical Vibration on Microstructure and Mechanical Properties of Gray Cast Iron in Lost Foam Casting", *Mathematical Problems in Engineering*, vol. 2021, pp.1-8, 2021.
- [22] Y. Shajari, S. H. Razavi, Z. S. Seyedraoufi & M. Samiee, "The effect of time and temperature of solutionizing heat treatment on  $\gamma'$  characterization in a Ni-base superalloy", *Metallography, Microstructure, and Analysis*, vol. 10, no. 4, pp. 441-447, 2021.
- [23] H. Sazgaran & A. R. Kayani Rashid, "Investigation on Microstructure, Interface Region, and Tensile Properties of AISI 1045 Continuous Steel Chip Reinforced Ductile Iron Composites", *Journal of Metallurgical Engineering*, vol. 20, no. 4, pp. 293-303, 2018. [In Persian]
- [24] S. Ö. Ertürk, O. Çakır, L. C. Kumruoglu & A. Ozel, "Fabricating of Steel/Cast Iron Composite by Casting Route", *Acta Physica Polonica A*, vol. 125, pp. 452-453, 2014.
- [25] N. V. Stepanova, I. A. Bataev, Y. B. Kang, D. V. Lazurenko, A. A. Bataev, A. Razumakov & A. M. J. Junior, "Composites of copper and cast iron fabricated via the liquid: In the vicinity of the limits of strength in a non-deformed condition", *Materials Characterization*, vol. 130, pp. 260-269, 2017.

## ۶- پی نوشت

- [1] Ahmet Avci  
 [2] Mehmet Şimşir  
 [3] Mohammad Mehdi Hejazi  
 [4] Ahmet Akdemir  
 [5] Optical Microscopy  
 [6] Field Emission Scanning Electron Microscopy



فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هجدهم - شماره سوم - پاییز ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۷۰)، صص. ۳۹-۴۷

فصلنامه علمی پژوهشی

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتز کامپوزیت نیکل کبالت و اکسید گرافن احیا شده برای استفاده به عنوان ماده الکترودی با عملکرد ابرخازنی زیبا

سید علی حسینی مرادی<sup>\*1</sup>

مقاله پژوهشی

۱- دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، عضو هیئت علمی دانشگاه پدافند هوایی خاتم الانبیا (ص) ایران.

\* physicphotonic@yahoo.com

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۱	
پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۱۲	
کلید واژگان:	
خازن‌های الکتروشیمیایی	
صفحات یکنواخت	
سونوشیمی	
اکسید گرافن احیا شده.	

### Synthesis of Nickel Cobalt and Reduced Graphene Oxide Composite for Use as an Electrode Material with High Supercapacitor Performance

Seyed Ali Hosseini Moradi <sup>\*1</sup>

1- Department of Physics, faculty member of Khatam al-Anbia Air Defense University (PBUH) of Iran.

\* physicphotonic@yahoo.com

Article Information	Abstract
Original Research Paper	The use of environmentally friendly energy storage systems is known as the best solution to reduce the bad effect of fossil fuels. Supercapacitors have received more attention than other energy storage devices (batteries and fuel cells) due to their high power density, high cycling stability and optimal energy density. The use of inexpensive and available electrode material is the key to the development of supercapacitors in industrial and commercial scales. Using these two together can achieve a morphology with many electrochemically active sites, the combination of oxide supercapacitors with carbon nanocompounds will have a great effect on its electrochemical properties. In addition to being cheap and readily available, nickel and cobalt oxides with reduced graphene oxide have a high theoretical specific capacity. In this study electrode material nickel oxide graphene, cobalt oxide (NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NiO/RGO) electrode was synthesized using Sonochemistry method. After synthesis, nanoparticles were mixed with 1:5 ratio of nanoparticles and graphene oxide. The size range of nanoparticles in this nanocomposite is from 30 to 60 nanometers. Then, the characterization tests of XRD, FT-IR and SEM were used to determine the crystallographic and morphological properties. Characterization analyses showed that the electrode material of (NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NiO/RGO) was obtained with a hollow microbial morphology. Electrochemical tests of CV, GCD and EIS showed that the (NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NiO/RGO) electrode had excellent supercapacitive performance with a specific capacitance of 400 F/g at a current density of 1 A/g. This performance is related to the synergistic effect of nickel cobalt oxides with RGO, which provide the porosity and active sites necessary to carry out the charge transfer reaction.
Doi:	
<b>Keywords:</b>	
Electrochemical Capacitors Uniform Plates Sonochemistry Reduced Graphene Oxide	

### ۱- مقدمه

به منظور برطرف سازی نیازهای مربوط به تأمین و ذخیره انرژی، سیستم های ذخیره سازی انرژی مانند باتری، خازن های الکتروشیمیایی (ابرخازن ها) و سل های سوختی در چند دهه اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته اند [۱-۳] جهت دستیابی به یک سیستم ذخیره سازی انرژی مطلوب، این سیستم باید دارای مشخصه هایی مانند بالا بودن دانسیته توان و انرژی، به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی و سازگاری با محیط زیست باشد [۴]. معایب مربوط به باتری ها و سل های سوختی مانع از استفاده آن ها در شبکه های ذخیره سازی انرژی بزرگ با کاربرد صنعتی می شود [۵]. معایب اصلی این سیستم ها عبارتند از دانسیته توان پایین، سیکل پذیری کم و پایین بودن نرخ ذخیره سازی انرژی. در مقابل، ابرخازن ها با توجه به مزایای قابل توجه از جمله دانسیته توان بالا، نرخ بالای ذخیره بار، سیکل پذیری بالا و دانسیته انرژی مطلوب، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته اند [۶]. ابرخازن ها بخصوص دارای دانسیته توان بیشتر از باتری ها و دانسیته انرژی بیشتر از خازن ها هستند، به همین دلیل می توان آنها را پلی بین باتری ها و خازن ها دانست. با توجه به مکانیزم فرآیند ذخیره بار در ابرخازن ها، می توان آنها را به دو دسته خازن های لایه مضاعف الکتریکی<sup>۱</sup> (EDLCs) و شبه خازن ها<sup>۲</sup> تقسیم کرد [۷]. در خازن های لایه مضاعف الکتریکی ذخیره بار از طریق ایجاد جاذبه الکترواستاتیکی بین یون های موجود در الکترولیت و سطح الکترود انجام می شود [۸]. در

شبه خازن ها نیز ذخیره بار از طریق واکنش های اکسایش- احیا (ردوکس<sup>۳</sup>) در سطح مشترک الکترولیت و الکترود انجام می شود [۹]. مواد کربنی مانند کربن فعال، گرافن، نانولوله کربنی و غیره به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد، پایداری حرارتی زیاد و هدایت الکتریکی بالا در خازن های لایه مضاعف الکتریکی مورد استفاده قرار می گیرند. مواد اکسید فلزی و پلیمرهای رسانا نیز به دلیل داشتن سرعت بالای واکنش های ردوکس سطحی در شبه خازن ها استفاده می شوند. بنابراین عملکرد ابرخازن ها تا حد خیلی زیادی به ماده الکترودی بستگی دارد [۱۰-۱۱]. علاوه بر اهمیت ماده الکترودی در عملکرد ابرخازن ها، خواص مورفولوژیکی این ماده نیز از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. به همین دلیل تاکنون انواع مختلف مواد الکترودی ترکیبی میکرو/نانو ساختار اکسید فلزی، اکسید فلزی دوتایی و هیدروکسید فلزی به شکل های مختلف نانوذره، نانو صفحه، نانو کره و غیره سنتز گردیده و به عنوان ماده الکترودی در ابرخازن ها مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۲]. به منظور دستیابی به بهترین عملکرد ابرخازنی با بیشترین ظرفیت ویژه و نرخ ذخیره بار، ساختارهای ترکیبی سه بعدی با حفرات سلسله مراتبی مورد توجه زیاد محققان قرار گرفته اند. استفاده از این ماده الکترودی ترکیبی باعث به وجود آمدن ساختاری با سطح ویژه بالا می شود که نه تنها تماس بین الکترود و یون های الکترولیت را بیشتر می کند، بلکه باعث تشدید واکنش های ردوکس الکتروشیمیایی می شود [۱۳]. با

زیاد (۴۰۰ F/g) در دانسیته جریان (۱ A/g) و هدایت الکتریکی بالا (با مقاومت انتقال بار  $32/4 \Omega$ ) را ایجاد کرد.

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- مواد

در این پژوهش مقایسه بین الکتروود RGO و  $NiCo_2O_4/NiO/RGO$  صورت پذیرفت. ابتدا خواص ابرخازنی الکتروود RGO بررسی شد و بعد از ساخت  $NiCo_2O_4/NiO$  و قرار گرفتن روی صفحات RGO تأثیر این نانو مواد در خواص ابرخازنی بررسی شد. برای ساخت نانوکامپوزیت های  $NiCo_2O_4/NiO$  از سنتز سبز با رویکرد سازگار با محیط زیست، ابتدا ۴ میلی مول فروکتوز (کربوهیدرات) رقیق شده در محلول آبی و سپس محلولی شامل ۱ میلی مول نیترات نیکل و همچنین ۱ میلی مول نیترات کبالت (II) استفاده شد. مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در حدود ۸۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. با حرارت دادن و تبخیر حلال، رسوب پفکی تولید شد. نانوکامپوزیت اکسید دو فلزی از طریق کلسینه کردن رسوب پف کرده در دمای  $600^\circ C$  به مدت ۳ ساعت تهیه شد. تأثیر معرف های سبز بر مورفولوژی و اندازه نانوذرات و همچنین نسبت معرف ها مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۲- ساخت الکتروود $NiCo_2O_4/NiO/RGO$

برای ساخت الکتروود، ابتدا مقدار مشخصی از اتصال دهنده پلیمری PVDF در حلال DMF در دمای  $50^\circ C$  در مدت زمان ۲ ساعت از طریق اختلاط همزن حل شد. سپس مقادیر مشخصی از ذرات  $NiCo_2O_4/NiO$  و اکسید گرافن احیا شده<sup>۴</sup> (RGO) به منظور بهبود هدایت الکتریکی الکتروود، اضافه شدند و به مدت ۱ ساعت تحت اختلاط همزن قرار گرفتند. در مرحله بعد محلول به مدت ۴۰ دقیقه در یک حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا ذرات به خوبی در حلال DMF توزیع شوند. پس از دستیابی به یک دوغاب همگن، لایه نشانی ماده الکتروودی روی زیر لایه گرافیت به روش لایه نشانی قطره ای<sup>۵</sup> انجام شد.

این حال، اکسیدهای فلزی متخلخل دارای توزیع اندازه متخلخل گسترده، حجم متخلخل کوچک و سطح غیر ایده آل هستند. علاوه بر این، فرآیندهای آزمایش به دلیل سانتیفریوژ بیشتر و خالص سازی پودر اکسیدهای فلزی پیچیده هستند [۱۴]. در میان مواد مختلف الکترواکتیو که تاکنون گزارش شده است، اکسید نیکل (NiO) یک ماده PC معمولی است که به دلیل ظرفیت نظری قوی، برگشت پذیری عالی، مورفولوژی به خوبی حفظ شده و جذاب، اندازه منافذ مناسب، منطقه ویژه بزرگ و قابلیت اطمینان عالی است [۱۵]. اخیراً،  $MnO_2$ ،  $NiO$  و  $Co_3O_4$  به عنوان کاندیدای ابرخازن های با کارایی بالا به دلیل ظرفیت تئوری بالا و هزینه کم به طور گسترده گزارش شده است [۱۶].  $NiO$  به عنوان یک ماده فعال در ابرخازن ها به دلیل رفتار نرخ پایین تر، پایداری چرخه ای ضعیف و فعالیت الکتروشیمیایی پایین تر محدود شده است [۱۷-۱۸]. علاوه بر این، برخی از اکسیدهای ردوکس دو فلزی، مانند  $NiCo_2O_4$ ،  $ZnCo_2O_4$ ،  $NiMoO_4$  و  $CoMoO_4$  به دلیل حالت های اکسیداسیون متعددشان برای واکنش های فارادایی برگشت پذیر و همچنین هدایت الکتریکی برجسته مطلوب بوده اند. در میان این اکسیدهای دو فلزی، اسپینل  $NiCo_2O_4$  به عنوان امیدوارکننده ترین ماده الکتروود ردوکس پیشنهاد می شود و به دلیل رسانایی الکترونیکی عالی، هزینه کم، سازگاری با محیط زیست و مورفولوژی های به راحتی قابل کنترل آن، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۶]. در این پژوهش ماده الکتروودی ترکیبی منگنز وانادات ( $NiCo_2O_4/NiO/RGO$ ) به عنوان یک ماده اکسید فلزی دوتایی با ساختار تخت به وسیله روش سونوشیمی سنتز شده است. این ماده دارای ساختار صفحه ای با منافذ توخالی است که فضای قابل توجهی را برای حضور یون های الکترولیت فراهم کرده و باعث تسریع واکنش های انتقال بار می شود. اثر هم افزایی بین اکسیدهای نیکل و کبالت به همراه گرافن اکساید کاهش یافته در نهایت الکتروودی با ظرفیت ویژه خازنی

که در این رابطه I نشان دهنده جریان الکتریکی بر حسب m, A نشان دهنده جرم ماده الکترودی بر حسب g, Δt نشان دهندهی زمان شارژ و ΔV نشان دهندهی اختلاف پتانسیل الکتریکی بر حسب V می باشد.

### ۳- نتایج و بحث

الگوی XRD نانوکامپوزیت NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/RGO و RGO در شکل ۱ (الف) الگوی XRD NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO قرار داده شده است نانوکامپوزیت NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/RGO با نسبت گرمی ۵:۱ از RGO و NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO تهیه شد. این ترکیب پس از در معرض امواج فراصوت قرار گرفتن هر جز به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی بدون دما مخلوط شد تا هر سه جز به خوبی با یکدیگر مخلوط شوند. در الگوی موجود در شکل ۱ الف با توجه به کد مرجع سه ترکیب مشاهده می شود؛ این سه ترکیب شامل NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با کد مرجع ۰۰-۰۲۰-۰۷۸۱، JCPDS و NiO با کد مرجع ۰۰-۰۷-۱۰۴۹، JCPDS و RGO با کد مرجع ۰۰-۰۸۸-۰۴۱۵، JCPDS. میانگین اندازه دانه برای این نانوکامپوزیت با استفاده از معادله شرر ۲۶/۴ نانومتر به دست آمد. آنالیز FT-IR نمونه NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/RGO در بازه ۱۰۰۰ تا ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> گرفته شد و نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۱ (ب) آورده شد. پیک های جذبی ایجاد شده در دو قله ۱۵۷۳ و ۱۰۴۷ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C و C-O هستند که ناشی از آب استفاده شده در فرآیند سنتز نمونه هستند. پیک جذبی ایجاد شده در ۷۱۳ cm<sup>-1</sup> و پیک های ایجاد شده در ۱۰۰۰ و ۳۵۰۰ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C و C هستند؛ بنابراین نتایج حاصل از آنالیزهای FT-IR و XRD تا حد زیادی نشان دهندهی شکل گیری NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/RGO و RGO هستند [۱۹].

پس از این مرحله، الکتروود به مدت ۸ ساعت در دمای ۹۰ °C قرار داده شد تا الکتروود به خوبی خشک شده و حلال تبخیر گردد. پس از خشک شدن، متوسط وزن لایه نشانی برابر با ۳ mg/cm<sup>2</sup> بود. درصد وزنی اجزای تشکیل دهندهی ماده الکترودی شامل NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO، RGO و PVDF در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): درصد وزنی اجزای تشکیل دهندهی ماده الکترودی.

مواد	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NiO	PVDF	RGO
درصد وزنی (wt.%)	۸۵	۱۰	۵

### ۳-۲- آزمون ها

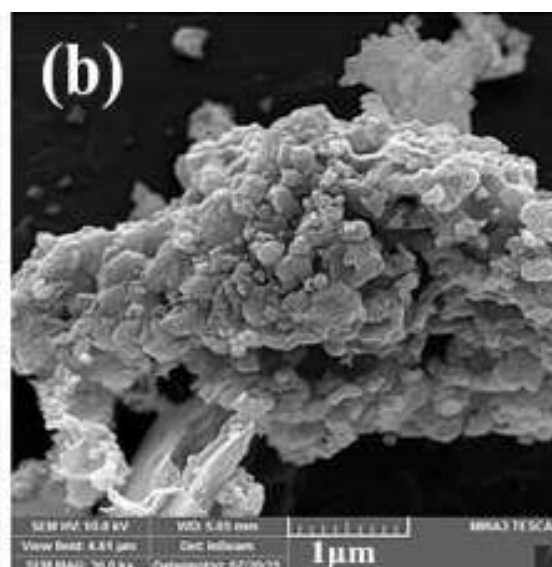
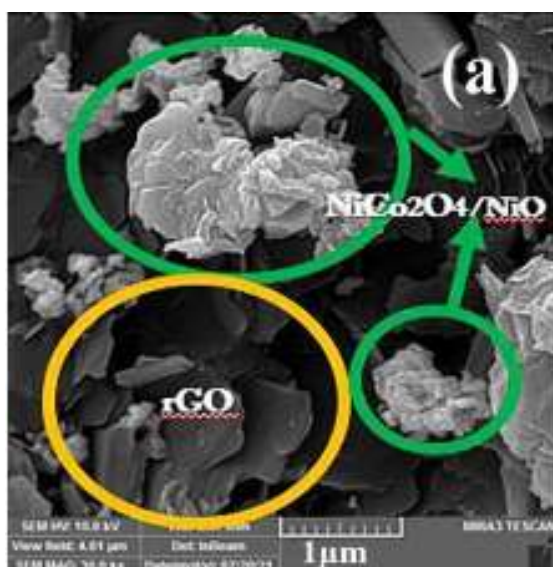
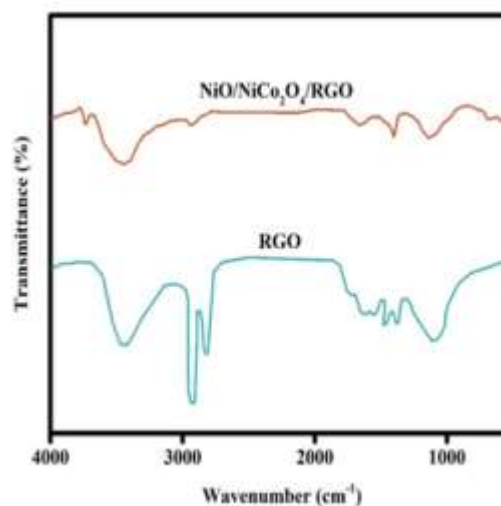
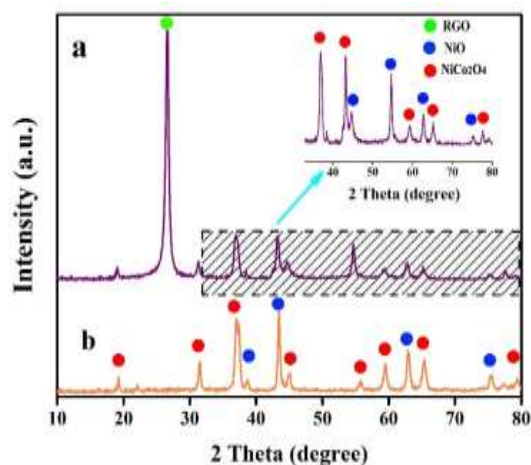
مشخصه یابی نمونه NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/RGO از طریق آزمون های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) انجام شد. آزمون های الکتروشیمیایی این نمونه با استفاده از یک دستگاه پتانسیومتری PGSTAT204 در یک سل سه الکترودی انجام شد. از الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع، الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/RGO به عنوان الکتروود کار استفاده شد. از محلول ۲ مولار پتاسیم هیدروکسید (KOH) به عنوان الکتروولیت استفاده گردید. آنالیز ولتامتری چرخه ای (CV) در پتانسیل های روبش ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ mV/s در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۵V انجام شد. آنالیز شارژ-دشارژ جریان (GCD) ثابت در دانسیته جریان های ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ A/g در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۵V انجام شدند. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز در بازه فرکانسی ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰۰ Hz گرفته شد. برای اندازه گیری ظرفیت ویژه خازنی (C) از نتایج آزمون GCD در دانسیته های جریان مختلف استفاده شد و این مقادیر از طریق معادله ۱ به دست آمدند [۱۷]:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad \text{معادله ۱}$$

شکل (۱): الف) نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه

ب) نتایج حاصل از آنالیز FT-IR نمونه  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$

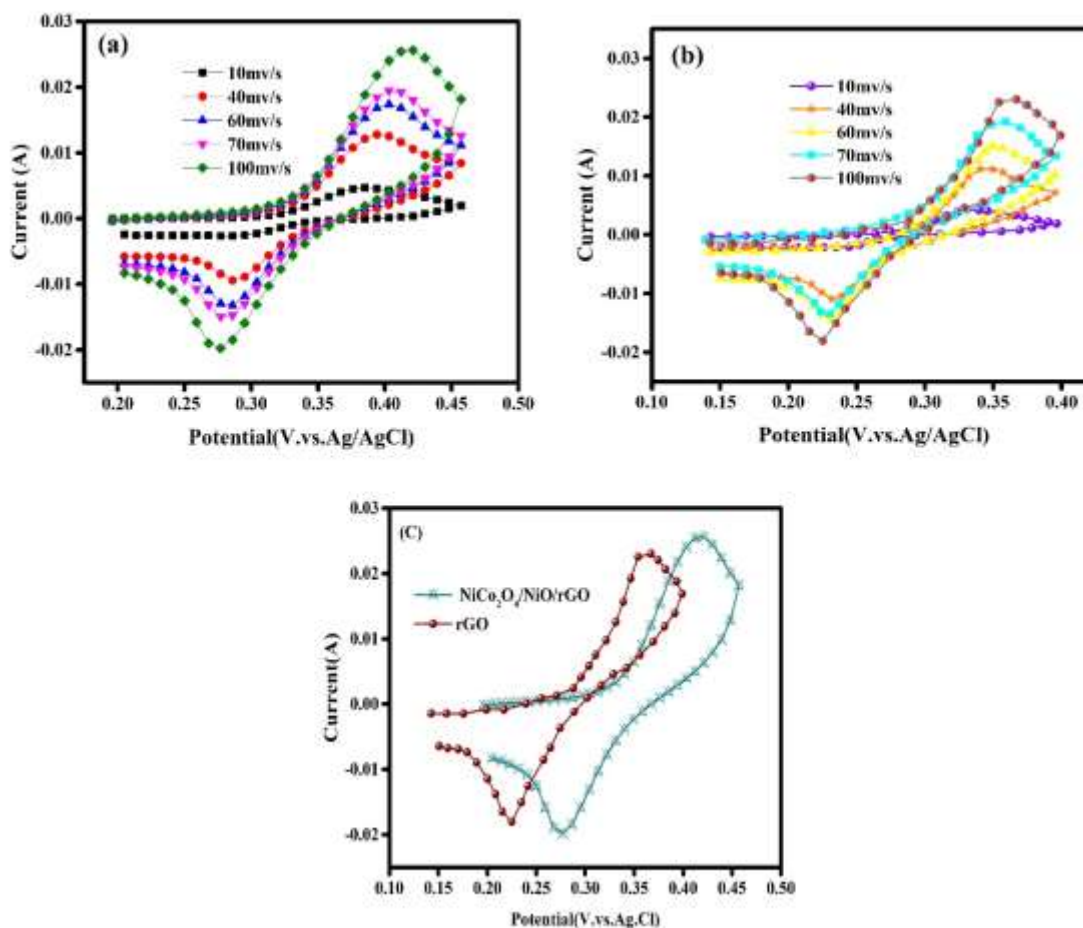
جهت به نمایش درآوردن ساختار ماده و همچنین با توجه به اینکه خواص مورفولوژیکی ماده سنتز شده اهمیت بسیار زیادی بر عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن دارد، آنالیز SEM از نمونه  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$  گرفته شد. شکل های ۲ (الف) و ۲ (ب) به ترتیب نتایج حاصل از تصاویر SEM را در بزرگنمایی های ۱۰ و ۱  $\mu\text{m}$  نشان می دهند. با دقت در تصویر a به راحتی می توان دو فاز  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  و GO را از یکدیگر تشخیص داد. میانگین اندازه ذرات در این نانو کامپوزیت ۸۰/۸ نانومتر است همان طور که در تصاویر مشخص است ذرات دارای ساختار صفحه ای که نانو کامپوزیت و RGO روی آن نشسته است. این ساختار از آنجایی که فضای مناسبی را برای ورود خروج یون های الکترولیت ایجاد می کند، می تواند باعث بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن شود.



شکل (۲): نتایج حاصل از آنالیز SEM نمونه  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$  در بزرگنمایی‌های (الف)  $10\ \mu\text{m}$  و (ب)  $1\ \mu\text{m}$ .

می‌دهد. این پیک‌ها مربوط به انجام واکنش‌های فارادی گونه‌های مختلف یون‌های فلزی نیکل و کبالت با یون هیدروکسید (OH) هستند؛ بنابراین نتایج به دست آمده از این آنالیز بیانگر رفتار فارادی الکتروکاتالیز است. قابل مشاهده است که هم‌زمان با افزایش پتانسیل رویشی، هم‌زمان با افزایش دانسیته جریان، جایگاه پیک‌های اکسایش-کاهش تغییر چندانی نکرده که نشان‌دهنده برگشت‌پذیری مناسب این الکتروکاتالیز است [۱۹].

شکل ۳ (الف) نتایج حاصل از آنالیز CV را برای نمونه  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$  در پتانسیل‌های روبش مختلف بر حسب  $\text{mV/s}$  در محلول  $2\text{M KOH}$  نشان می‌دهد. در این نمودار محور عمودی دانسیته جریان و محور افقی پتانسیل اعمالی بر الکتروکاتالیز به الکترود مرجع (Ag/AgCl) را نشان می‌دهند. قابل مشاهده است که این نمونه در تمام پتانسیل‌های روبشی رفتار فارادی شامل پیک‌های مربوط به جفت واکنش ردوکس (اکسیداسیون و احیاء) را از خود نشان

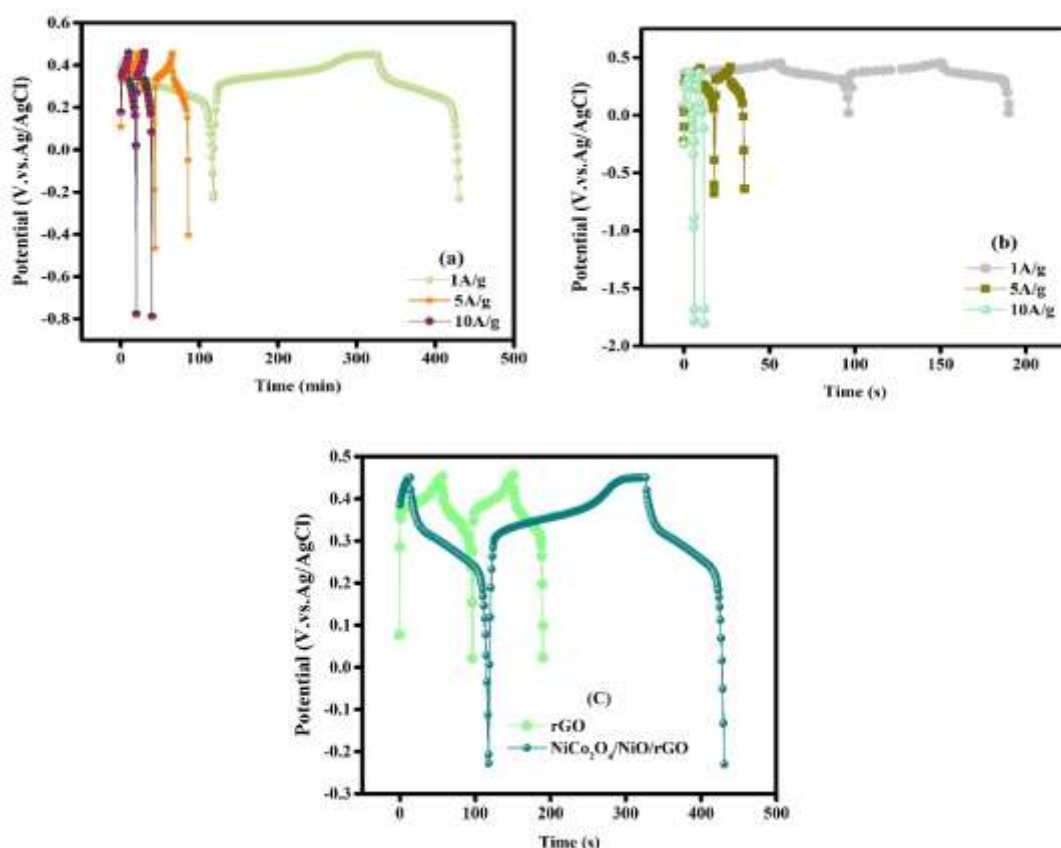


شکل (۳): (a) نمودار ولتامتری الکتروکاتالیز شده به وسیله نانو کامپوزیت  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{GO}$ ، (b) نمودار ولتامتری الکتروکاتالیز شده به وسیله  $\text{GO}$  و (c) مقایسه ولتامتری چرخه‌ای نانو کامپوزیت  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$  و  $\text{GO}$ .



همان‌طور که در شکل ۴ (ب) مشخص است، تمامی نمودارهای GCD در تمامی دانسیته‌های جریان دارای تقارن نسبی هستند که بیانگر برگشت‌پذیری و بازدهی کولمبی<sup>۶</sup> خوب این الکتروده است. از این آنالیز جهت محاسبه ظرفیت ویژه خازنی استفاده می‌شود [۲۰].

نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز GCD برای نمونه‌های  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$  و RGO در دانسیته‌های جریان مختلف ۱،۵ و ۱۰ A/g در شکل ۴ (ب) آورده شده است. این آنالیز زمان شارژ و دشارژ الکتروده  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$  و RGO را در جریان ثابت نشان می‌دهد. این الکتروده رفتار غیرخطی را نشان می‌دهد که هم‌راستا با نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز CV بیانگر رفتار فارادی این الکتروده است.



شکل (۴): (a) نمودار شارژ-دشارژ الکتروده ساخته شده به وسیله نانو کامپوزیت  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{GO}$ ، (b) نمودار شارژ-دشارژ الکتروده ساخته شده به وسیله GO و (c) مقایسه نمودار شارژ-دشارژ نانو کامپوزیت  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{GO}$  و GO در نرخ سرعت اسکن 1 A/g.

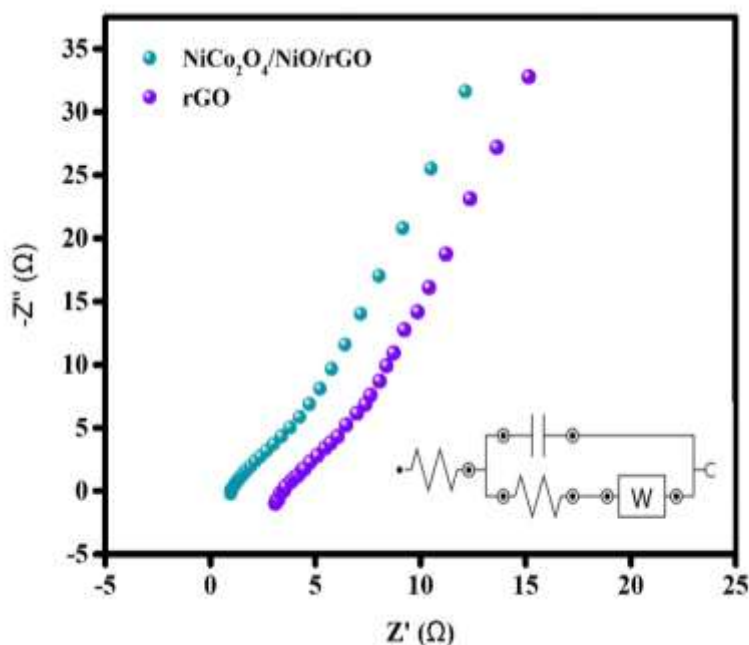
مختلف برحسب A/g نشان می‌دهد. ظرفیت ویژه خازنی زیاد این الکتروده می‌تواند مربوط به این دلایل باشد: (۱) ساختار تخت پوشش الکتروده  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$  که با ایجاد خلل و فرج سایت‌های فعال جهت حضور یون‌های الکترولیت را

ظرفیت ویژه خازنی با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۵ (الف) گزارش شد. الکتروده  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$  ظرفیت‌های ویژه خازنی زیاد ۳۷۲، ۳۴۳، ۲۹۶ و ۲۵۵ F/g را به ترتیب در دانسیته‌های جریان



الکترولیت، مقاومت ماده الکترودی و مقاومت موجود بین صفحه جمع کننده بار و ماده الکترودی است که آن را با  $R_s$  نمایش می دهند. (۲) بخش دایره ای نمودار که قطر آن بیانگر مقاومت انتقال بار  $R_{ct}$  در سطح مشترک الکترولیت و الکتروود است. (۳) بخش فرکانس پایین یا بخش خطی نمودار که نشان دهنده فرآیند انتقال جرم و مقاومت ناشی از نفوذ یون است. هر چه قطر قسمت دایره ای نمودار کوچک تر باشد، مقاومت انتقال بار کمتر و فرآیند انتقال بار با سهولت بیشتری انجام می شود. این الکتروود دارای مقاومت انتقال بار کم  $\Omega$  ۳۲/۴ می باشد. این نتیجه بیانگر این است که الکتروود  $NiCo_2O_4/NiO/RGO$  دارای هدایت الکتریکی زیاد و فرآیند انتقال بار با سرعت زیاد است. فرآیند انتقال بار سریع این الکتروود ناشی از خلل و فرج هایی است که با ایجاد کانال های انتقال بار، ورود- خروج یون های موجود در الکترولیت و انتقال الکترون را تسریع می کنند [۲۱].

برای انجام واکنش های انتقال و ذخیره بار را فراهم می کند، این سایت های فعال، همانند کانال هایی هستند که ورود-خروج یون های الکترولیت را تسهیل می بخشند (۲) ظرفیت ویژه تئوری بالای هر دو ماده اکسید کبالت و اکسید نیکل که با ایجاد اثر هم افزایی بین در کنار RGO (با ساختاری جدید) باعث دستیابی به عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب می شود. رأی دستیابی به نتایج حاصل از دیگر خواص الکتروشیمیایی الکتروود  $NiCo_2O_4/NiO/RGO$  شامل مقاومت های مختلف در سیستم و رفتار خازنی، آنالیز EIS انجام شد. شکل ۴ (ب) نتیجه حاصل از آزمون EIS را در محلول ۲M KOH با پتانسیل مدار باز  $^{\vee}$  (OCP) برابر با ۵۰mV نشان می دهد. برای درک بهتر نتایج حاصل از این آزمون، نمودار حاصل از EIS را می توان به سه قسمت تقسیم کرد. (۱) بخش فرکانس بالا که در واقع محل برخورد نمودار با محور افقی (مقاومت حقیقی  $Z_{real}$ ) است که نشان دهنده مجموع مقاومت های موجود در



شکل (۵): مقایسه نمودار نایکوئیست نانو کامپوزیت  $NiZn_2O_4/NiO/GO$  و گرافن اکساید احیا شده در الکترولیت ۳ KOH مولار.

حاصل از تحقیقات انجام شده بر روی اکسیدهای نیکل و کبالت را نشان می دهد. نتایج حاصل از تحقیقات مشابه نشان

جدول ۲ میزان ظرفیت ویژه خازنی الکترودی  $NiCo_2O_4/NiO/RGO$  ساخته شده در این پژوهش را با نتایج

می دهد که ماده الکترودی ساخته شده در این پژوهش دیگر تحقیقات انجام شده دارای بیشترین ظرفیت ویژه خازنی (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/RGO) با ساختار صفحه ای پوشش نسبت به در دانسیته جریان مشابه می باشد.

جدول (۲): مقایسه پژوهش حاضر به دیگر پژوهش ها.

منبع	ظرفیت ویژه (F/g)	دانسیته جریان (A/g)	الکترولیت	الکترود
[۲۰]	۲۶۲/۸ F/g	۱	۶ مولار KOH	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
[۲۲]	۲۶۲/۸ F/g	۱	۱ مولار KOH	CoO <sub>x</sub>
[۲۳]	۲۶۲/۸ F/g	۱	۱ مولار KOH	NiCoO <sub>x</sub>
[۲۴]	۸۰۰-۱۵۱۷ F/g	۱	۲ مولار KOH	NiMoO <sub>4</sub>
پژوهش حاضر	۴۰۰ F/g	۱	۲ مولار KOH	(NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NiO/RGO)

جدول (۳): پارامترهای اندازه گیری شده در این پژوهش.

الکترود	ظرفیت ویژه (F/g)	چگالی انرژی (wh/kg)	چگالی توان (w/kg)
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NiO/RGO	۴۰۰	۳,۴۷	۱۲۵

کاهش یافته می باشد که تخلخل و سایت های فعال لازم جهت انجام واکنش انتقال بار را فراهم می کنند.

#### ۵- مراجع

- [1] N. Bose, V. Sundararajan, T. Prasankumar & S. P. Jose, " $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> coated anion intercalated carbon nanowires: A high rate capability electrode material for supercapacitors", *Materials Letters*, vol. 278, p. 128457, 2020.
- [2] J. Yan, T. Wei, W. Qiao, B. Shao, Q. Zhao, L. Zhang & Zh. Fan, "Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for supercapacitors", *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 23, pp. 6973-6978, 2010.
- [3] W. Tong, Y. Wang, Y. Bian, A. Wang, N. Han & Y. Chen, "Sensitive cross-linked SnO<sub>2</sub>: NiO networks for MEMS compatible ethanol gas sensors", *Nanoscale Research Letters*, vol. 15, no. 1, pp. 1-12, 2020.
- [4] R. Kumar, P. Rai & A. Sharma, "3D urchin-shaped Ni<sub>3</sub> (VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hollow nanospheres for high-performance asymmetric supercapacitor

#### ۴- نتیجه گیری

ماده الکترودی NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/RGO با استفاده از روش سونوشیمی سنتز شدند این نانومپوزیت ها که از دسته کامپوزیت های سه جزئی هستند، از دو جز کلی نانوساختارهای اکسیدی و گرافن اکساید هستند استفاده شده است؛ جهت بررسی عملکرد ابرخازنی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون های مشخصه یابی XRD، FT-IR و SEM نشان داد که ذرات NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO روی صفحات قطر RGO به اندازه 80/8 نانومتر به دست آمدند. با انجام آزمون های الکتروشیمیایی CV، GCD و EIS، مشخص گردید که الکترود NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO/RGO دارای عملکرد عالی ابرخازنی با ظرفیت ویژه خازنی ۴۰۰ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g و مقاومت انتقال بار ۳۲/۴ Ω است چگالی توان ۱۲۵ (w/kg) و چگالی انرژی ۳,۴۷ (wh/kg) است. این عملکرد مربوط به اثر هم افزایی اکسیدهای منگنز و نیکل کبالت با گرافن اکساید

- [14] X. Zhao, Q. Liu, Q. Li, L. Chen, L. Mao, H. Wang & Sh. Chen, "Two-dimensional electrocatalysts for alcohol oxidation: A critical review", *Chemical Engineering Journal*, vol. 400, p. 125744, 2020.
- [15] A. González, E. Goikolea, J. Andoni Barrena, R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials", *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 58, pp. 1189-1206, 2016.
- [16] S. Sharifi, Sh. Behzadi, S. Laurent, M. L. Forrest, P. Stroeve & M. Mahmoudi, "Toxicity of nanomaterials", *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 6, pp. 2323-2343, 2012.
- [17] V. S. Kumbhar, A. D. Jagadale, N. M. Shinde & C.D. Lokhande, "Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nano-flakes for supercapacitor application", *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 39-43, 2012.
- [18] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone & D. K. Sharma, "Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 26, pp. 8054-8059, 1985.
- [19] س.ع. حسینی مرادی، م. امیرزاده و ن. قبادی، "ساخت الکترودهای ابرخازنی نیکل منگنز اکسید (NiMnO<sub>3</sub>) نانوصفحه‌ای با استفاده از روش سنتر هیدروترومال"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۷، شماره ۲، پیاپی ۶۵، صفحه ۲۵-۳۳، ۱۴۰۲.
- [20] Y. Sun, X. Du, J. Zhang, N. Huang, L. Yang & X. Sun "Microwave-assisted preparation and improvement mechanism of carbon nanotube@NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanocomposite for high performance asymmetric supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 473, p. 228609, 2020.
- [21] M. Jing, Ch. Wang, H. Hou, Zh. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, X. Jia, Y. Zhang & X. Ji, "Ultrafine nickel oxide quantum dots embedded with few-layer exfoliated graphene for an asymmetric supercapacitor: Enhanced capacitances by alternating voltage", *Journal of Power Sources*, vol. 298, pp. 241-248, 2015.
- [22] A. Laforgue, P. Simon, J. F. Fauvarque, J. F. Sarrau & P. Lailier, "Hybrid supercapacitors based on activated carbons and conducting polymers", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 10, p. A1130, 2001.
- applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 25, pp. 9822-9831, 2016.
- [5] M. Isacfranklin, R. Yuvakkumar, G. Ravi, M. Pannipara, A. G. Al-Sehemi & D. Velauthapillai, CuCoO<sub>2</sub> electrodes for supercapacitor applications. *Materials Letters*, vol. 296, p. 129930, 2021.
- [6] M. Jayachandran, S. K. Babu, T. Maiyalagan & N. Rajadurai, "Activated carbon derived from bamboo-leaf with effect of various aqueous electrolytes as electrode material for supercapacitor applications", *Materials letters*, vol. 301, p. 130335, 2021.
- [7] D. P. Dubal & P. Gomez-Romero, "Metal oxides in supercapacitors", 2017, Elsevier.
- [8] A. Muzaffar, M. Basheer Ahamed, K. Deshmukh & J. Thirumalai, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, pp. 123-145, 2019.
- [9] Y. Y. Huang & L. Y. Lin, "Synthesis of ternary metal oxides for battery-supercapacitor hybrid devices: influences of metal species on redox reaction and electrical conductivity", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 6, pp. 2979-2990, 2018.
- [10] M. AmirZade, "Synthesis of Mn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hollow microsphere as a high performance electrode material for supercapacitors," *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*, vol. 11, no. 4, pp. 35-45, 2023.
- [11] G. K. Veerasubramani, A. Chandrasekhar, M. S. P. Sudhakaran & Y. S. Muk, "Liquid electrolyte mediated flexible pouch-type hybrid supercapacitor based on binderless core-shell nanostructures assembled with honeycomb-like porous carbon", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 22, pp. 11100-11113, 2017.
- [12] G. Nagaraju, S. Ch. Sekhar, G. S. R. Raju, L. K. Bharat & J. S. Yu, "Designed construction of yolk-shell structured trimanganese tetraoxide nanospheres via polar solvent-assisted etching and biomass-derived activated porous carbon materials for high-performance asymmetric supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 30, pp. 15808-15821, 2017.
- [13] Wang, F., Sh. Xiao, Y. Hou, Ch. Hu, L. Liua & Y. Wu, "Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors", *Rsc Advances*, vol. 3, no. 32, pp. 13059-13084, 2013.

## ۶- پی نوشت

- [1] Electrical double layer capacitors (EDLCs)  
 [2] Pseudocapacitors  
 [3] Redox  
 [4] Carbon Black  
 [5] Drop Casting  
 [6] Coulombic Efficiency  
 [7] Open Circuit Potential  
 [8] Charge Transfer Resistance

[23] X. Zhang, B. Shao, A. Guo & Z. Gao, "Improved electrochemical performance of  $\text{CoO}_x\text{-NiO/Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  MXene nanocomposites by atomic layer deposition towards high capacitance supercapacitors", Journal of Alloys and Compounds, vol. 862, p. 158546, 2021.

[24] W. Ren, D. Guo, M. Zhuo, B. Guan, D. Zhang & Q. Li, "NiMoO<sub>4</sub>@Co(OH)<sub>2</sub> core/shell structure nanowire arrays supported on Ni foam for high-performance supercapacitors", RSC Advances, vol. 5, no. 28, pp. 21881-21887, 2015.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هجدهم - شماره سوم - پاییز ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۷۰)، صص. ۴۹-۵۷

فصلنامه علمی پژوهشی

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتز کامپوزیت‌های جدید پلی آنیلین و پوست پرتقال و امکان‌سنجی کاربرد آن در حذف سرب از محیط آبی

ایمان فریرزاده<sup>۱</sup>، مجید ریاحی سامانی<sup>۲\*</sup>

۱ و ۲- گروه مهندسی عمران، واحد خمینی‌شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، خمینی‌شهر، اصفهان، ایران.  
 \*riahysamani@iaukhsh.ac.ir

مقاله پژوهشی

چکیده

اطلاعات مقاله

در این پژوهش، هدف سنتز کامپوزیت‌های مختلف پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال‌های آبی و غیرآبی در حضور پلی اتیلن گلیکول و بررسی عملکرد آن در جذب سرب از آب بوده است. آزمایش‌ها جذب سرب با استفاده از این کامپوزیت‌ها به صورت ناپوسته با استفاده از محلول‌های آزمایشگاهی حاوی سرب انجام گرفته است. نتایج این تحقیق نشان داد کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال درصد حذف سرب بسیار بالاتری نسبت به پوست پرتقال به تنهایی دارد. بهترین کامپوزیت سنتز شده در حلال آب و اتانول و در حضور ۲ g/L پلی اتیلن گلیکول با ۸۲/۱۲ درصد حذف به دست آمد. در کلیه کامپوزیت‌های سنتز شده، حضور پلی اتیلن گلیکول در مرحله سنتز بسیار مؤثر واقع شده و توانسته راندمان حذف را بیشتر کند. نتایج حاصل از آنالیز سائز حرارت و آنالیز سطح ویژه BET نشان داد سطح ویژه در کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال سنتز شده در حلال آب و اتانول در حضور ۲ گرم بر لیتر پلی اتیلن گلیکول با ۷/۰۲۶ مترمربع بر گرم بیشتر از همه کامپوزیت‌ها است و عکس‌های SEM تهیه شده حاکی از پوشش بهتر و یکنواخت‌تر پلی آنیلین بر پوست پرتقال در این کامپوزیت بود. برای کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال سنتز شده در حلال آب و اتانول و در حضور ۲ g/L pH بهینه برابر ۶، زمان تماس بهینه ۳۰ دقیقه به دست آمد و فرآیند جذب از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ پیروی کرد. حداکثر مقدار جذب برای این جاذب ۲۵/۵۱ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۲۶

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۱۰

کلید واژگان:

کامپوزیت

پلی آنیلین

پوست پرتقال

جذب سطحی

سرب.

### Synthesis of New Composites of Polyaniline and Orange Peel and Feasibility of its Application in Removing Lead from Water Environment

Iman Farirzadeh<sup>1</sup>, Majid Riahi Samani<sup>2\*</sup>

1, 2- Department of Civil Engineering, Khomeinishahr Branch, Islamic Azad University, Khomeinishahr, Isfahan, Iran.

\* riahysamani@iaukhsh.ac.ir

## Article Information

Original Research Paper

Doi:

## Keywords:

Lead

Composite

Polyaniline

Orange Peel

Adsorption.

## Abstract

The aim of this study was to synthesis different polyaniline and orange peel composites in aqueous and non-aqueous solvents in the presence of polyethylene glycol and investigating of its performance in adsorption of lead. Adsorption experiments were carried out using this composite in batch mode. The results showed that the polyaniline and orange peel composite had a higher lead removal rate than the orange peel alone. The best composite synthesized in water and ethanol solvents in the presence of 2 g / L of polyethylene glycol with 82.12% removal efficiency. In all the synthesized composites, the presence of polyethylene glycol was very effective at the synthesis stage and was able to increase the removal efficiency. The results of BET analysis showed that the specific surface area in the polyaniline and the orange peel composite synthesized in water and ethanol in the presence of 2 g / L polyethylene glycol with 7.026 m<sup>2</sup> / g was above all. The SEM images showed better and more uniform polyaniline coating on the orange peel in this composite. For polyaniline and orange peel composite synthesized in water and ethanol solvent in the presence of 2 g / L polyethylene glycol, optimum pH was occurred at pH 6, the optimum contact time was occurred at 30 min and the adsorption process was followed by Langmuir and Freundlich isotherms. The maximum adsorption value for this adsorbent was 25.51 mg / g.

## ۱- مقدمه

مواد مورد استفاده در عکاسی، صنایع سرامیک و شیشه، ساخت مواد منفجره همچنین ساخت لوله وارد پساب می گردد [۴]. حد مجاز سرب در آب آشامیدنی بر اساس گزارش نمایندگی حفاظت از محیط زیست آمریکا ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است، بنابراین مقدار غلظت های کم سرب در آب بسیار سمی و خطرناک است [۵]. در حال حاضر روش های مختلفی به منظور جداسازی فلزات سنگین از جمله سرب از محیط های آبی استفاده می شود که از این روش ها می توان به ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و جذب سطحی اشاره کرد [۶]. هر کدام از این روش ها محاسن و معایب خاص خود را دارد. روش ترسیب شیمیایی باعث تولید لجن زیاد شده و امکان بازیافت فلزات سنگین از جمله سرب را ناممکن می کند. همچنین مدیریت و دفع لجن ایجاد شده بسیار مشکل است. یکی از روش هایی که امروزه خیلی مورد توجه قرار گرفته روش جذب سطحی است [۷-۹]. در این روش اولاً تولید لجن وجود ندارد و مصرف برق بسیار کم می باشد و در ثانی امکان بازیافت و استفاده مجدد از سرب وجود دارد. امروزه

آلودگی منابع آبی در اثر ورود فلزات سنگین و سمی ناشی از فرآیندهای صنعتی و اهمیت تصفیه این آلودگی ها، امروزه یک امر محیط زیستی و جهانی است [۱] آب بهترین حلال شیمیایی است، بسیاری از گازها و مواد معدنی به آسانی در آن حل می شوند [۲]. محدودیت منابع آب، کمبود بارندگی، خطر بحران آب در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب از یک سو و افزایش آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده ها از سوی دیگر، یافتن راه حل های زیست محیطی را در جهت حذف این مواد از منابع آب ضروری می کند. فلزات سنگین یکی از آلاینده های مهم منابع آب محسوب می شوند که به علت ورود پساب های صنعتی به اکوسیستم های آبی می توانند خطرهای جدی برای سلامت موجودات زنده در پی داشته باشند [۳]. سرب به عنوان یکی از خطرناک ترین فلزات سنگین شناخته شده است که در طی فعالیت های معدن کاری، ساخت باتری های اسیدی، آبکاری فلزات، صنعت چاپ، صنایع نساجی،

واکنش‌های جذب سطحی بهینه شده است و بهترین عملکرد تعیین شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

کلیه مواد آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. آنیلین قبل از استفاده دو مرتبه تقطیر و پس از بی‌رنگ شدن مورد استفاده قرار گرفت. جهت انجام آزمایش‌ها از دستگاه pH متر مدل P-M-T-Model 2002، دستگاه جذب اتمی Perkin Elmer، میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مدل LEO 440i و دستگاه آنالیز سائز حفرات و آنالیز سطح ویژه BET مدل JW-BK132F استفاده شد.

### ۲-۲- آزمایش‌های جداسازی سرب

ابتدا کامپوزیت‌ها و مواد جذب سنتز شده و آماده گردیدند. سپس محلول استاندارد ۲۵ میلی‌گرم در لیتر از سرب با pH=۶ ساخته شد. در آزمایش‌های منقطع مقدار ۰/۲ گرم از هر کدام از جاذب‌ها به محلول‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری از فلز سرب اضافه شدند و به مدت ۳۰ دقیقه درون شیکر قرار داده شدند. در نهایت از کاغذ صافی عبور داده شدند و غلظت باقی مانده فلز در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی مدل Perkin Elmer 3030 قرائت شدند. نهایتاً درصد حذف سرب برای تمام مراحل به ترتیب با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد. در این رابطه  $C_0$  و  $C_t$  غلظت اولیه سرب در محلول و غلظت ثانویه سرب بعد از انجام آزمایش و R راندمان حذف برحسب درصد می‌باشند.

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

### ۲-۳- تهیه کامپوزیت پلی آنیلین پوست پرتقال

ابتدا ۱/۶ گرم یدات پتاسیم در ۱۰۰cc اسید سولفوریک یک مولار از حلال‌های مختلف با استفاده از شیکر مغناطیسی حل

دانشمندان دنبال یافتن کامپوزیت‌های جدید با مواد طبیعی می‌باشند [۱۲-۱۰]. یکی از جاذب‌هایی که به‌تازگی مورد توجه قرار گرفته پلی آنیلین و کامپوزیت‌های آن است [۱۳-۱۴]، پلی آنیلین یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا است که به دلیل هدایت الکتریکی بالا، پایداری، ارزانی و ساده بودن روش سنتز، توجه زیادی را در زمینه‌های مختلف صنعتی به خود جلب کرده است [۱۵]. کاربردهای زیادی برای این ماده وجود دارد که می‌توان به برخی از کاربردهای الکتروشیمیایی از قبیل باتری‌ها [۱۶]، حسگرها [۱۷]، مانع خوردگی [۱۸] و نیز جاذب [۱۹] اشاره کرد. بسیاری از محققان در سال‌های اخیر همچنان تحقیق روی کاربرد فرایند جذب و عوامل مؤثر بر آن برای حذف آلاینده‌های آلی و فلزی از محیط‌های آبی را ادامه دادند. مطالعات زیادی در سراسر جهان در این زمینه انجام شده است. در پژوهشی به تحقیق بر روی حذف منگنز از محلول‌های آبی با استفاده از نانو کامپوزیت‌های پلی آنیلین پوشش داده شده بر روی خاک اره پرداختند [۲۰]، در پژوهش‌های دیگر به حذف فلزات سنگین با استفاده از کامپوزیت پلی آنیلین / سیلیکاژل [۱۹]، کامپوزیت پلی آنیلین / خاک اره / پلی اتیلن گلیکول [۲۱]، کامپوزیت پلی آنیلین و پلی وینیل الکل [۲۲]، کیتوزان پیوند خورده با پلی آنیلین [۱۵]، کامپوزیت پلی آنیلین و فروسیانید [۱۴]، کامپوزیت پلی آنیلین پوشیده شده بر خاکستر پوسته برنج [۲۳]، پلی آنیلین پوشیده شده بر روی خاک اره [۲۴] پرداخته شده است. نتایج تحقیقات قبل نشان داده است می‌توان با تغییر شرایط سنتز، انواع پلی آنیلین و کامپوزیت‌های آن با خواص کاملاً متفاوت سنتز نمود [۲۲]. در این پژوهش هدف سنتز کامپوزیت‌های مختلف پلی آنیلین و پوست پرتقال در شرایط مختلف و بررسی عملکرد آنها در جذب سرب می‌باشد. لذا ابتدا در شرایط مختلف کامپوزیت‌های مختلف پلی آنیلین و پوست پرتقال سنتز شده و بهترین کامپوزیت که بیشترین درصد حذف را داشت تعیین گردید. سپس برای بهترین کامپوزیت سنتز شده، شرایط

ذرات ریزتری ایجاد می‌کند [۲۲]. نوع حلال هم بر شکل و مورفولوژی و خواص کامپوزیت حاصل تأثیر گذشته و راندمان حذف سرب بالا رفته است.

مکانیزم حذف سرب به وسیله کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال به دلیل پوشش دهی پلی آنیلین بر روی سطح پوست پرتقال می‌باشد. در ساختار پلی آنیلین سایت‌های فراوان نیتروژن (NH-) وجود دارد. این نیتروژن به دلیل داشتن الکترون در اوربیتال  $S^2P^3$  می‌تواند با بار مثبت سرب پیوندهای ضعیف برقرار کرده و آن‌ها را جذب کند. به علاوه پوست پرتقال نیز مانند سایر محصولات کشاورزی، ظرفیت بالقوه‌ای برای جذب فلزات مختلف دارد [۲۲]. در شکل (۱) و (۲) عکس‌های SEM گرفته شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 440i از کامپوزیت‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این دو شکل پیداست در کامپوزیت سنتز شده در حلال آب و اتانول در حضور پلی اتیلن گلیکول پوشش دهی پلی آنیلین یکنواخت‌تر و بیشتر بوده و راندمان حذف سرب بیشتر شده است. نتایج حاصل از آنالیز سائز حفرات و آنالیز سطح ویژه  $BET^2$  برای دو کامپوزیت سنتز شده در شرایط مختلف در جدول ۲ نشان داده شد. نتایج نشان می‌دهد که در کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال سنتز شده در حلال آب و اتانول در حضور ۲ گرم بر لیتر پلی اتیلن گلیکول سطح جانبی بیشتر شده است و در نتیجه راندمان حذف بیشتر شده است. در تحقیقات دیگر برای کامپوزیت پوست شترمرغ و پلی آنیلین سطح مخصوص  $22/76$  مترمربع بر گرم [۲۹]، برای کامپوزیت لاشه زنبور و پلی آنیلین سطح مخصوص  $11/9$  مترمربع بر گرم [۳۰] و برای کامپوزیت پوست انار و پلی پیروول سطح مخصوص  $7/17$  مترمربع بر گرم و بیان شد [۳۱].

شد تا محلول یکنواخت و همگنی به دست آید، سپس  $0/2$  گرم پلی اتیلن گلیکول به محلول افزوده شد و حدود ۱۵ الی ۲۰ دقیقه هم زده شد تا کاملاً حل شود. در ظرفی جداگانه ۱۰۰ مونومر آنیلین خالص با پودر پوست پرتقال مخلوط و به ظرف اول اضافه شد و حدود ۵ ساعت توسط شیکر در دمای محیط هم زده شد. پس از ۵ ساعت واکنش، پلیمر تشکیل شده، توسط کاغذ صافی از محلول جدا شد و برای از بین بردن الیگومرها و ناخالصی‌های موجود در پلیمر، پلیمر حاصل با آب مقطر و استون چندین بار شسته شد و در آون با دمای  $50^\circ C$  به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید. همچنین به کمک هاون چینی به صورت پودر در آمد و جهت آزمایش‌های جداسازی مصرف شد [۲۲].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- جداسازی سرب با استفاده از کامپوزیت‌های

##### مختلف پلی آنیلین

در جدول (۱) نتایج حاصل از بررسی کارایی کامپوزیت‌های پلی آنیلین با پودر پوست پرتقال نشان داده شده است. طبق نتایج این جدول، کلیه کامپوزیت پلی آنیلین و پودر پوست پرتقال عملکرد بسیار بهتری در حذف سرب از پوست پرتقال به تنهایی دارد. در میان کامپوزیت‌های سنتز شده، کامپوزیت سنتز شده در حلال آب و اتیل الکل در حضور پلی اتیلن گلیکول ( $2 g/L$ ) پلی بهترین عملکرد را با  $82/12$  درصد حذف سرب دارد. در میان کامپوزیت‌های سنتز شده، کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال سنتز شده در حلال آب با  $57/24$  درصد حذف کمترین راندمان را در جداسازی سرب داشت. در کلیه کامپوزیت‌های سنتز شده، حضور پلی اتیلن گلیکول در مرحله سنتز بسیار مؤثر واقع شده و توانسته راندمان حذف را بیشتر کند. پلی اتیلن گلیکول یک ماده پایدارساز است و در حین فرآیند پلیمریزاسیون به پلی آنیلین می‌چسبد و

جدول (۱): جداسازی سرب با استفاده از پوست پرتقال و کامپوزیت‌های آن با پلی آنیلین ( $pH=6$ ، زمان تماس ۳۰ دقیقه، مقدار جاذب  $2 g/L$ ).

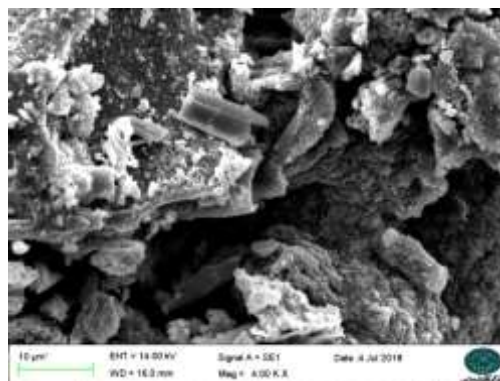
شرایط جداسازی سرب (II)

شرایط جاذب

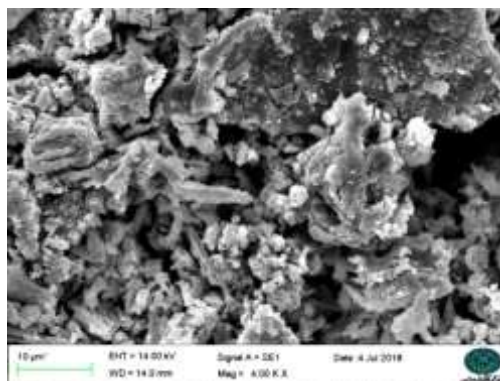
شماره آزمایش	نام کامپوزیت	پلی اتیلن گلیکول حلال	غلظت اولیه اضافه شده (g/L)	غلظت نهایی سرب (ppm)	درصد حذف سرب (II) (%)
۱	پودر پوست پرتقال و پلی آنیلین	آب	-	۲۵	۵۷,۲۴
۲	پلی آنیلین و پوست پرتقال	آب + اتانول	-	۲۵	۸۱/۱۶
۳	پلی آنیلین و پوست پرتقال	آب + متانول	-	۲۵	۶۴/۳۷
۴	پلی آنیلین و پوست پرتقال و حضور پلی اتیلن گلیکول (۲ g/L)	آب	۲	۲۵	۷۷/۶۸
۵	پلی آنیلین و پودر پوست پرتقال و حضور پلی اتیلن گلیکول (۲ g/L)	آب + اتانول	۲	۲۵	۸۲/۱۲
۶	پلی آنیلین و پودر پوست پرتقال و حضور پلی اتیلن گلیکول (۲ g/L)	آب + متانول	۲	۲۵	۷۷/۳۶
۷	پودر پوست پرتقال	-	-	۲۵	۱۵/۵۶

جدول (۲): نتایج حاصل از آنالیز BET برای کامپوزیت پلی آنیلین و پودر پوست پرتقال در شرایط مختلف.

مساحت سطح ویژه (مترمربع بر گرم جاذب)	نوع جاذب
۵/۱۲۳	کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال سنتز شده در حلال آب
۷/۰۲۶	کامپوزیت پلی آنیلین و پودر پوست پرتقال در حلال آب و اتانول و حضور پلی اتیلن گلیکول (۲ g/L)



شکل (۱): کامپوزیت پوست پرتقال و پلی آنیلین در حلال آب با بزرگنمایی ۴۰۰۰ برابر.



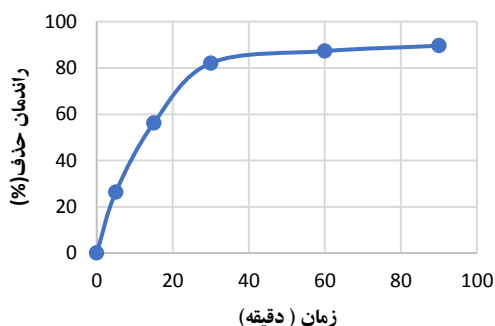
شکل (۲): کامپوزیت پوست پرتقال و پلی آنیلین در حلال آب و اتانول در حضور پلی اتیلن گلیکول (۲ g/L) با بزرگنمایی ۴۰۰۰ برابر.

### ۲-۳- تأثیر pH محلول سرب بر راندمان جداسازی توسط کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب / اتانول در حضور ۲ g/L

نتایج حاصل از تأثیر pH محلول سرب بر راندمان جداسازی توسط جاذب منتخب در شکل ۳ ارائه شده است. به منظور جلوگیری از ترسیب سرب از pHهای قلیایی پرهیز شد. در رابطه با pH، حداکثر جذب سرب (II) در pH=۶ به میزان (۸۲%/۱۲) و کمترین درصد جذب سرب (II) در pH=۱ به میزان (۱۰%/۱۱) اتفاق افتاد. دلیل کاهش راندمان جذب با کاهش pH این است که با کاهش pH ذرات پلی آنیلین پروتونه شده و دارای بار مثبت می‌شوند و جاذب کاتیون‌های



گذشت زمان اشغال خواهند شد و به همین علت با افزایش زمان تماس، جذب افزایش می‌یابد.



شکل (۴): اثر زمان تماس بر جذب سرب (II) به وسیله کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب/ اتانول در حضور ۲g/L (۶ pH=، غلظت اولیه سرب ۲۵ mg/L و مقدار جاذب ۲ g/L).

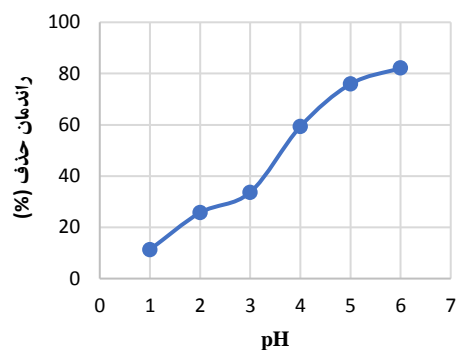
#### ۴-۳- تأثیر غلظت اولیه سرب (II) توسط کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب/ اتانول در حضور ۲g/L

در جدول ۳ نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه سرب (II) توسط کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب/ اتانول در حضور ۲g/L نشان داده شده است. نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه از ۱ ppm به ۲۵ ppm درصد حذف سرب از ۵۲٪ به ۸۲/۱۲٪ رسید. با افزایش غلظت اولیه فلز سرب از ۱ ppm به ۲۵ ppm درصد حذف سرب از ۵۲٪ به ۸۲/۱۲٪ رسید که می‌توان گفت با افزایش غلظت اولیه سرب در پساب، مقدار جذب افزایش یافت. دلیل این امر این است که با افزایش غلظت محلول، تراکم یون‌ها در محلول بیش‌تر می‌شود و در نتیجه، با نزدیکی یون‌ها به سطح ذرات جذب افزایش می‌یابد.

#### ۵-۳- تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب فلز سرب (II) توسط کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب/ اتانول

نتایج حاصل از تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب فلز سرب (II) توسط جاذب منتخب در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار ماده جاذب راندمان حذف

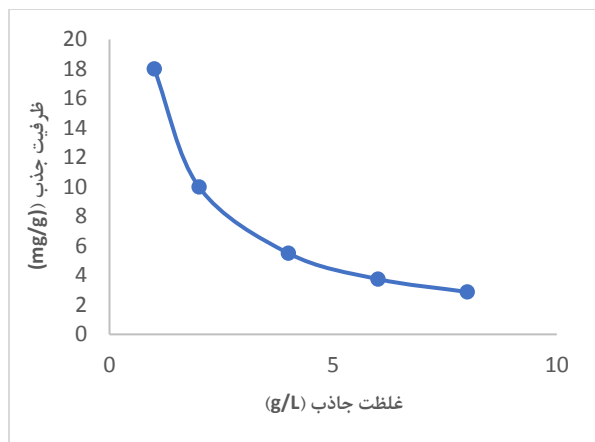
با بار مثبت سرب را دفع کرده و مقدار جذب کم می‌شود. در مطالعه‌ای که توسط اکاتی بر روی استفاده از پوست پرتقال اصلاح شده به عنوان جاذب جهت حذف سنگین سرب و مس از محلول آبی انجام شد، به این نتیجه رسیدند که حداکثر و حداقل میزان جذب به ترتیب در pHهای ۶ و ۲ به دست آمد [۲۵]. در مطالعه دیگری که رثوف و همکاران [۲۶] بر روی بررسی رفتار سینتیکی جذب یون سرب از محلول‌های آبی با استفاده از برگ درخت کنار زغالی شده انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در pH برابر ۶ بیشترین بازدهی جذب به دست آمد.



شکل (۳): اثر pH بر جذب سرب با استفاده از پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب/ اتانول در حضور ۲g/L (زمان اختلاط ۳۰ دقیقه، مقدار غلظت اولیه سرب ۲۵ mg/L و مقدار جاذب ۲ g/L).

#### ۳-۳- اثر زمان تماس بر حذف سرب (II) توسط کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب/ اتانول در حضور ۲g/L

در شکل ۴ نتایج اثر زمان تماس ماده جاذب با محلول‌های حاوی فلز سرب (II) در pH= ۶ نشان داده شد. غلظت فلز ۲۵ mg/L و مقدار جاذب نیز ۲ گرم در لیتر بود. در رابطه با زمان تماس، بیشترین میزان حذف سرب به میزان ۸۸/۴۴٪ در زمان ۹۰ دقیقه بود که این می‌تواند به این دلیل باشد که می‌دهد که با افزایش زمان تماس میزان حذف سیر صعودی دارد چراکه مکان‌های فعال زیاد و خالی در سطح جاذب، با



شکل (۵): تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب سرب توسط جاذب منتخب (pH=۶، زمان اختلاط ۳۰ دقیقه).

بیشتر شد. علت این امر افزایش مکان‌های در دسترس برای جذب فلزات است که با افزایش مقدار جاذب صورت گرفته است. در مطالعه‌ای که در [۲۷]، بر روی حذف فلزات سنگین از محیط آبی توسط جذب سطحی با استفاده از پوست موز اصلاح شده انجام شد، به این نتیجه رسیدند که با افزایش دز جاذب میزان جذب یون فلزی در واحد جرم جاذب کاهش یافت ولی راندمان جذب افزایش داشته است. این پدیده به این صورت قابل توجیه است که بعضی از جایگاه‌های جذب اشباع نشده باقی می‌مانند.

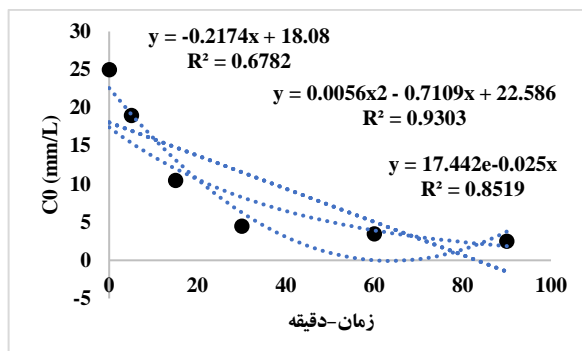
جدول (۳): تأثیر غلظت اولیه سرب بر راندمان جداسازی توسط جاذب منتخب.

شماره آزمایش	نام کامپوزیت	زمان تماس (دقیقه)	pH	مقدار جاذب (g/L)	غلظت		درصد حذف سرب (II)
					اولیه سرب (ppm)	نهایی سرب (ppm)	
۱	کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب و اتانول در حضور پلی اتیلن گلیکول (۲ g/L)	۳۰	۶	۲	۱	۰/۳۸	۵۲
۲	کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب و اتانول در حضور پلی اتیلن گلیکول (۲ g/L)	۳۰	۶	۲	۵	۱/۱۴	۷۷/۲
۳	کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب و اتانول در حضور پلی اتیلن گلیکول (۲ g/L)	۳۰	۶	۲	۲۵	۴/۴۷	۸۲/۱۲

سرب (II) نشان داده شده است. برای فلز سرب به علت نزدیک بودن دو  $R^2$  به هم با هر دو مدل برازش داشت مدل لانگمویر برای جذب تک لایه‌ای بر روی سطح ماده جاذب دارای مکان‌های جذب محدود و یکسان معتبر است. مشخصه ضروری این ایزوترم توسط ثابت  $R_L$  که به پارامتر تعادلی معروف می‌باشد، تعریف می‌گردد. مقادیر  $R_L$  محاسبه شده برای جذب سرب مقدار  $۰/۰۱$  محاسبه شد که این عدد بین صفر تا یک می‌باشد و نشان‌دهنده جذب مطلوب برای تفسیر جذب فلز توسط جاذب است. در مدل لانگمویر بیشینه ظرفیت جذب برای فلز سرب (b) مقدار  $۲۵/۵۱$  میلی گرم سرب بر گرم

### ۳-۶- هم دماهای جذب سرب (Pb) توسط کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب/ اتانول در حضور ۲g/L

به منظور برازش مدل‌های جذبی بر روی هم‌دماهای جذب باید به این نکته اشاره کرد که این هم‌دماها در اصل جذب سطحی مواد حل شونده بر روی مواد جامد را در دمای ثابت بر اساس واحدهای کمی توصیف می‌نمایند. هم‌دماهای جذب سطحی نشان‌دهنده مقدار جذب به‌عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب‌شونده می‌باشند [۲۸]. در شکل‌های ۶ و ۷ برازش نتایج به‌دست آمده با مدل‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ برای

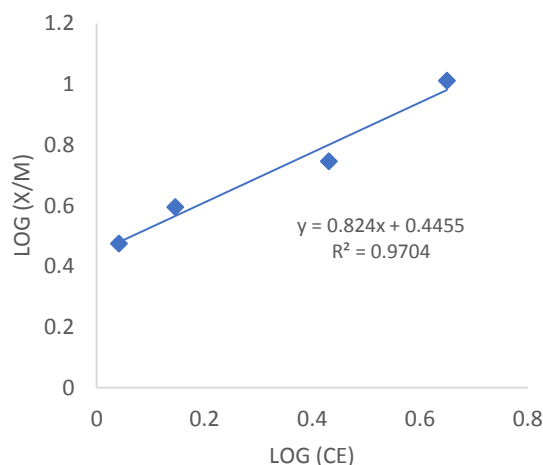


شکل (۸): بررسی سینتیک واکنش جذب سرب.

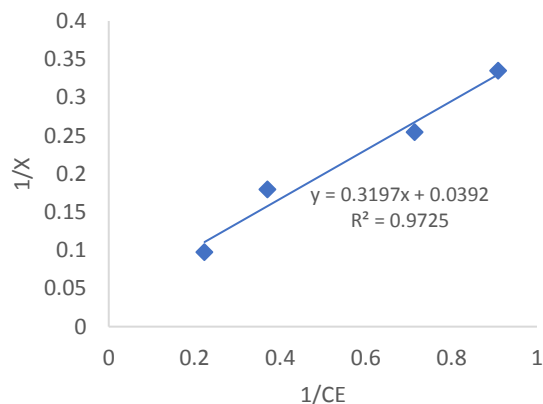
### ۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به بررسی عملکرد کامپوزیت‌های مختلف پلی آنیلین و پوست پرتقال در جذب سرب پرداخته شده است. طبق نتایج این تحقیق در میان کامپوزیت‌های سنتز شده، کامپوزیت سنتز شده در حلال آب و اتیل الکل در حضور ۲ g/L پلی اتیلن گلیکول بهترین عملکرد را با ۸۲٫۱۲ درصد حذف سرب دارد. مکانیزم حذف سرب به وسیله کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال به دلیل پوشش دهی پلی آنیلین بر روی سطح پوست پرتقال بیان شد. در ساختار پلی آنیلین سایت‌های فراوان نیتروژن (-NH) وجود دارد. این نیتروژن به دلیل داشتن الکترون در اوربیتال  $S^2P^3$  می‌تواند با بار مثبت سرب پیوندهای ضعیف برقرار کرده و آن‌ها را جذب کند عکس‌های SEM گرفته شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت‌های سنتز شده نشان داد در کامپوزیت سنتز شده در حلال آب و اتانول در حضور پلی اتیلن گلیکول پوشش دهی پلی آنیلین یکنواخت‌تر و بیشتر بوده و راندمان حذف سرب بیشتر شده است. برای این کامپوزیت pH بهینه حذف سرب برابر ۶، زمان تماس بهینه ۳۰ دقیقه به دست آمد و فرآیند جذب از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ پیروی کرد. حداکثر مقدار جذب برای این جاذب ۲۵/۵۱ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

جاذب تعیین شد. ضریب n مدل فروندلیچ که معیار شدت جذب است، برای جذب سرب توسط جاذب مقدار ۱/۲۱ تعیین گردید.



شکل (۶): بررسی ایزوترم فروندلیچ برای جاذب منتخب



شکل (۷): بررسی ایزوترم لانگمویر برای جاذب منتخب

### ۷-۴- بررسی سینتیک واکنش توسط کامپوزیت پلی آنیلین و پوست پرتقال در حلال آب/ اتانول در حضور ۲g/L

به منظور بررسی سینتیک واکنش، درجه واکنش تعیین شد. بر اساس شکل شماره ۸ واکنش بیشترین برآزش را با واکنش درجه دوم با  $R^2$  برابر ۰/۹۳ داشته و نوع واکنش با واکنش‌های درجه دوم بهترین همخوانی را دارد.

## ۶- مراجع

- [۱۰] س. غ. هاشمی پور زواره، ف. تدین و ر. کرمی اسبو، "تهیه نانو کامپوزیت مغناطیسی چند جزئی اصلاح شده با پوست پرتقال و بررسی کارایی آن در جذب ویتامین B5 از محلول‌های آبی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۶، شماره ۲، صفحه ۳۷-۲۷، ۱۴۰۱.
- [۱۱] ح. قمی، آ. سپیانی و م. میرحاج، "ساخت و بررسی خواص داربست (کیتوسان/ پلی‌وینیل‌پیرولیدون) حاوی کثیرا به روش خشکاندن انجمادی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۴، شماره ۱، صفحه ۲۷-۴۳، ۱۳۹۹.
- [۱۲] ف. حیدری، ر. بازرگان لاری و م. ا. بحرالعلوم، "ساخت و بررسی خواص نانو کامپوزیت طبیعی و زیست سازگار کایتوسن/مگنتیت"، دوره ۹، شماره ۳، صفحه ۲۴۷-۲۵۶، ۱۳۹۴.
- [13] M. Riahi Samani, S. M. Borghei, A. Olad & M. J. Chaichi, "Removal of chromium from aqueous solution using polyaniline-poly ethylene glycol composite", Journal of hazardous materials, , vol 184, no. 1, pp. 248-254, 2010.
- [14] R. Karthik & S. Meenakshi, "Removal of hexavalent chromium ions from aqueous solution using chitosan /polypyrrole composite", Desalination and Water Treatment, vol 56, no. 6, pp. 1587-1600, 2015.
- [15] M. S. Ansari, R. Kumar, S. A. Ansari, S. P. Ansari, M. A. Barakat, A. Alshahrie & M. H. Cho, "Anion selective pTSA doped polyaniline@graphene oxid-multiwalled carbon nanotube composite for Cr(VI) and Congo red adsorption", Journal of colloid and interface Science, vol. 496, pp. 407-415, 2017.
- [16] J. Ren, X. Huang, N. Wang, K. Lu, X. Zhang, W. Li & D. Liu, "Preparation of polyaniline-coated polyacrylonitrile fiber mats and their application to Cr(VI) removal", Synthetic Metals, vol 1, pp. 255-266, 2016.
- [17] E. Nazarzadeh Zare, A. Motahari & M. Silanpaa, "Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review", Environmental Research, pp. 173-195, 2018.
- [18] T. Najim & A. Salim, "Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr(VI) and phosphate ions removal from aqueous solution", Arabian Journal of Chemistry, vol. 10, pp. 3459-3467, 2017.
- [۱] ا. تقوایی پور، "آنالیز آب"، جلد اول، انتشارات دانشگاه اراک، صفحه ۱۳۹۴، ۵.
- [۲] ف. دهقانی، ر. راهنمایی، م. ج. ملکوتی و س. سعادت، "بررسی وضعیت نسبت کلسیم به منیزیم در برخی از آب‌های آبیاری کشور"، پژوهش آب در کشاورزی، دوره ۲۹، شماره ۱، صفحه ۱۲۹-۱۱۷، ۱۳۹۱.
- [۳] ا. فدایی، ع. پورخجای، غ. نبی بیدهندی، م. ج. امیری، ا. جمشیدی و ه. الهی، "حذف کروم ۶ ظرفیتی از محلول‌های آبی به وسیله‌ی کربن هسته‌ی سنجد و عناب و مقایسه‌ی آن با کربن فعال گرانولی"، محیط‌شناسی، دوره ۳۹، شماره ۳، صفحه ۲۲-۱۳، ۱۳۹۲.
- [4] W. Chiayu, H. Mouri, Sh. Sh. Chen & D. Zh. Zhang, "Removal of trace amount mercury from wastewater by forward osmosis", Journal of Water Process Engineering, vol. 14, pp. 108-116, 2012.
- [5] F. Banat, S. Al-Asheh & L. AlMakhadmeh, "Kinetics and Equilibrium Study of Cadmium Ion Sorption onto Date Pits - An Agricultural Waste", Adsorption Science & Technology, vol. 21, pp. 245-260, 2003.
- [6] V. A. Papaevangelou, G. D. Gikas & V. A. Tsihrintzis, "Chromium removal from wastewater using HSF and VF pilot-scale constructed wetlands: Overall performance, and fate and distribution of this element within the wetland environment", Chemospher, vol. 168, pp. 716-730, 2017.
- [7] E. Cheraghi, E. Ameri & A. Moheb, "Continuous biosorption of Cd (II) ions from aqueous solutions by sesame waste: thermodynamics and fixed-bed column studies", Desalination and water treatment, vol. 57, pp. 6936-6949, 2016.
- [8] Z. Azizi Haghghat & E. Ameri, "Synthesis and characterization of magnetic wheat straw for lead adsorption", Desalination and water treatment, vol. 57, pp. 9813-9823, 2016.
- [9] E. Cheraghi, E. Ameri & A. Moheb, "Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies", International Journal of Environmental Science and Technology, vol. 12, pp. 2579-2592, 2015.

- [27] م. مهراسبی و ز. فرهنگد کیا، "حذف فلزات سنگین از محیط آبی توسط جذب سطحی بر روی پوست موز اصلاح شده"، مجله سلامت و محیط، شماره ۱، صفحه ۵۶-۶۷، ۱۳۸۷.
- [28] ن. جعفرزاده حقیقی فرد، ن. منگلی زاده، ا. تکدستان و م. ا. دیناری، "جذب فلز روی ( $Zn^{2+}$ ) از محلول‌های آبی به وسیله کتین استخراجی از پوسته خرچنگ کاراپاس"، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، شماره ۱۶، صفحه ۴۶۱-۴۷۲، ۱۳۹۳.
- [29] S. A. Hosseini, M. R. Samani & D. Toghraie, "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using ostrich feathers amended by polyaniline", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15, pp. 488-499, 2021.
- [30] S. A. Hosseini, M. R. Samani & D. Toghraie, "Investigating the hexavalent chromium removal from aqueous solution applying bee carcasses and corpses modified with Polyaniline", *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, pp. 119-129, 2021.
- [31] S. A. Hosseini, M. R. Samani & D. Toghraie, "Removal of hexavalent chromium from aqueous media using pomegranate peels modified by polymeric coatings: effects of various composite synthesis parameters", *Synthetic Metals*, vol. 265, pp. 116-126, 2020.
- [19] R. Karthik & S. Meenakshi, "Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite", *Journal of Water Engineering*, vol. 1, pp. 37-45, 2014.
- [20] M. Hallaji Qomi, H. Eisazadeh, M. Hosseini & H. Azizi Namaghi, "Manganese removal from aqueous media using polyaniline nanocomposite coated on wood sawdust", *Synthetic Metals*, vol. 194, pp. 153-159, 2014.
- [21] M. Riahisamani & D. Toghraie, "Removal of hexavalent chromium from water using polyaniline/wood sawdust/polyethylen glycol composite: an experimental study", *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 17, pp. 53-62, 2019.
- [22] M. Riahi Samani, S. M. Borghei, A. Olad & M. J. Chaich, "Influence of polyaniline synthesis conditions on its capability for removal and recovery of chromium from aqueous solution", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCE)*, vol. 30, no. 3, pp. 97-100, 2011.
- [23] M. Gorbani & M. Soleimani, "Application of polyaniline nanocomposite coated on rice husk ash for removal of Hg(II) from aqueous media", *Synthetic Metals*, vol. 161, pp. 1430-1433, 2011.
- [24] M. S. Mansour, M. E. Ossman & H. A. Farag, "Removal of Cd(II) ion from water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust", *Desalination*, vol. 272, pp. 301-305, 2011.
- [25] ن. اکاتی، "استفاده از پوست پرتقال اصلاح شده به عنوان جاذب جهت حذف فلزات سنگین سرب و مس از محلول آبی"، فصلنامه علمی محیط زیست، شماره ۴۴، صفحه ۵۰-۵۶، ۱۳۹۲.

## ۷- پی نوشت

- [1] Scanning Electron Microscope (SEM)  
[2] Brunauer-Emmett-Teller (BET)

- [26] ف. رئوف، ح. اسماعیلی و م. کوثری فرد، "بررسی رفتار سینتیکی جذب یون سرب از محلول‌های آبی با استفاده از برگ درخت کنار زغالی شده"، مجله محیط زیست طبیعی، دوره ۶۹، شماره ۴، صفحه ۱۰۶۱-۱۰۷۵، ۱۳۹۵.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هجدهم - شماره سوم - پاییز ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۷۰)، صص. ۸۰-۵۹

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی چقرمگی ضربه و خواص مکانیکی فلزجوش فولاد ساده کربنی جوشکاری شده به روش SMAW با الکترودهای پوشش سلولزی و روتیلی

## مقاله پژوهشی

نوید شجاعی<sup>۱</sup>، حامد ثابت<sup>۲\*</sup>، بنفشه کاربخش راوری<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی (جوشکاری)، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران.

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران.

۳- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران.

h-sabet@kiau.ac.ir \*

## چکیده

## اطلاعات مقاله

در تحقیق حاضر اتصال فولاد ST37 با الکترودهای E6010 و E6013 به روش SMAW انجام شد. پس از تهیه نمونه، بررسی ریزساختار توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی انجام شد و جهت بررسی خواص مکانیکی، آزمون‌های ضربه، کشش، خمش و میکروسختی انجام گردید. نتایج نشان داد، که با کاهش زمان و افزایش سرعت سرد شدن، ریزساختار فریت ویدمن آشتان و فریت ظریف در منطقه فلزجوش نمونه E6013 به ریزساختار فریت سوزنی و فریت ریز هم محور (با متوسط اندازه دانه کمتر) در منطقه فلزجوش نمونه E6010 تبدیل شده است. همچنین، نمونه E6010 دارای قطر میانگین و کسر حجمی آخال کمتر (۲/۳٪) نسبت به نمونه E6013 (۳/۶٪) می‌باشد. علاوه بر این، انرژی ضربه نمونه E6010 پس از فرآیند جوشکاری در دمای محیط برابر ۸۷ و در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد برابر ۲۵/۵ ژول است، در صورتی که نمونه E6013 به ترتیب برابر ۶۱ و ۱۷/۵ ژول می‌باشد. همچنین، انرژی ضربه نمونه E6010 پس از گذشت ۵۶۲ روز از فرآیند جوشکاری در دمای محیط برابر ۸۳ و در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد برابر ۱۸/۵ ژول است، در صورتی که نمونه E6013 به ترتیب برابر ۵۱ و ۸ ژول می‌باشد. نتایج آزمون کشش نشان داد، نمونه E6010 و E6013 دارای استحکام تسلیم و استحکام کشش نهایی تقریباً یکسانی در منطقه فلزجوش می‌باشند. نتایج آزمون خمش نشان داد، دو نمونه جوشکاری شده به دلیل یکسان بودن استحکام تسلیم ناشی از نوع ساختار و اندازه دانه‌های تشکیل شده، دارای انعطاف پذیری و نرمی یکسانی می‌باشند. نتایج آزمون میکروسختی نشان داد، میانگین سختی دو نمونه تفاوتی با یکدیگر ندارند و این مقدار در مقطع فلزجوش نمونه‌های E6010 و E6013 به طور میانگین، به ترتیب برابر ۱۴۸ و ۱۵۰ HV می‌باشد.

دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۲۸

پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۰۵

## کلید واژگان:

فولاد ساده کربنی

جوشکاری قوس الکتریکی

با الکتروود دستی

ریزساختار

فلزجوش

چقرمگی ضربه.

### Investigation of Impact Toughness and Mechanical Properties of the Plain Carbon Steel Weld Metal Fabricated By SMAW with Cellulose and Rutile Coated Electrodes

Navid Shojaei<sup>1</sup>, Hamed Sabet<sup>2\*</sup>, Banafsheh Karbakhsh Ravari<sup>3</sup>

1- MSc student of Materials Engineering, Department of Materials Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

2- Associate prof. of Materials Engineering, Department of Materials Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

3- Assistant prof. of Materials Engineering, Department of Materials Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

\* h-sabet@kiau.ac.ir

## Article Information

Original Research Paper

Doi:

## Keywords:

Lead

## Abstract

In the current research, ST37 Steel was Joined with E6010 and E6013 Electrodes by SMAW. After samples preparation, the evolution of Microstructure was carried out by OM and SEM in addition the Impact, Tensile, Bending and Microhardness tests were performed. The results shows that by decreasing time and increasing Cooling Rate, the Microstructure of Weld Metal that Welded with E6013 Electrode from Widmannstatten and Fine Ferrite has changed to Acicular and Fine Coaxial ferrite with lower average Grain size of Weld Metal using E6010 Electrode. Also, Welded sample with E6010 Electrode shows smaller mean diameter and volume fraction of Inclusions (2.3%) compared to Weld Metal using E6013 Electrode (3.6%). Additionally, Impact Energy of specimen E6010 After the Welding process was changed from 87 to 25.5J with changing Temperature from 25 to -30°C meanwhile, Impact Energy of sample that welded with E6013

Composite	was changed from 61 to 17.5J. Also, Impact Energy of specimen E6010 After 562 days of the Welding process was changed from 83 to 18.5J with changing Temperature from 25 to -30°C meanwhile, Impact Energy of sample that Welded with E6013 was changed from 51 to 8J. The results of Tensile test shows that both samples that Welded with E6010 and E6013 Electrodes have same Yield Strength and Ultimate Tensile Strength in Weld Zone. The result of Bending test shows that both samples have equal Ductility and Flexibility. The results of Microhardness test shows that the average of Hardness for both samples is same and the quantity of Hardness are 148 and 150 HV for Welded sample with E6010 and E6013 Electrodes, respectively.
Polyaniline	
Orange Peel	
Adsorption.	

## ۱- مقدمه

می‌کنند. این عناصر شامل مواد معدنی نظیر اکسید تیتانیوم (روتیل)، اکسید آهن، کربنات‌های مختلف، مواد اکسیژن زدا، سیلیکات‌ها، پودر آهن و در برخی موارد عناصر آلیاژی هستند [۱۰]. دو الکتروود پر کاربرد در صنعت را می‌توان، الکترودهای E6010 و E6013 نام برد. روپوش الکترودهای (سلولزی) از جنس اکسید تیتانیوم (روتیل) و مقداری سلولز است. از این الکترودها در جوشکاری خطوط لوله انتقال نفت و گاز و سایر سیالات استفاده می‌شوند. حجم سرباره آن‌ها کم بوده و به راحتی از روی کار کنده می‌شوند. به دلیل وجود هیدروژن در ترکیبات روکش (سلولز)، حرارت بالایی ایجاد شده و عمق نفوذ جوش افزایش می‌یابد. جوش حاصل از این نوع الکترودها دارای خواص مکانیکی خوبی بوده است و دانه بندی فلز جوش که از این نوع الکتروود حاصل می‌شود، بسیار ظریف و تقریباً عاری از اکسیژن است [۱۱]. روپوش الکترودهای E6013 (روتیلی-پتاسیم دار) عمدتاً از ماده تشکیل دهنده اکسید تیتانیوم (روتیل) می‌باشد که باعث آرام‌تر شدن قوس می‌گردد. جوشکاری با این نوع الکتروود در هر حالتی و با هر جریانی امکان پذیر است و ظاهر جوش مناسبی حاصل می‌شود. به همین دلیل بیشترین کاربرد را در بین انواع الکترودها دارد [۱۲]. تاثیر انرژی جوشکاری (حرارت ورودی) و نرخ سرد شدن بر ریزساختار فلز جوش و اندازه دانه‌های فلز جوش تاثیر بسزایی در خواص ضربه پذیری، انعطاف پذیری و استحکام کششی دارد [۴]. نرخ سرد شدن در جوشکاری به عوامل مختلفی از قبیل میزان حرارت ورودی، خواص فیزیکی و ضخامت فلز پایه بستگی دارد. از نقطه نظر متالورژیکی و تغییرات ساختاری موثر (بر خواص مکانیکی و ضربه پذیری جوش فولادهای ساده کربنی و کم آلیاژ)، در فاصله نزول درجه حرارت از ۸۰۰ به ۵۰۰ درجه سانتیگراد از اهمیت خاصی

فولادهای ساده کربنی یکی از پرکاربردترین مواد فلزی هستند و کربن، اصلترین عنصر آلیاژی سازنده آنها است. قطعاتی که از این فلزات توسط فرآیند جوشکاری تولید می‌شوند در بسیاری از صنایع نظیر نفت و پتروشیمی، صنعت حمل و نقل زمینی، صنایع شیمیایی و صنعت ساختمان بکار می‌روند [۱-۲]. معمولاً می‌توان از تمامی فرآیندهای جوشکاری بخصوص روش‌های جوشکاری به کمک انرژی الکتریکی (جوشکاری ذوبی) برای اتصال این نوع فولادها استفاده نمود [۳]. اصولاً در فولادهای ساده کربنی با افزایش درصد کربن خواصی از قبیل چقرمگی ضربه و قابلیت جوش پذیری کاهش و در مقابل سختی و استحکام کششی افزایش می‌یابد [۴]. خواص مکانیکی فلز جوش فولادهای ساده کربنی به ریزساختار میکروسکوپی فلز جوش بستگی دارد. شدت تمرکز حرارت و سرعت سرد شدن در روش‌های مختلف جوشکاری فولادهای ساده کربنی متفاوت است و بر ریزساختار میکروسکوپی فلز جوش تاثیر گذار می‌باشد [۵-۶]. جوشکاری قوس الکتریکی با الکتروود دستی (SMAW)، یکی از پرکاربردترین روش جوشکاری بوده و الکتروود آن از نوع مصرفی (ذوب شونده) و پوشش دار می‌باشد. با تغییر نوع الکتروود، جریان (مستقیم یا متناوب) و بسته به مهارت جوشکار، این فرآیند برای انواع فولادها و در تمام موقعیت‌ها قابل استفاده می‌باشد [۷-۸]. در اکثر روش‌ها، بخصوص روش الکتروود دستی، کیفیت متالورژیکی جوش نیز متأثر از حرارت ورودی جوشکاری، ترکیب شیمیایی فلز جوش، عناصر آلیاژی و قابلیت جوش پذیری می‌باشد [۹-۳]. الکترودهایی که در جوشکاری فولادهای ساده کربنی به کار برده می‌شوند، دارای عناصر مختلفی در پوشش خود می‌باشند که نقش مهمی را ایفا

فلز جوش در فولاد کم آلیاژ دارد. آنها گزارش دادند که با افزایش شدت جریان جوشکاری (و در نتیجه افزایش حرارت ورودی) مقاومت در برابر چقرمگی ضربه فلز جوش کاهش می‌یابد. طلائی و همکاران<sup>[۱۸]</sup> اثر جریان جوشکاری، ولتاژ قوس، سرعت جوشکاری و قطر الکتروود را بر روی خواص مکانیکی ورق‌های فولاد ساده کربنی کم کربن جوشکاری شده به روش قوس الکتریکی با الکتروود دستی با الکتروود کم هیدروژن E7018 را بررسی نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد، افزایش ولتاژ و جریان جوشکاری منجر به افزایش حرارت ورودی و در نتیجه سختی و استحکام کششی فلز جوش افزایش و چقرمگی ضربه فلز جوش کاهش می‌یابد. شی و همکاران<sup>[۱۹]</sup> مستقیماً تأثیر حرارت ورودی بر چقرمگی ضربه را در مناطق مجاور جوش فولاد ساده کربنی کم کربن بررسی نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد، افزایش حرارت ورودی منجر به افزایش اندازه دانه‌های آستنیت ناحیه متأثر از حرارت درشت دانه شده و در نتیجه کاهش چقرمگی ضربه در این منطقه می‌شود. بدود و همکارش<sup>[۲۰]</sup> اثر پارامترهای جوشکاری بر روی خواص مکانیکی فولاد کم کربن (ضخامت ۱۰ میلیمتر) جوشکاری شده به روش جوشکاری اکسی استیلن و جوشکاری قوس الکتریکی با الکتروود دستی با الکتروود E6013 را بررسی نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد، با افزایش حرارت ورودی، چقرمگی ضربه افزایش و در مقابل، استحکام کششی و سختی کاهش یافت. پرادانا و همکاران<sup>[۲۱]</sup> توزیع سختی و انرژی ضربه فولاد ST37 جوشکاری شده توسط الکتروود E7016 با جریان‌های مختلف به روش جوشکاری قوس الکتریکی با الکتروود دستی را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، با افزایش حرارت ورودی، چقرمگی ضربه کاهش و در مقابل، سختی به واسطه غنی سازی کربن، افزایش یافت. به دلیل گزارشات ارائه شده در صنعت، مبنی بر انرژی ضربه بهتر الکتروود روتیلی E6013 نسبت به الکتروود سلولزی E6010 در دمای محیط (بر خلاف نتایج گزارش شده توسط سازندگان الکتروود [۱۶])، این تحقیق انجام گردید تا بررسی علمی بر

برخوردار بوده و معمولاً تنها نرخ (سرعت یا زمان) سردشدن در این فاصله در نظر گرفته شده و به اختصار  $\Delta t_{8/5}$  نشان داده می‌شود [۱۰]. با افزایش مدت زمان سردشدن (کاهش نرخ سردشدن) ساختار فلز جوش از فریت ویدمن اشتاتن و فریت مرز دانه‌ای به فریت سوزنی تبدیل می‌شود [۱۴-۱۳]. با توجه به اهمیت ساختار میکروسکوپی، بالاترین میزان چقرمگی ضربه فقط در ریزساختار نامنظم فریت سوزنی بدست می‌آید [۱۳]. بعضی از عناصر آلیاژی بر روی خواص مکانیکی فلز جوش تأثیرگذار می‌باشند و منجر به ایجاد ترکیبات غیرفلزی (اکسیدی) در فلز جوش شده و خواص چقرمگی ضربه فلز جوش را کاهش می‌دهند. این عناصر شامل منگنز، سیلیسیم و آلومینیوم می‌باشند که در نقش عناصر اکسیژن زدا عمل می‌کنند [۹]. عناصر اصلی که بر روی کسر حجمی آخال موثر می‌باشند گوگرد و اکسیژن هستند. مکانیزم تأثیرگذاری عیوب جوش شامل حفره‌ها و آخال سرباره‌های جامانده از پاس‌های قبلی موجب تمرکز تنش و محل شروع ترک در نزدیکی این عیوب در حین آزمون ضربه می‌شوند که این امر خواص ضربه پذیری ماده را کاهش می‌دهد [۱۵]. آخال‌های موجود در منطقه فلز جوش، از یک جهت می‌توانند محل جوانه‌زنی فریت سوزنی باشند که این خاصیت، منجر به افزایش چقرمگی ضربه می‌شود. از جهتی دیگر، می‌توانند محل شروع شکست (نرم یا ترد) باشند که در این حالت برای خواص مکانیکی بخصوص چقرمگی ضربه مضر هستند [۱۳]. آخال‌های میکروسکوپی عمدتاً محل جوانه‌زنی فریت سوزنی می‌باشند و خواص چقرمگی ضربه را بهبود می‌بخشند [۱۵]. چقرمگی ضربه فلز جوش با الکتروود E6010 در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد بیشتر از ۲۷ ژول و در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد برابر ۸۰ ژول گزارش شده است، همچنین چقرمگی ضربه‌ای فلز جوش با الکتروود E6013 در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد برابر بیش از ۶۰ ژول گزارش شده است [۱۶]. کاسوما و همکاران<sup>[۱۷]</sup> اعلام نمودند که شدت جریان جوشکاری قوس الکتریکی با الکتروود دستی با الکتروود E6013، تأثیر قابل توجهی بر چقرمگی ضربه



قوس الکتریکی می‌باشد که برابر  $0/85 (k)$  است. همچنین با استفاده از معادله (۲)، زمان عبور از  $800$  تا  $500$  درجه سانتیگراد یا زمان سرد شدن  $\Delta t_{8/5}$  تعیین گردید [۲۵]:

$$\Delta t_{8/5} = \frac{Qw}{2\pi\lambda} \left[ \frac{1}{500 - T_0} - \frac{1}{800 - T_0} \right] \quad (2)$$

که در آن  $T_0$  درجه حرارت فلز پایه قبل از جوشکاری (دمای پیشگرم، دمای بین پاسی) بر حسب درجه سانتیگراد و  $\lambda$  ضریب انتقال حرارت (هدایت حرارتی) بر حسب cal / cmsc<sup>0</sup> است که برابر  $0/12$  می‌باشد. لازم به توضیح است که زمان عبور از  $800$  تا  $500$  درجه سانتیگراد ( $\Delta t_{8/5}$ ) و سرعت سرد شدن، با توجه به شرایط جوشکاری در جدول (۲) محاسبه شد و حل معادلات به کمک نرم افزار Excel با اعمال تبدیل واحدها صورت گرفت و بر روی دی‌گرام CCT فلز جوش فولاد ساده کربنی، نرخ سرد شدن مشخص گردید.

در ادامه نمونه‌هایی جهت بررسی ریزساختار توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی و انجام آزمون‌های کشش، خمش، میکروسختی و ضربه مطابق شکل (۲) تهیه شدند (اعداد مندرج بر حسب میلیمتر می‌باشد). پس از نمونه برداری از قطعه مطابق استاندارد ASTM E3-11 [۲۶] و آماده‌سازی نمونه‌ها به کمک فرآیند سنباده‌زنی و پولیش، ریزساختار نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM E883-11 [۲۷]، توسط میکروسکوپ نوری مدل Meiji بعد از حکاکی به مدت ۵ ثانیه با محلول نایتال ۴٪ در نواحی مشخص شده مطابق شکل (۳) مورد مطالعه قرار گرفته شدند و متوسط اندازه دانه‌های تشکیل شده با استفاده از نرم افزار آماری Image J محاسبه گردیدند. برای بررسی دقیق‌تر سطح ناحیه اتصال و فازها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل AIS2300C Seron teach مجهز به سیستم آنالیز EDS تحت ولتاژ کاری 30KV استفاده شد. همچنین جهت بررسی توزیع عناصر آلیاژی از آنالیز نقشه عنصری (Map) استفاده شد. در نهایت، جهت بررسی دقیق‌تر سطح ناحیه اتصال و شکست نگاری نمونه‌ها بعد از آزمون ضربه از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

روی این موضوع و سایر خواص مکانیکی (کشش، خمش و سختی) فلز جوش حاصل از این الکترودها جهت بر طرف نمودن ابهامات و اختلاف نظرات به وجود آمده در صنعت با گزارشات ارائه شده انجام گیرد. همچنین، در این پژوهش مقدار انرژی ضربه در دمای  $-30$  درجه سانتیگراد برای دو نمونه و مقدار انرژی ضربه پس از گذشت ۵۶۲ روز از فرآیند جوشکاری در دو بازه دمایی محاسبه گردید تا اطلاعات دقیق‌تری نسبت به سایر تحقیقات به عمل آمده، کسب شود.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از ورق فولادی ST37 با ضخامت ۱۲ میلیمتر استفاده شد. جدول (۱) ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در این پژوهش را که به روش اسپکتروسکوپی نشر نوری (کوانتومتری) انجام شده است، ارائه می‌دهد. برای انجام تحقیق، نمونه‌هایی با ابعاد  $300 \times 100$  میلیمتر توسط وایرکات بریده و ناحیه اتصال ورق‌ها، مطابق استاندارد ST37 مابین ورق‌ها متصل شد. شرایط طرح اتصال در شکل (۱) ارائه شده است. جوشکاری مطابق با شرایط و پارامترهای ارائه شده در جدول (۲) انجام شد. پس از فرآیند جوشکاری صحت و سلامت جوش‌ها توسط آزمون رادیوگرافی طبق استاندارد ASME SECTION V Article 2&22 [۲۳]، ASTM E94/E94M-17 [۲۴] و شرایط مندرج در جدول (۳) مورد بررسی قرار گرفته شدند. همچنین جهت تخمین انرژی جوشکاری (حرارت ورودی) و تعیین زمان سرد شدن بعد از جوشکاری از معادلات (۱) و (۲) استفاده شد [۱۰]:

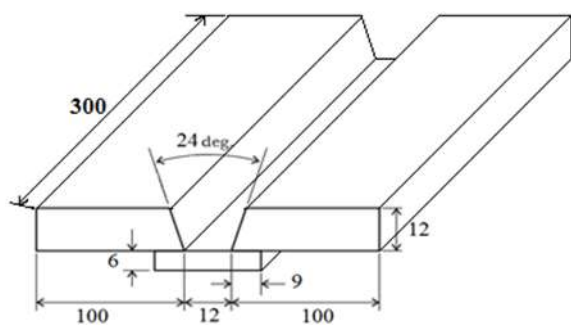
$$Q_w = K \cdot Q_a = K \cdot 60 \cdot V \cdot A / S \quad (\text{Joul} / \text{mm}) \quad (1)$$

که در آن  $Q_w$  انرژی جوشکاری یا حرارت ورودی بر حسب  $\text{J/mm}$ ،  $Q_a$  گرمای جوشکاری،  $V$  اختلاف پتانسیل بر حسب ولت ( $v$ )،  $A$  شدت جریان جوشکاری بر حسب آمپر ( $A$ )،  $S$  سرعت پیشروی جوشکاری بر حسب  $\text{mm/min}$  و  $K$  راندمان

فلز جوش (به صورت عرضی از مقطع جوش) برای هر دو نمونه جوشکاری شده انجام گرفته است، که به ترتیب برای هر بخش، تعداد ۱۶، ۱۴ و ۱۱ نقطه سختی سنجی شده است و متوسط نتایج آن گزارش شد. لازم به ذکر است، فاصله بین نقاط سختی سنجی شده ۵/۰ میلیمتر می باشد. همچنین، فاصله بین بخش فوقانی تا سطح جوش و بخش تحتانی تا ریشه جوش برابر ۲ میلیمتر و بخش میانی در مرکز مقطع جوش در فاصله ۵/۵ میلیمتر تا سطح جوش می باشد.

جدول (۱): درصد (وزنی) عناصر موجود در فلز پایه.

عناصر شیمیایی	%Fe	%C	%Si	%P	%S	%Mn
فلز پایه	۹۸/۷۴۰	۰/۰۷۰	۰/۰۲۰	۰/۰۰۷	۰/۰۱۰	۰/۵۲۰



شکل (۱): طرح اتصال و ابعاد طبق استاندارد AWS A5.1-2012.

شرایط و موقعیت نمونه برداری نمونه های آزمون خواص مکانیکی، به ترتیب در جدول (۴) و شکل (۲) نشان داده شده است.

آزمون های ضربه و کشش طبق استاندارد AWS B4.0 [۲۸] توسط دستگاه GOTECH با مدل های به ترتیب GT-7052-D30 (300 J) و AL-7000-LA30 (30tonne) انجام گرفت و نمونه آزمون خمش U طبق استاندارد AWS B4.0 [۲۸] توسط دستگاه خمش سه نقطه ای انجام شد و در نهایت نتایج هر آزمون به صورت میانگین گزارش شد. همچنین، خاصیت شیمیایی روکش الکترودها، با توجه به درجه قلیائی بودن آنها به کمک معادله (۳) تعیین شد که در جدول (۵) لحاظ شده است [۱۰].

(۳)

$$B = \frac{\text{ترکیبات خنثی} + \text{ترکیبات قلیائی}}{\text{ترکیبات اسیدی}}$$

$$= \frac{CaO + MgO + CaF_2 + K_2O + Na_2O + 1/2 (MnO + FeO)}{SiO_2 + 1/2 (Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)}$$

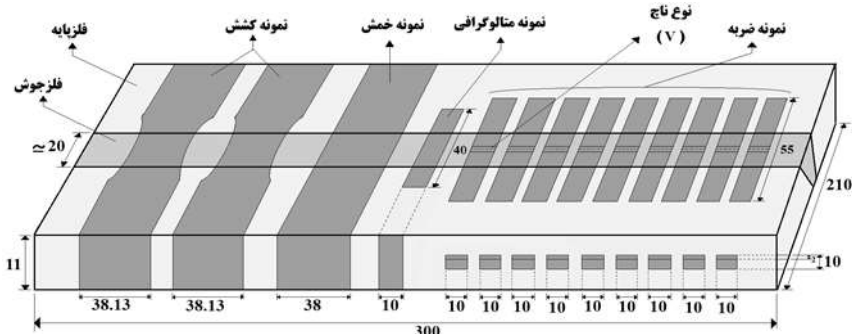
تعیین مقدار سختی ناحیه فلز جوش توسط آزمون میکروسختی تحت بار ۲۰۰ گرم به مدت ۱۰ ثانیه بر اساس استاندارد ASTM E-384-05a [۲۹] توسط دستگاه مدل HVS-1000 انجام گرفت. این آزمون در بخش های فوقانی، میانی و تحتانی مقطع

جدول (۲): شرایط و پارامترهای جوشکاری.

نوع الکتروود	کد الکتروود	شرکت سازنده الکتروود	قطر الکتروود (mm)	وضعیت جوشکاری	قطبیت دستگاه	تعداد پاس جوش (حالت پاس جوش)	دمای بین پاسی (°C)	جریان جوشکاری (A)	ولتاژ جوشکاری (V)	سرعت پیشروی (mm/min)	انرژی جوشکاری (حرارت ورودی) (KJ/mm)
E6010	1047P	شرکت صنعتی آما	۳/۲۵	تخت	DCEP	۱۱ (خطی)	۱۱۰ الی ۱۵۰	۱۰۴ الی ۱۱۲	۲۰	۱۰۰	۱/۰۶ - ۱/۱۴
E6013	2000	شرکت صنعتی آما	۳/۲۵	تخت	DCEN	۱۱ (خطی)	۱۱۰ الی ۱۵۰	۱۲۰ الی ۱۳۰	۲۰	۱۱۰	۱/۱۱ - ۱/۲۱

جدول (۳): شرایط آزمون رادیوگرافی نمونه های جوشکاری شده.

نوع فیلم	توان اشعه X (KW)	ولتاژ تصویر برداری (KV)	زمان تابش اشعه (برای هر قطعه)	فاصله منبع تابش تا فیلم (mm)	دانسیتته فیلم $kg/m^3$	ضخامت قطعه در محل جوش (mm)	سایز فیلم (cm)
FOMADOXR7-D7	۱۶۰	۱۶۰	۴ دقیقه و ۳۰ ثانیه	۷۰۰	۳/۵ - ۲/۵	۲۰	۱۰×۳۲



شکل (۲): شماتیک نمونه برداری آزمون‌های خواص مکانیکی به صورت عرضی از مقطع جوش.

جدول (۴): شرایط نمونه برداری آزمون‌های مکانیکی برای هر یک از نمونه‌های جوشکاری شده.

#### آزمون ضربه

استاندارد مرجع:

AWS B4.0 (2016) / ASTM E23-16b (2018)

نمونه	دمای آزمون (سانتیگراد)	تعداد آزمون پس از فرآیند جوشکاری	تعداد آزمون پس از گذشت ۵۶۲ روز
E6010	دمای محیط -۳۰	۳	۲
E6013	دمای محیط -۳۰	۳	۲

#### آزمون کشش

استاندارد مرجع:

AWS B4.0 (2016) / AWS D1.1/D1.1M (2020)

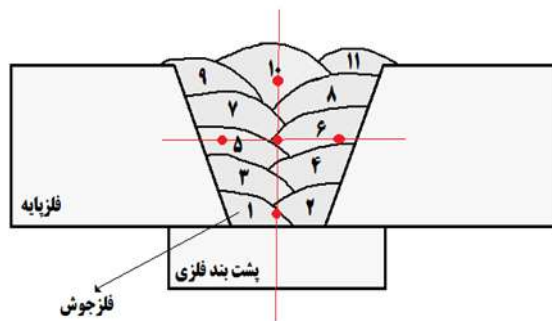
نمونه	سطح مقطع (mm <sup>2</sup> )	سرعت کشش (mm/min)	دمای آزمون (سانتیگراد)	تعداد نمونه
E6010	۴۱۶/۴۸	۱۰	دمای محیط	۲
E6013	۴۲۰/۰۹	۱۰	دمای محیط	۲

#### آزمون خمش

استاندارد مرجع:

AWS B4.0 (2016) / AWS D1.1/D1.1M (2020)

نمونه	دمای آزمون (سانتیگراد)	تعداد نمونه
E6010	دمای محیط	۱
E6013	دمای محیط	۱



شکل (۳): شماتیک از نقاط بررسی شده توسط میکروسکوپ نوری (پنج نقطه قرمز رنگ).

جدول (۵): خواص مکانیکی و ترکیب شیمیایی فلزجوش خالص در این پژوهش [۱۶].

ترکیب شیمیایی							نمونه
درجه قلیانی	کربن	اکسیژن	منگنز	سیلیسیم	گوگرد	فسفر	عنصر
۱/۲	۰/۱۲	۰/۰۴	۰/۵	۰/۱۵	<۰/۰۲	<۰/۰۲	درصد وزنی %
خواص مکانیکی							E6010
مقاومت به ضربه (J)							
استحکام کششی (n/mm <sup>2</sup> )	استحکام تسلیم (n/mm <sup>2</sup> )	ازدیاد طول A5 (%)	ISO - V				
			۲۰+ درجه سانتیگراد	۳۰- درجه سانتیگراد			
>۴۲۰	>۳۶۰	>۲۲	۸۰	>۲۷			
ترکیب شیمیایی							نمونه
درجه قلیانی	کربن	اکسیژن	منگنز	سیلیسیم	گوگرد	فسفر	عنصر
درصد وزنی %	۰/۵۵	۰/۰۸	۰/۵۰	۰/۴۰	<۰/۰۲	<۰/۰۲	درصد وزنی %
خواص مکانیکی							E6013
مقاومت به ضربه (J)							
استحکام کششی (n/mm <sup>2</sup> )	استحکام تسلیم (n/mm <sup>2</sup> )	ازدیاد طول A5 (%)	ISO - V				
			۲۰+ درجه سانتیگراد				
>۴۲۰	>۳۶۰	>۲۲	>۶۰				

### ۳- نتایج و بحث

شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، صحت و سلامت جوش ها مورد تایید می باشند.

تصاویر فیلم رادیوگرافی فلزجوش نمونه ها در شکل (۴) نشان داده شده است. نتایج آزمون رادیوگرافی در جدول (۶) ارائه



(الف)



(ب)

شکل (۴): تصاویر فیلم رادیوگرافی از فلز جوش نمونه‌های جوشکاری شده با الکتروود: (الف) نمونه E6010، (ب) نمونه E6013.

جدول (۶): نتایج آزمون رادیوگرافی نمونه‌های جوشکاری شده.

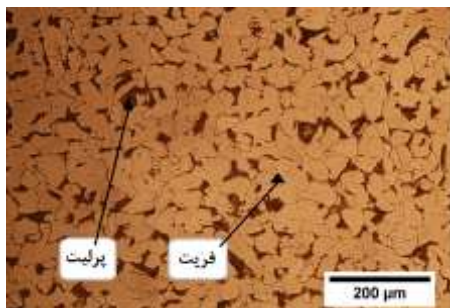
نوع عیب و محل / موقعیت نتیجه	اندازه عیوب و سطح شدت	تراکم	تکنیک	حساسیت (%)	FFD (cm)	Weld NO. (cm)	نمونه
تخلخل: ۱۶ مجاز	حداکثر قطر یا طول کمتر از ۱/۲ میلی‌متر	۴-۲	۲SWSI	۲-۱	۸۰	۰-۳۰	E6010
تخلخل: ۱۸-۱۹ مجاز	حداکثر قطر یا طول کمتر از ۰/۸ میلی‌متر	۴-۲	SWSI	۲-۱	۸۰	۰-۳۰	E6013

فلز جوش دو نمونه، نوع فاز و میزان فازهای تشکیل دهنده نیز تغییر می‌کنند. ساختار فریتی و پرلیتی این مناطق در دو نوع الکتروود مصرفی از لحاظ نوع فریت تشکیل دهنده (جزء ریزساختار) مشابه یکدیگر نبوده و عدم یکنواختی در ریزساختار در بخش‌های مختلف، قابل مشاهده می‌باشد، که این امر ناشی از تفاوت در حرارت ورودی جوشکاری (جدول (۲)) و جنس پوشش الکتروودها است [۱۰]. از تصاویر متالوگرافی ارائه شده در شکل‌های (۶) و (۷) می‌توان استنباط نمود که در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013، با کاهش زمان سرد شدن (افزایش سرعت سرد شدن)، ریزساختار از فریت ویدمن اشتاتن در پاس‌های رویه و فریت ظریف در

شکل (۵) ریزساختار فلز پایه (فولاد ST37) را نشان می‌دهد. ریزساختارهای فلز پایه شامل فریت و پرلیت می‌باشد که میانگین متوسط اندازه دانه در شش نقطه مختلف برابر ۴۲/۸۲ میکرومتر است. شکل (۶) و (۷) به ترتیب، تصویر ریزساختار منطقه فلز جوش در سه ناحیه فوقانی، میانی و تحتانی (پاس‌های مشخص شده مطابق شکل (۳)) به همراه نوع ریزساختار و متوسط اندازه دانه نمونه‌های جوشکاری شده با فلز پرکننده E6010 و E6013 را نشان می‌دهد. شایان ذکر است، نقاط کروی شکل تیره رنگ، آخال ناشی از عملیات جوشکاری می‌باشد. همانگونه که در تصویر میکروسکوپ نوری شکل (۶) و (۷) مشاهده می‌شود، با تغییر نوع فلز پرکننده در مناطق

اندازه دانه‌ها، می‌توان تفاوت در چقرمگی ضربه نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 را نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 انتظار داشت [۳۰].

با توجه به محاسبات زمان سرد شدن دو نمونه در محدوده دمایی ۸۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد  $\Delta t_{8/5}$  مطابق جدول (۷) و انطباق با دیاگرام CCT فلزجوش فولاد ساده کربنی (شکل (۸))، می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش سرعت سرد شدن (یا کاهش زمان سرد شدن) نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 به میزان جزئی نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 موجب افزایش کسر حجمی فازهای مناسب‌تر (از جمله فریت سوزنی) در منطقه فلزجوش شده است که موجب چقرمگی ضربه و استحکام مکانیکی مطلوب‌تری می‌شود [۳۱-۱۰].

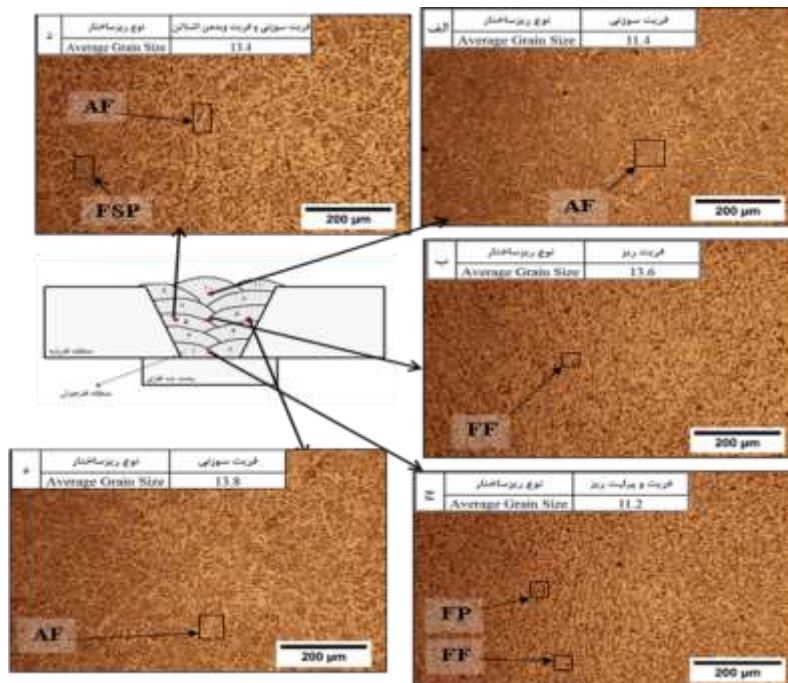


شکل (۵): تصویر میکروسکوپی فولاد ST37 با متوسط اندازه دانه ۴۳ میکرون (درصد فریت و پیرلیت به ترتیب برابر ۶۰ و ۴۰ می‌باشد).

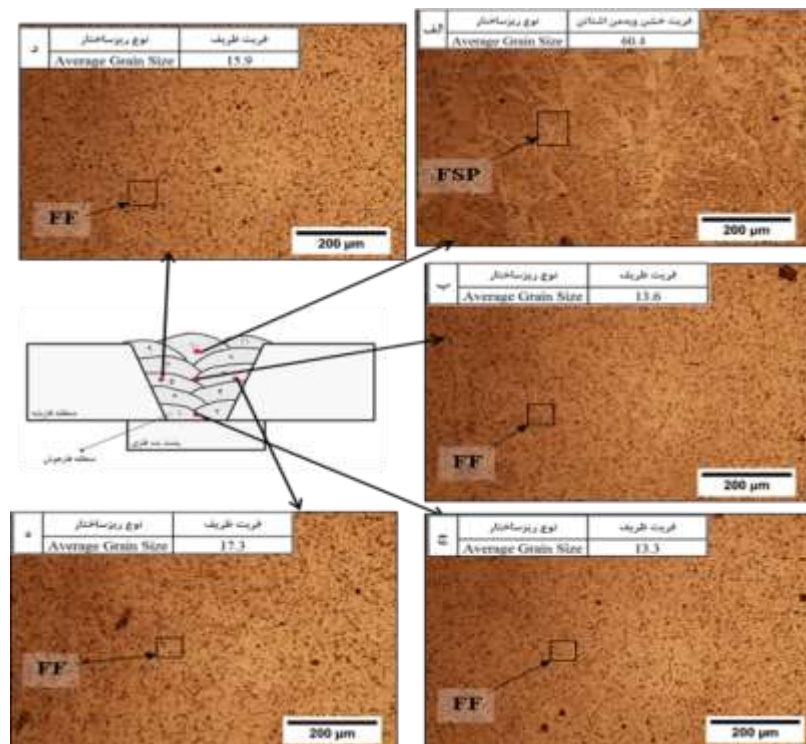
پاس‌های ریشه و میانی، به فریت سوزنی و فریت ریزهم محور در پاس‌های رویه و پاس‌های میانی و فریت/پیرلیت ریز در پاس ریشه در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 تبدیل شده است. همانطور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، ریزساختار میکروسکوپی در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 در پاس دهم (رویه)، فریت سوزنی با متوسط اندازه دانه ۱۱/۴ میکرومتر، در پاس پنجم ریزساختار فریت سوزنی و فریت ویدمن اشتاتن با متوسط اندازه دانه ۱۳/۴ میکرومتر، در پاس ششم ریزساختار فریت سوزنی با متوسط اندازه دانه ۱۳/۸ میکرومتر، در مرز بین پاس شش و پنج دارای ساختار فریت ریز با متوسط اندازه دانه ۱۳/۶ میکرومتر و در پاس ریشه دارای ساختار فریت و پیرلیت ریز با متوسط اندازه دانه ۱۱/۲ میکرومتر می‌باشد. در شکل (۷)، مشاهده می‌شود که ریزساختار میکروسکوپی در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 در پاس دهم (رویه)، فریت خشن ویدمن اشتاتن با متوسط اندازه دانه ۶۰/۴ میکرومتر، در پاس پنجم ریزساختار فریت ظریف با متوسط اندازه دانه ۱۵/۹ میکرومتر، در پاس ششم ریزساختار فریت ظریف با متوسط اندازه دانه ۱۷/۳ میکرومتر، در مرز بین پاس شش و پنج ریزساختار فریت ظریف با متوسط اندازه دانه ۱۳/۶ میکرومتر و در پاس ریشه ریزساختار فریت ظریف با متوسط اندازه دانه ۱۳/۳ میکرومتر تشکیل شده است. با توجه به شرایط حرارت ورودی یکسان و تشکیل ریزساختارها و







شکل (۶): تصاویر میکروسکوپی نوری از منطقه فلز جوش نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010. (AF: فريت سوزنی، FF: فريت ریز، FP: پرليت ریز، FSP: فريت ویدمن اشتاتن).



شکل (۷): تصاویر میکروسکوپی نوری از منطقه فلز جوش نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013. (FSP: فريت خشن ویدمن اشتاتن، FF: فريت طرفی).

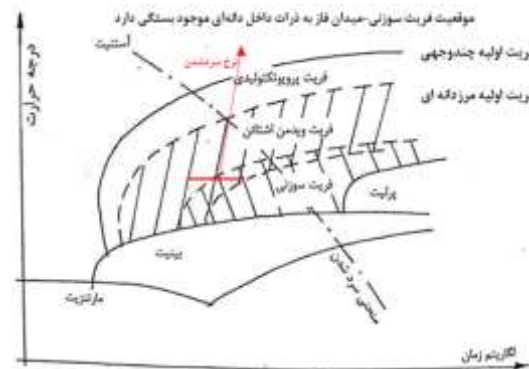
که این طبقه بندی طبق عرض آخال می باشد. کسر حجمی آخال ها در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 برابر ۲/۳ درصد و نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 برابر ۳/۶ درصد تعیین شد که در این صورت خواص چقرمگی ضربه بیشتری را در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 می توان پیش بینی نمود. همانطور که در شکل (۹) مشاهده می شود، توزیع آخال ها کاملاً اتفاقی بوده است و متوسط قطر آخال های تشکیل شده در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 کمتر می باشد که ناشی از مقدار اکسیژن کمتر در فلز جوش نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010، مطابق شکل (۱۰) و (۱۱) می باشد [۳۳]. غالباً هرچه شعاع میانگین آخال ها کوچکتر باشد، چقرمگی ضربه افزایش می یابد. در مقابل، هر چه اندازه ی آخال بزرگتر باشد، تمرکز تنش در فصل مشترک آن با زمینه بیشتر است و نتیجه جوانه زنی و رشد حفره تسهیل می شود [۱۵].

جدول (۷): زمان و سرعت سرد شدن محاسبه شده برای نمونه های جوشکاری شده.

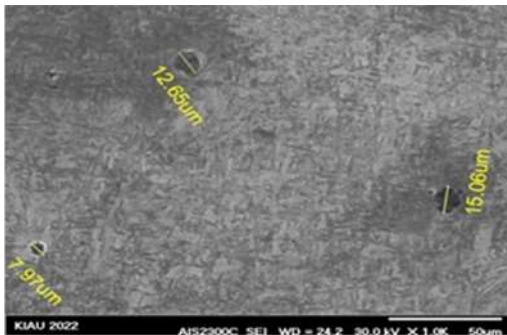
نمونه	زمان سرد شدن	
	( $t_{8/5}$ )	سرعت سرد شدن
	(s)	$\frac{C^0}{S}$
E6010	۱۴/۵ - ۱۴/۶	۲۰/۶۹ - ۲۰/۵۵
E6013	۱۵ - ۱۵/۲	۲۰ - ۱۹/۹۴

جدول (۸): نوع و کسر حجمی آخال در منطقه فلز جوش نمونه های جوشکاری شده.

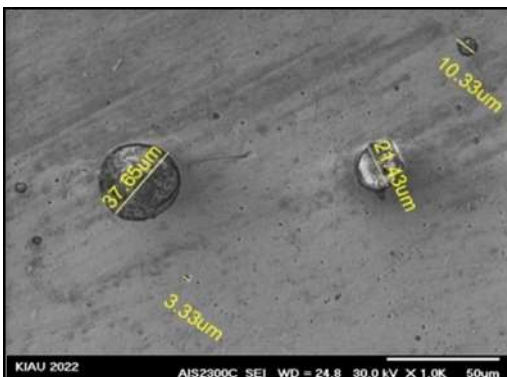
نمونه	نوع آخال	رده (کلاس)	میانگین کسر حجمی آخال (%)
E6010	اکسیدی گلبولار Type D	۱	۲/۳
E6013	اکسیدی گلبولار Type D	۱	۳/۶



شکل (۸): نمودار شماتیکی CCT برای فولاد ST37 [10].



(الف)



شکل (۹)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از منطقه فلز جوش و جدول (۸)، نوع آخال ها بر اساس استاندارد [32] ASTM E45-05 و میانگین کسر حجمی آخال نمونه های جوشکاری شده با الکتروود های E6010 و E6013 را نشان می دهد. با توجه به استاندارد نامبرده، می توان بیان کرد مورفولوژی آخال های تشکیل شده در دو نمونه جوشکاری شده از نوع اکسیدی گلبولار (کروی) Type D می باشد. همچنین بر اساس ضخامت یا قطر آخال با توجه به استاندارد نامبرده، این نوع آخال ها در کلاس ۱ (Heavy) قرار می گیرند،

می‌باشد. در نتیجه، با توجه به مقدار کسر حجمی و قطر میانگین آخال‌ها، پیش‌بینی می‌شود که چقرمگی ضربه نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 بیشتر باشد. مورفولوژی آخال‌ها در هر دو نمونه جوشکاری شده به شکل کروی و یا مدور بوده است و با وجود تفاوت در نوع جنس پوشش الکتروودها تغییری در مورفولوژی آن‌ها به وجود نیامده است و تغییر قانون‌مندی در مشخصه‌های ظاهری آخال‌ها دیده نمی‌شود. شکل (۱۲) و (۱۳) به ترتیب، تصاویر نقشه توزیع عناصر آلیاژی فلزجوش نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهند. همانطور که در شکل (۱۲) مشخص است توزیع عناصر آلیاژی در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 بصورت یکنواخت در زمینه و آخال‌ها بوده ولی در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 (شکل (۱۳)) تجمع و توزیع عناصر آلیاژی سیلیسیم، منگنز و تیتانیوم در اطراف آخال‌ها مشهودتر است.

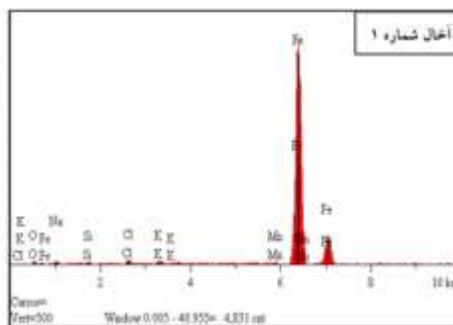
(ب)

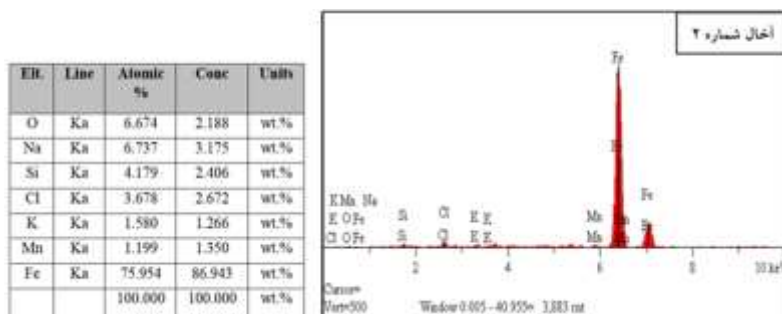
شکل (۹): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از منطقه فلزجوش و آخال‌های نمونه جوشکاری شده با فلز پرکننده: الف) E6010، ب) E6013

شکل (۱۰) و (۱۱) به ترتیب، تصاویر تجزیه و تحلیل عنصری آخال‌ها به کمک طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS) در نمونه‌های جوشکاری شده با فلز پرکننده E6010 و E6013 را نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌ها و نتایج آنالیز عنصری، اکسیدی بودن ماهیت این آخال‌ها تایید می‌شود. از آنجایی که آخال‌های تشکیل شده در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 مطابق شکل (۱۱)، دارای درصد بیشتری اکسیژن نسبت به آخال‌های موجود در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 می‌باشد (آخال‌های نمونه E6010 دارای ۳۷/۰-۲/۱۸ درصد وزنی اکسیژن و آخال‌های نمونه E6013 دارای ۳۵/۳۶-۹/۸۲ درصد وزنی اکسیژن می‌باشد)، لذا کسر حجمی آخال‌های اکسیدی در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 بیشتر از نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010

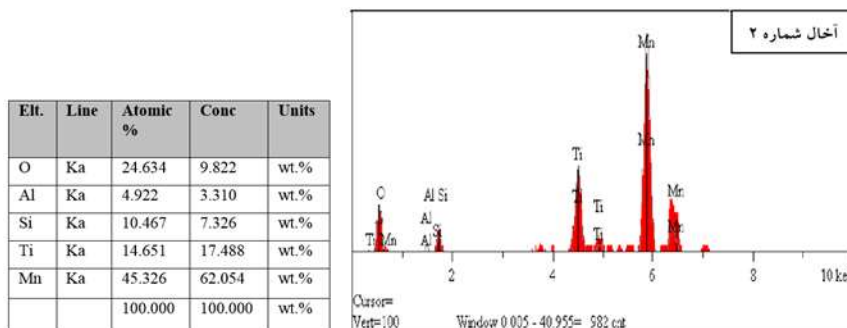
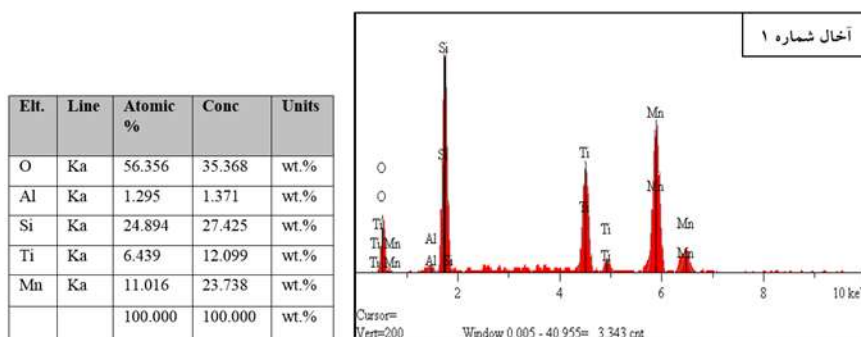


El.	Line	Atomic %	Conc.	Units
O	Ka	10.402	3.702	wt.%
Na	Ka	15.972	8.168	wt.%
Si	Ka	2.499	1.561	wt.%
Cl	Ka	2.477	1.953	wt.%
K	Ka	1.754	1.526	wt.%
Mn	Ka	0.657	0.803	wt.%
Fe	Ka	66.238	82.286	wt.%
		100.000	100.000	wt.%

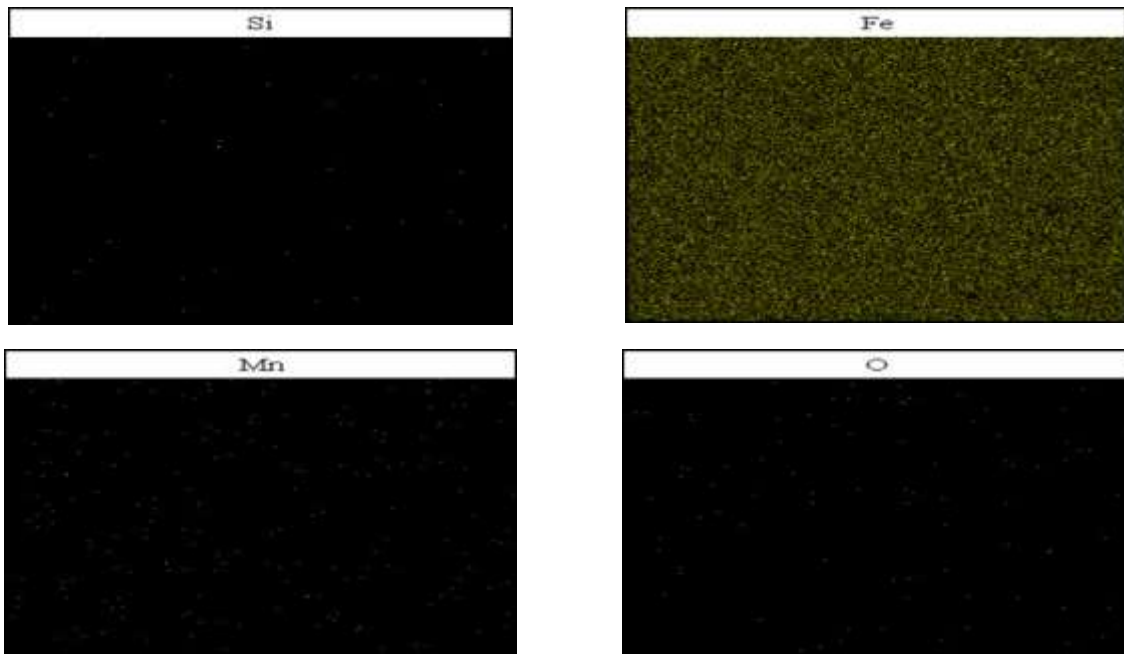




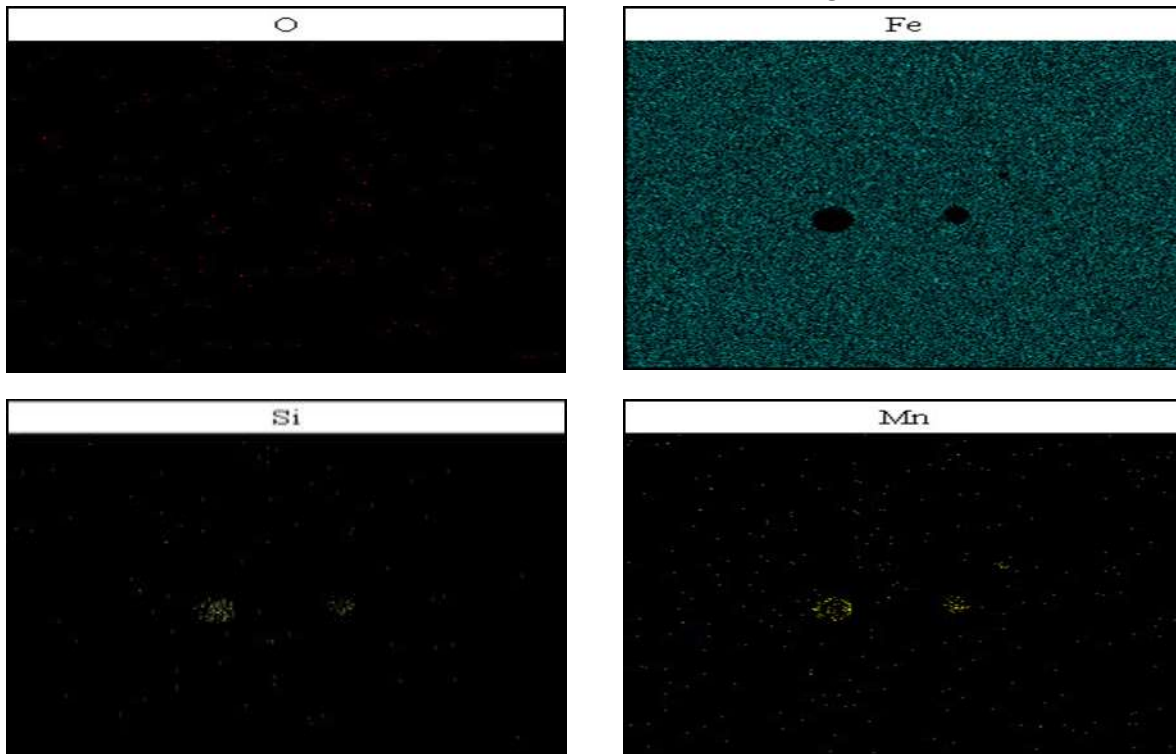
شکل (۱۰): تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از ناحیه جوش نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 به همراه آنالیز عنصری از آخال نشان داده شده در تصویر.



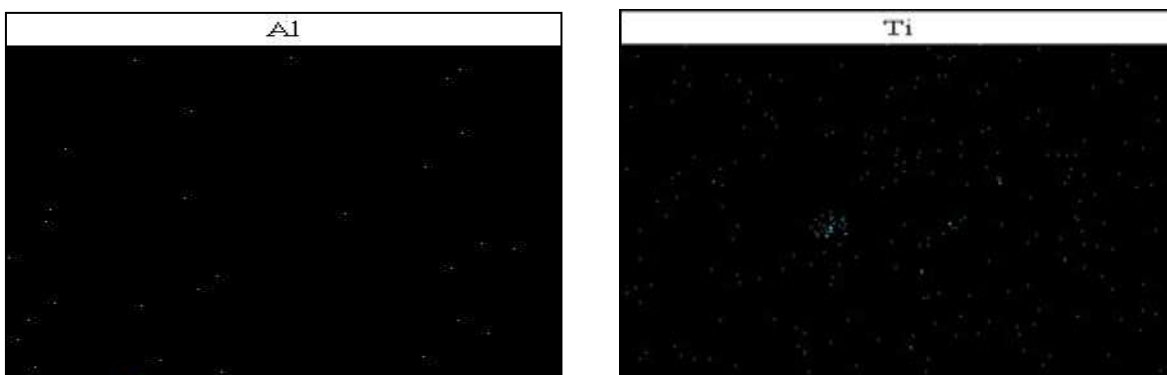
شکل (۱۱): تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از ناحیه جوش نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 به همراه آنالیز عنصری از آخال نشان داده شده در تصویر.



شکل (۱۲): تصاویر آنالیز شده از موقعیت و تجمع عناصر موجود در تصاویر میکروسکوپی برای نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 در ناحیه فلز جوش.







شکل (۱۳): تصاویر آنالیز شده از موقعیت و تجمع عناصر موجود در تصاویر میکروسکوپی برای نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 در ناحیه فلز جوش و آخال‌ها.

نتایج آزمون ضربه پس از گذشت ۵۶۲ روز از فرآیند جوشکاری نشان دهنده‌ی آن است که نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010، دارای متوسط انرژی ضربه ۸۳ ژول در دمای محیط و ۱۸/۵ ژول در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد می‌باشد و در مقابل، نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013، دارای متوسط انرژی ضربه ۵۱ ژول در دمای محیط و ۸ ژول در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد بوده است. کاهش مقدار انرژی ضربه دو نمونه جوشکاری شده به مقدار ناچیز پس از گذشت ۵۶۲ روز، حاکی از نفوذ هیدروژن اتمی به واسطه پوشش الکتروودها در منطقه فلز جوش بوده است که می‌تواند به نواحی با تمرکز تنش بالا منتقل و منجر به کاهش انعطاف پذیری، کاهش استحکام شکست، تشکیل و انتشار عیوب سطحی و داخلی مانند ترک‌های هیدروژنی (HIC)، ایجاد عیوب ماکروسکوپی به دلیل به دام افتادن در فصل مشترک‌ها و در نهایت سبب شکست شود [۳۵]. با توجه به شکل (۱۴)، می‌توان مشاهده کرد که نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 دارای افت بیشتر انرژی ضربه (حدود ۵۰٪) نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 (حدود ۳۰٪) می‌باشد که دلیل این اتفاق به درجه قلیایی بودن (B) پوشش الکتروود باز می‌گردد. لازم به ذکر است که چنانچه B از ۱ کمتر باشد، پوشش الکتروود از نوع اسیدی بوده و برای بالاتر از ۱ از نوع قلیایی خواهد بود [۱۰]. با توجه به محاسبات انجام شده، الکتروودهای روتیلی (E6013) دارای ۰/۵۵ درجه قلیائیت که نشان دهنده خاصیت

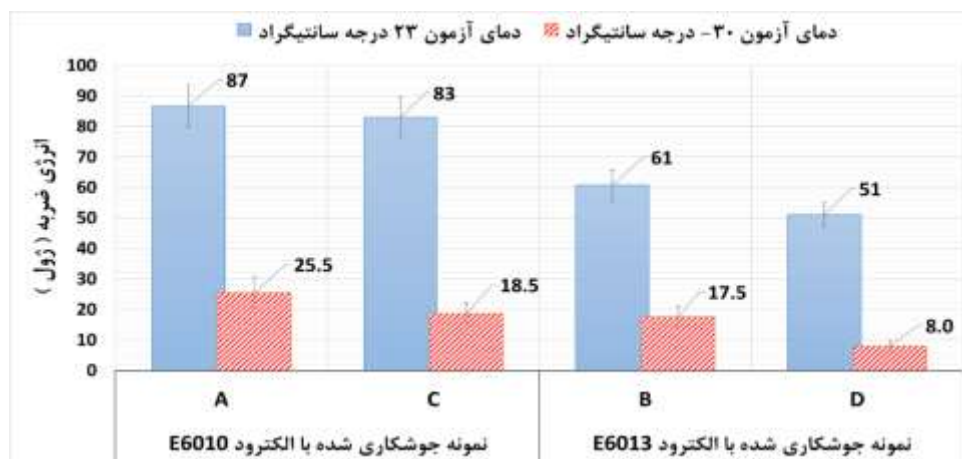
میزان انرژی ضربه فلز جوش (چقرمگی ضربه) نمونه‌های جوشکاری شده با الکتروودهای E6010 و E6013 در جدول (۹) و شکل (۱۴) نشان داده شده است. با توجه به نتایج آزمون ضربه (نتایج آزمون پس از فرآیند جوشکاری) مشخص می‌گردد که نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010، دارای متوسط انرژی ضربه ۸۷ ژول در دمای محیط و ۲۵/۵ ژول در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد می‌باشد و نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 که دارای متوسط انرژی ضربه ۶۱ ژول در دمای محیط و ۱۷/۵ ژول در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد بوده است، چقرمگی ضربه بیشتری را دارا می‌باشد. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۱۴) (نتایج آزمون پس از فرآیند جوشکاری)، کمترین چقرمگی ضربه مربوط به فلز جوش نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد و بیشترین چقرمگی ضربه مربوط به فلز جوش نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 در دمای محیط می‌باشد. تفاوت در مقدار انرژی (چقرمگی) ضربه دو نمونه جوشکاری شده، وابسته به نوع ریزساختار تشکیل شده، متوسط اندازه دانه‌ها، میانگین قطر آخال، کسر حجمی آخال می‌باشد که تمامی این عوامل موجب افزایش انرژی (چقرمگی) ضربه نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 در هر دو دمای آزمون (دمای محیط و ۳۰- درجه سانتیگراد) شده است [۳۴]. با توجه به جدول (۹) و شکل (۱۴)،

به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 (با توجه به خاصیت اسیدی و خنثی بودن پوشش الکتروود) و تشکیل ساختار ویدمن اشتاتن در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 و در نهایت، تشکیل ساختاری ترد تر، افت به وجود آمده قابل توجیح می‌باشد [۱۰].

اسیدی و در مقابل، الکتروودهای سلولزی (E6010) دارای ۱/۲ درجه قلیائیت که نشان دهنده خاصیت خنثی می‌باشند. در نتیجه می‌توان استنباط نمود که دلیل افت بیشتر انرژی ضربه نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013، افزایش جذب هیدروژن نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 می‌باشد. همچنین، با توجه به بیشتر بودن کسر حجمی آخال (مطابق جدول (۸)) در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 نسبت

جدول (۹): نتایج آزمون شارپی نمونه‌های جوشکاری شده.

نمونه	نتایج آزمون پس از فرآیند جوشکاری				نتایج آزمون پس از گذشت ۵۶۲ روز از فرآیند جوشکاری				
	انرژی ضربه (J)		انرژی ضربه (J)		انرژی ضربه (J)		انرژی ضربه (J)		
	دمای محیط	۳۰- درجه سانتیگراد	دمای محیط	۲۳ (درجه سانتیگراد)	دمای محیط	۳۰- درجه سانتیگراد	دمای محیط	۲۳ (درجه سانتیگراد)	
E6010	۸۶	۹۸	۷۶	۳۵	۱۶	۸۷	۷۹	۲۰	۱۷
E6013	۵۰	۷۰	۶۲	۲۰	۱۵	۵۲	۵۰	۹	۷



شکل (۱۴): میانگین نتایج آزمون شارپی نمونه‌های جوشکاری شده (نمودار A و B: نمونه آزمون پس از فرآیند جوشکاری، نمودار C و D: نمونه آزمون پس از گذشت ۵۶۲ روز).

سانتیگراد برای نمونه‌های جوشکاری شده با الکتروود E6010 و E6013 نشان داده شده است. با توجه به شکل (۱۷-الف) و شکل (۱۸-الف)، می‌توان مشاهده نمود که مورفولوژی سطح شکست تقریباً ناهموار، سطحی روشن و کدر، دارای لبه‌های

در شکل (۱۵) و (۱۶)، تصاویر مقطع شکست نمونه‌های آزمون ضربه نشان داده شده است. همچنین در شکل (۱۷) و (۱۸) به ترتیب، تصاویر میکروسکوپی سطح شکست نمونه‌های آزمون ضربه پس از فرآیند جوشکاری در دمای محیط و ۳۰- درجه

شکست نرم نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 در دمای محیط و دمای ۳۰- درجه سانتیگراد به ترتیب برابر ۶۸٪ و ۶٪ بوده است. در نتیجه همانطور که بیان شد، نمونه‌های جوشکاری شده با الکتروود E6010 و E6013 در دمای محیط دارای درصد بیشتری شکست نرم نسبت به شکست ترد می‌باشد. همچنین، شرایط شکست در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد، حاکی از یک شکست ترد در هر دو نمونه می‌باشد. بطور کلی، می‌توان بیان نمود که دو نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 و E6013 دارای شرایط یکسانی در مورفولوژی سطح شکست نمونه‌ها نسبت به یکدیگر در دماهای مشابه می‌باشند و چنین شرایطی موجب ایجاد خواص کمی و کیفی در منطقه فلز جوش به صورت یکسان می‌شود [۳۷].

برشی، مسیره‌های رودخانه‌ای (شکست نرم) و مسیر اشاعه ترک در سطح شکست و ریزحفرات می‌باشد که این موضوع بیانگر درصد بیشتر شکست نرم نسبت به شکست ترد می‌باشد [۳۷-۳۶]. لازم به ذکر است که هرگاه مقطع شکسته شده نمونه‌ها به صورت لب به لب به یکدیگر چسبانده شود، قطعه به حالت اولیه باز می‌گردد که این موضوع نشانگر یک شکست ترد در هر دو نمونه می‌باشد [۳۶]. نمونه‌های آزمون ضربه هر دو نمونه در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد (شکل ۱۷-ب) و شکل (۱۸-ب))، سطوح شکست روشن‌تر، رشد ترک مرزدانه‌ای و شکست بین دانه‌ای مشاهده می‌شود که نشان دهنده سطح شکست ترد تری نسبت به دمای محیط می‌باشد. در این راستا، مطابق استاندارد ASTM E23-16b [۳۸] به بررسی و تعیین سطح شکست برشی (شکست نرم) نمونه‌های آزمون ضربه پرداخته شد و نتایج بدست آمده بدین صورت می‌باشد که درصد شکست نرم نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 (پس از فرآیند جوشکاری) در دمای محیط و دمای ۳۰- درجه سانتیگراد به ترتیب برابر ۶۰٪ و ۱۰٪ می‌باشد. در مقابل، درصد

نمونه پس از گذشت ۵۶۲ روز



(الف)

نمونه پس از فرآیند جوشکاری



نمونه پس از گذشت ۵۶۲ روز



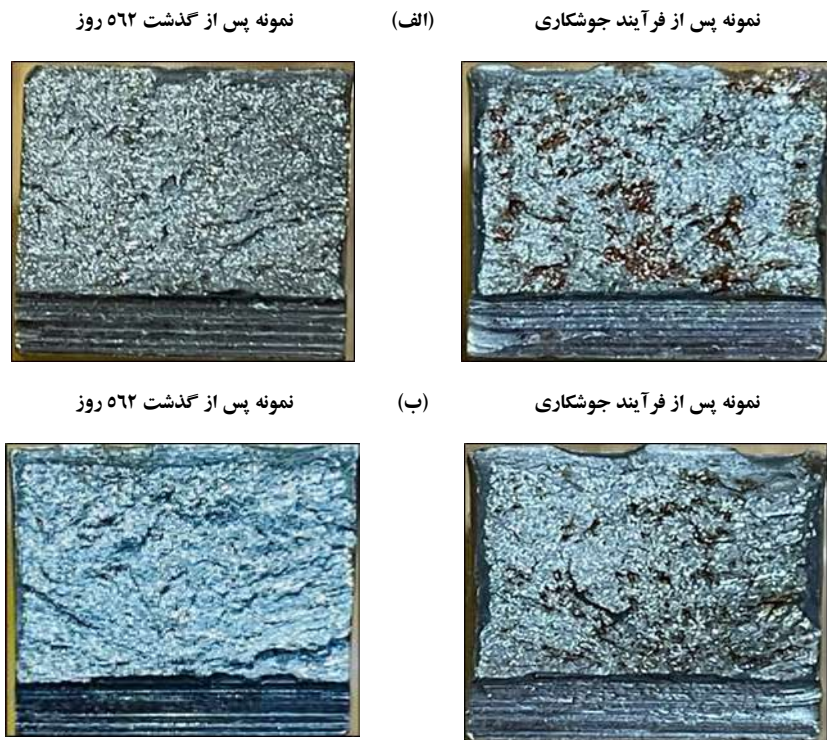
(ب)

نمونه پس از فرآیند جوشکاری

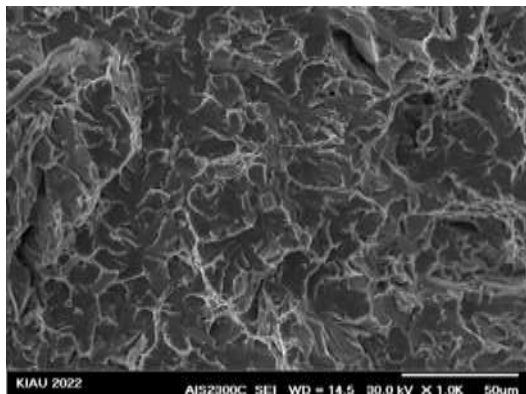




شکل (۱۵): نمونه‌های آزمون ضربه در دمای محیط با الف: الکتروود E6013 و ب: الکتروود E6010.



شکل (۱۶): نمونه‌های آزمون ضربه در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد با الف: الکتروود E6013 و ب: الکتروود E6010.

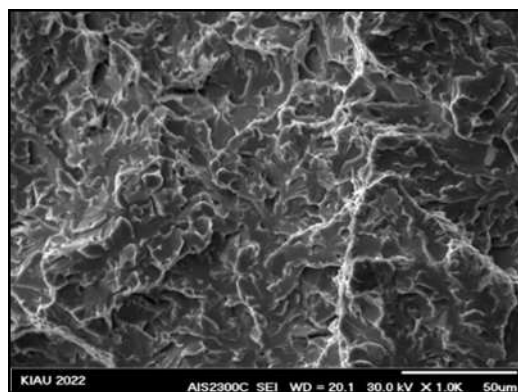


(الف)

(ب)

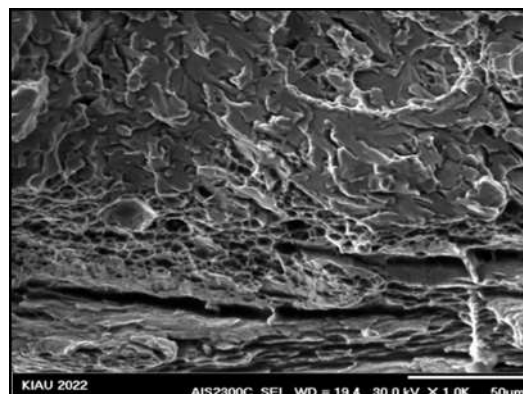
شکل (۱۸): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌های آزمون ضربه نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013: الف) دمای ۲۳ درجه سانتیگراد و (ب) دمای ۳۰- درجه سانتیگراد.

نتایج آزمایش کشش مربوط به فلز پایه و نمونه‌های جوشکاری شده توسط الکتروودهای E6010 و E6013 در شکل (۱۹) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نتایج بدست آمده در نمونه‌های جوشکاری شده با الکتروود E6010 و E6013 تقریباً مشابه یکدیگر هستند. بدین صورت که، نمونه جوشکاری شده با الکتروودهای E6010 و E6013 به ترتیب دارای میانگین استحکام تسلیم (۲۴۵MPa و ۲۴۳MPa) و استحکام کشش نهایی (۴۹۱MPa و ۴۹۸MPa) می‌باشد. در حالت کلی اختلاف جزئی در میزان استحکام کششی نهایی و استحکام تسلیم را می‌توان به نوع ریزساختار، اندازه دانه‌ها و کسر حجمی آخال‌ها مرتبط دانست [۱۰]. با توجه به نوع ریزساختار در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013، می‌توان بیان کرد که تشکیل فاز فریت ویدمن اشتاتن و فریت ظریف در منطقه فلزجوش موجب افزایش جزئی استحکام کششی نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 شده است و در مقابل، متوسط اندازه دانه کمتر و تشکیل فاز فریت سوزنی و فریت ریز هم محور در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 موجب افزایش جزئی استحکام تسلیم نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 شده است.

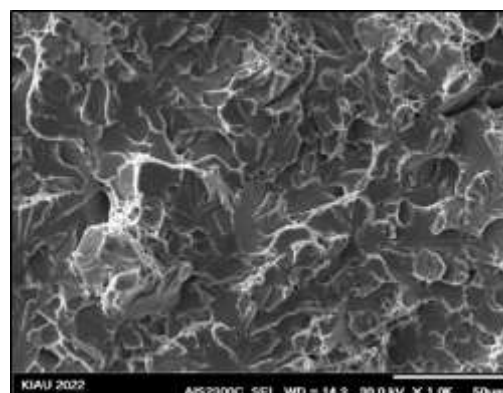


(ب)

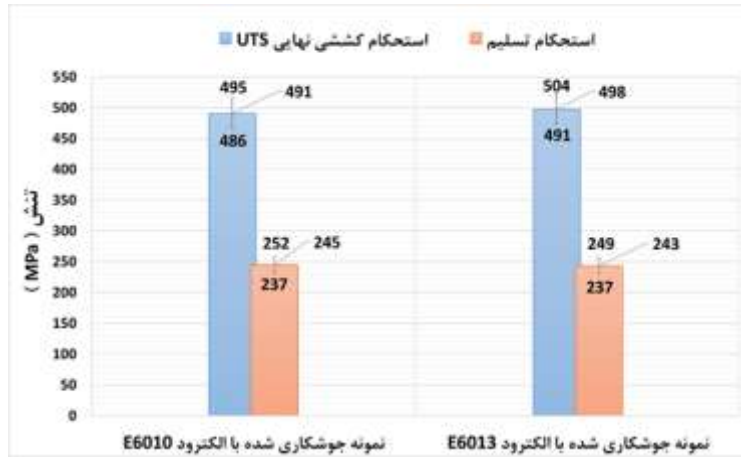
شکل (۱۷): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌های آزمون ضربه نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010: الف) دمای ۲۳ درجه سانتیگراد و (ب) دمای ۳۰- درجه سانتیگراد.



(الف)







شکل (۱۹): نتایج آزمون کشش نمونه‌های جوشکاری شده.

حد مجاز استاندارد AWS D1.1/D1.1M [۴۰]، نمونه مورد تایید می‌باشد. بروز ترک می‌تواند ناشی از پارامترهای جوشکاری و دانه‌های ریز و سوزنی در مقطع جوش باشد که در هنگام اعمال تنش، دچار حداکثر تغییر شکل شده و رشد ترک در آن رخ داده است [۳].



(الف)



تصاویر نمونه‌های آزمون خمش در شکل (۲۰) نشان داده شده است و نتایج آزمایش مربوط به فلز پایه و نمونه‌های جوشکاری شده توسط الکتروودهای E6010 و E6013 در جدول (۱۰) ارائه شده است. با توجه به استاندارد ASTM E290-09 [۳۹]، نتایج آزمون خمش در جهت بررسی خواص انعطاف پذیری، ارزیابی مواد با توانایی مقاومت در برابر ترک یا سایر بی‌نظمی‌های سطحی در طول یک خم مداوم صورت می‌گیرد. در این تحقیق ضخامت و عرض نمونه به ترتیب برابر ۳۸ و ۱۰/۵ میلی‌متر و زاویه خمش ۱۸۰ درجه می‌باشد. خمش، موجب اعمال تنش در منطقه فلز جوش می‌شود. پاسخ به این تنش، ایجاد کرنش می‌باشد و درجه این کرنش بستگی به استحکام تسلیم دارد. همانطور که قبلاً ذکر شد، استحکام تسلیم در دو نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 و E6013 به واسطه نوع ساختار تشکیل شده، اندازه دانه و کسرحجمی آخال‌ها در ناحیه فلز جوش تقریباً یکسان می‌باشد. در نتیجه می‌توان گفت که دو نمونه جوشکاری شده به دلیل استحکام تسلیم یکسان و مقدار زاویه خمش نهایی (مطابق جدول (۱۰)) دارای انعطاف پذیری و نرمی یکسانی می‌باشند. دیگر نتیجه بدست آمده از آزمون خمش، جوش‌هایی با نفوذ ریشه مناسب و نبود عیب عدم نفوذ در پاس ریشه می‌باشد. در نتایج بدست آمده، ترکی به طول ۰/۵ میلی‌متر در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 مشاهده شد که با توجه به

(ب) شکل (۲۰): تصاویر نمونه‌های آزمون خمش جوشکاری شده با الکترودهای: الف) E6010، ب) E6013.

جدول (۱۰): نتایج آزمون خمش نمونه‌های جوشکاری شده.

نمونه	مقطع نمونه (ضخامت)	نوع مقطع آزمون	محل نمونه برداری	قطر ماندریل (mm)	زاویه خمش نهایی	توضیحات	حد مجاز استاندارد AWS D1.1/D1.1M(2020) (mm)	نتیجه آزمون
E6010	کامل	تخت	ریشه	۳۸/۱	۶۲	ترکی به طول ۰/۵ میلی متر در جوش مشاهده شده است.	Max. 3	قابل قبول
E6013	کامل	تخت	ریشه	۳۸/۱	۶۴	هیچگونه عیبی مشاهده نشده است.	-	قابل قبول

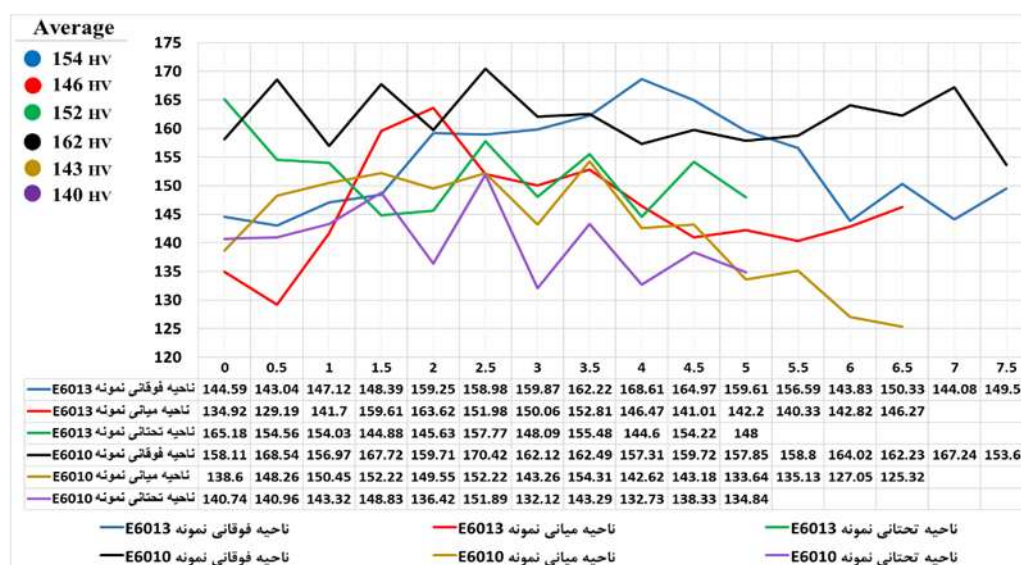
یکنواختی ریزساختار تشکیل شده با متوسط اندازه دانه‌های متفاوت در بخش‌های مختلف ریزساختار عنوان نمود. میزان سختی در هر دو نمونه با نزدیک شدن به مرز جوش در ناحیه اتصال و سپس مرکز فلز جوش بیشتر می‌شود که می‌توان آن را به وجود آخال‌ها، همگن بودن ساختار، متوسط اندازه دانه و ریزساختار تشکیل شده نسبت داد [۹]. با توجه به رابطه مستقیم سختی با استحکام نهایی، نتایج بدست آمده بیانگر استحکام معادل بالاتر در فلز جوش نسبت به فلز پایه می‌باشند و لازم به ذکر است، در منطقه فلز جوش، مناطق تمپر شده ناشی از پاس‌های بعد، سختی نسبت به قسمت سطح فوقانی جوش به میزان قابل ملاحظه‌ای پایین تر دیده می‌شود [۹].

مشاهده و بررسی نتایج بدست آمده در منطقه فلز جوش بیانگر آن است که، سختی نمونه جوشکاری شده با الکترودهای E6013، در قسمت‌های فوقانی، میانی و تحتانی فلز جوش تفاوت چندانی نسبت به نمونه جوشکاری شده با الکترودهای E6010 ندارد و تفاوت ناچیز در مقدار سختی نمونه‌ها ناشی از نوع ریزساختار و متوسط اندازه دانه‌ها می‌باشد. با این وجود، مقدار سختی در ناحیه فوقانی دو نمونه جوشکاری شده با الکترودهای E6010 و E6013 به ترتیب برابر ۱۶۲ و ۱۵۴ HV بدست آمده است. دلیل افزایش سختی در نمونه E6010، متوسط اندازه دانه‌های بسیار کوچکتر نسبت به نمونه E6013 می‌باشد. مقدار سختی

پروفیل تغییرات میکروسختی‌سنجی منطقه فلز جوش برای نمونه‌های جوشکاری شده با الکترودهای E6010 و E6013 در سه ناحیه فوقانی، میانی و تحتانی در شکل (۲۱) نشان داده شده است. در این شکل، محور عمودی مقدار میکروسختی بر حسب HV و محور افقی، فاصله بین نقاط سختی‌سنجی شده را بر حسب میلی‌متر نشان می‌دهد. نتایج آزمون میکروسختی‌سنجی نشان می‌دهد که میانگین مقدار سختی در مقطع فلز جوش نمونه‌های E6010 و E6013 به طور میانگین، به ترتیب برابر ۱۴۸ و ۱۵۰ HV می‌باشد. به عبارتی، میانگین مقدار سختی در سه ناحیه فوقانی، میانی و تحتانی فلز جوش نمونه جوشکاری شده با الکترودهای E6010 به ترتیب برابر ۱۶۲، ۱۴۳ و ۱۴۰ HV می‌باشد. در مقابل، مقدار سختی نمونه جوشکاری شده با الکترودهای E6013 در سه ناحیه گفته شده به ترتیب برابر ۱۵۴، ۱۴۶ و ۱۵۲ HV می‌باشد که تفاوت در مقدار سختی در هر دو نمونه (نواحی مختلف) را می‌توان ناشی از نوع ساختار تشکیل شده و متوسط اندازه دانه‌ها (مطابق شکل‌های (۶) و (۷)) دانست. همانطور که در شکل (۲۱) مشاهده می‌شود، نتایج بدست آمده در راستای نمایش تغییرات سختی برای این فولاد و فلز جوش در این دامنه تعریف شده است. مقادیر سختی اندازه گیری شده در نواحی مختلف هر دو نمونه دارای پراکندگی می‌باشند که دلیل این پراکندگی را می‌توان عدم

را ناشی از تشکیل فاز پرلیت در این ناحیه دانست. به طور کلی، سختی فلز جوش نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013 به واسطه نوع ریزساختار، دارای مقدار سختی بالایی بوده و در مقابل، نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 به همان اندازه متوسط اندازه دانه‌های کمتر دارای مقدار سختی به همان اندازه بالا می‌باشد. عموماً با افزایش استحکام و یا سختی به دلیل وجود فاز فریت ویدمن اشتاتن، قابلیت تغییر فرم پلاستیک ماده و در نتیجه چقرمگی ضربه در حین شکست کاهش می‌یابد [۱۰].

در ناحیه میانی دو نمونه جوشکاری شده با الکتروودهای E6010 و E6013 به ترتیب برابر ۱۴۳ و HV۱۴۶ می‌باشد که نوع ریزساختار تشکیل شده در این ناحیه (فریت ریز و فریت ظریف) با توجه به متوسط اندازه دانه برابر (۱۳/۶ میکرومتر) موجب سختی به نسبت یکسان شده است. همچنین، مقدار سختی در ناحیه تحتانی دو نمونه جوشکاری شده با الکتروودهای E6010 و E6013 به ترتیب برابر ۱۴۰ و HV۱۵۲ می‌باشد. دلیل افزایش سختی در نمونه E6013، نوع ریزساختار تشکیل شده (فریت ظریف) نسبت به نمونه E6010 (فریت و پرلیت ریز) می‌باشد که می‌توان کاهش سختی در نمونه E6010



شکل (۲۱): نتایج آزمون میکروسختی سنجی نمونه‌های جوشکاری شده در منطقه فلز جوش.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، چقرمگی ضربه و خواص مکانیکی فلز جوش فولاد ST37 جوشکاری شده به روش SMAW با الکتروودهای E6010 و E6013 بررسی گردید با توجه به نتایج بدست آمده در این پژوهش و بررسی‌های صورت گرفته، می‌توان نتیجه گرفت که انرژی ضربه دو الکتروود E6010 و E6013، با یکدیگر همسو بوده و تناقضی که توسط مصرف کنندگان الکتروود گزارش شده بود مشاهده نگردید. همچنین مهمترین نتایج حاصل از این تحقیق به شرح ذیل قابل ارایه است:

- ۱- نتایج بررسی ریزساختار نشان داد، با کاهش زمان سرد شدن و افزایش سرعت سرد شدن، ساختار از فریت ویدمن اشتاتن و فریت ظریف (نمونه E6013) به فریت سوزنی و فریت ریز هم محور (E6010) تبدیل شده است. عواملی همچون نوع ساختار تشکیل شده در نمونه E6010 و متوسط اندازه دانه کمتر، موجب افزایش چقرمگی ضربه نمونه E6010 نسبت به نمونه E6013 می‌شود.
- ۲- زمان سرد شدن و سرعت سرد شدن به ترتیب برای نمونه E6010 برابر با ۱۴/۶-۱۴/۵ ثانیه و ۲۰/۵۵-۲۰/۶۹ درجه

مکانیکی یکسان در فلز جوش می‌باشند. نوع ریزساختار تشکیل شده و کسر حجمی آخال‌ها در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6013، موجب افزایش جزئی استحکام کششی و متوسط اندازه دانه کمتر در نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 موجب افزایش جزئی استحکام تسلیم شده است.

۷- نتایج آزمون خمش نشان داد، هر دو نمونه جوشکاری شده به دلیل یکسان بودن استحکام تسلیم ناشی از نوع ساختار و اندازه دانه‌های تشکیل شده، دارای انعطاف پذیری و نرمی یکسانی می‌باشند.

۸- نتایج آزمون میکروسختی نشان داد، میانگین سختی دو نمونه تفاوت فاحشی با یکدیگر ندارند و این مقدار در فلز جوش نمونه‌های E6010 و E6013 به طور میانگین، به ترتیب برابر ۱۴۸ و ۱۵۰ HV می‌باشد که ناشی از نوع ساختار و اندازه دانه می‌باشد. به طوریکه نمونه E6013 به واسطه نوع ساختار، دارای مقدار سختی بالایی بوده و در مقابل، نمونه E6010 به واسطه متوسط اندازه دانه‌های کمتر دارای مقدار سختی به همان اندازه می‌باشد.

## ۶- مراجع

[1] J. Slania, B. Slazak & M. Fidali, "Application of fast Fourier transform (FFT) in the analysis of a welding current instantaneous values waveforms during welding with a covered electrode", Archives of Metallurgy and Materials, vol. 59, no. 2, pp. 569-573, 2014.

[2] O. S. Odebiyi, S. M. Adedayo, L. A. Tunji & M. O. Onuorah, "A review of weldability of carbon steel in arc-based welding processes", Cogent Engineering, vol. 6, no. 1, pp. 1-32, 2019.

[۳] ا. ح. کوکی و م. غزنوی، "تکنولوژی جوشکاری"، انتشارات علمی دانشگاه صنعت شریف، چاپ پنجم، ۱۳۹۶.

[4] D. Dwivedi, K. Lepkova & T. Becker, "Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods", Royal Society Chemistr (RSC Advances)/CrossMark, vol. 7, no. 8, pp. 4580-4610, 2017.

سانتیگراد بر ثانیه و نمونه E6013 برابر ۱۵/۲-۱۵ ثانیه و ۱۹/۹۴-۲۰ درجه سانتیگراد بر ثانیه می‌باشد. افزایش سرعت سرد شدن (یا کاهش زمان سرد شدن) نمونه E6010، موجب تشکیل ساختار ظریف تری در منطقه فلز جوش شده است که موجب افزایش چقرمگی ضربه می‌شود. لذا نمونه E6013، نتیجه عکس را نشان می‌دهد.

۳- مورفولوژی آخال‌ها در فلز جوش هر دو نمونه به شکل کروی و یا مدور بوده است. همچنین کسر حجمی آخال‌ها در نمونه E6010 ۲/۳ درصد و در نمونه E6013 ۳/۶ درصد تعیین شد. قطر میانگین آخال‌ها در نمونه E6010 نسبت به نمونه E6013 کمتر بود.

۴- نتایج آزمون ضربه نشان داد، نمونه E6010 پس از فرآیند جوشکاری، دارای متوسط انرژی ضربه ۸۷ ژول در دمای محیط و ۲۵/۵ ژول در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد می‌باشد و در مقابل، نمونه E6013 دارای متوسط انرژی ضربه ۶۱ ژول در دمای محیط و ۱۷/۵ ژول در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد است. همچنین، نمونه E6010 پس از گذشت ۵۶۲ روز از فرآیند جوشکاری، دارای انرژی ضربه ۸۳ ژول در دمای محیط و ۱۸/۵ ژول در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد می‌باشد و در مقابل، نمونه E6013 دارای انرژی ضربه ۵۱ ژول در دمای محیط و ۸ ژول در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد است. در نتیجه نمونه E6010 چقرمگی ضربه بالاتری در هر دو بازه زمانی دارد.

۵- درصد شکست نرم نمونه E6010 (پس از فرآیند جوشکاری) در دمای محیط و دمای ۳۰- درجه سانتیگراد به ترتیب برابر ۶۰٪ و ۱۰٪ می‌باشد. در مقابل، درصد شکست نرم نمونه E6013 در دمای محیط و دمای ۳۰- درجه سانتیگراد به ترتیب برابر ۶۸٪ و ۶٪ تعیین شد.

۶- نتایج آزمون کشش نشان داد، نمونه جوشکاری شده با الکتروود E6010 و E6013 به ترتیب دارای میانگین استحکام تسلیم (۲۴۵MPa و ۲۴۳MPa) و استحکام کشش نهایی (۴۹۱MPa و ۴۹۸MPa) تقریباً یکسان، همراه با خواص



- [14] A. Ghosh, S. Das, S. Chatterjee & P. R. Rao, "Effect of cooling rate on structure and properties of an ultra-low carbon HSLA-100 grade steel", *Materials Characterization*, vol. 56, no. 1, pp. 59-65, 2010.
- [15] G. O. Schumann & I. E. French, "Effect of microstructure and non-metallic inclusions on the impact properties of flux-cored weld metals", *scripta materialia*, vol. 36, no. 12, pp. 1443-1450, 1997.
- [۱۶] "راهنمای فنی محصولات تولیدی شرکت صنعتی آما"، شرکت صنعتی آما، چاپ بیست و دوم، ۱۳۹۲.
- [17] A. Kesuma, Sepfitrah Rinaldi & A. Khair, "Effect of arc welding amperage on the toughness of low alloy steel", *Journal of Ocean Mechanical and Aerospace*, vol. 31, no. 1, pp. 21-24, 2016.
- [18] S. I. Talabi, O. B. Owolabi, J. A. Adebisi & T. Yahaya, "Effect of welding variables on mechanical properties of low carbon steel welded joint, *Advances in Production Engineering & Management*", vol. 9, no. 4, pp. 181-186, 2014.
- [19] M. Shi, P. Zhang, C. Wang & F. Zhu, "Effect of high heat input on toughness and microstructure of coarse grain heat affected zone in Zr bearing low carbon", *ISIJ International*, vol. 54, no. 4, pp. 932-937, 2014.
- [20] M. A. Bodude & I. Momohjimoh, "Studies on Effects of Welding Parameters on the Mechanical Properties of Welded Low-Carbon Steel", *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 3, no. 3, pp. 142-153, 2015.
- [21] Y. R. A. Pradana, A. Aminuddin, H. Suryanto & D. Z. Lubis, "Hardness Distribution and Impact Toughness of Carburized Steel Welded by SMAW", *International Conference on Mechanical Engineering Research and Application*, vol. 494, no. 1, pp. 1-7, 2019.
- [22] AWS A5.1/A5.1M:2012, "Specification for Carbon Steel Electrodes for Shielded Metal Arc Welding", An American National Standard, 2012.
- [23] ASME SECTION V, "Boiler and Pressure Vessel Code / Nondestructive Examination", AN INTERNATIONAL CODE, 2019.
- [5] D. Sumardiyanto & S. E. Susilowati, "Effect of Welding Parameters on Mechanical Properties of Low Carbon Steel API 5L Shielded Metal Arc Welds", *American Journal of Materials Science*, vol. 9, no. 1, pp. 15-21, 2019.
- [۶] م. داریوندپور، ر. دهملائی و خ. رنجبر، "ارتباط ریزساختار با رفتار مکانیکی فلز جوش فولاد HSLA-100 تولید شده با روش "GTAW". فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۵، شماره ۳، صفحه ۳۵-۴۸، ۱۴۰۰.
- [7] R. Chiong, N. Khandoker, S. Islam & E. Tchan, "Effect of SMAW parameters on microstructure and mechanical properties of AISI 1018 low carbon steel joints: An experimental approach", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 495, no. 1, pp. 1-9, 2019.
- [8] T. Welt, M. Junaid, R. Mory & J. Kenney, "Evaluating impact toughness as a qualification testing requirement for welds", *Elsevier/Constructional Steel Research*, vol. 165, no. 1, pp. 1-10, 2019.
- [۹] م. ح. عوض کننده قراول، م. ح. سبزواری و ع. حائریان اردکانی، "تأثیر کروم بر ریزساختار و آخال‌های جوش‌های چند راهه فولادهای کم آلیاژی در جوشکاری به روش الکتروود دستی"، *مهندسی متالورژی و مواد*، دوره ۲۱، شماره ۲، صفحه ۱۳-۲۸، ۱۳۸۹.
- [۱۰] ح. ثابت، "تکنولوژی و متالورژی جوشکاری"، شرکت کاوش جوش، نشر فنی امیر، چاپ دوم، ۱۳۹۴.
- [11] F. Khamouli, M. Zidani, K. Digheche, A. Saoudi & L. Atoui, "Effect of E6010 and E8018-G Fluxes Utilization on SMAW Multi-pass Welded steel", *Scientific.Net*, vol. 18, no. 1, pp. 55-64, 2018.
- [12] S. D. Ramdani, A. Subhan, H. Febnesia & M. Hidayat, "Comparison of penetration depth based on effect of DCEP and DCEN polarity on SMAW process using E6013 with ASTM A36", *AIP Conference proceedings*, vol. 2671, no. 2, pp. 020008/1-020008/9, 2023.
- [۱۳] ن. خدابنده لو و ح. ثابت، "بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی ناحیه اتصال فولاد ساده کربنی جوشکاری شده با فرآیند FCAW و مقایسه با فرآیند GMAW"، *مواد نوین*، دوره ۸، شماره ۲، صفحه ۱-۱۴، ۱۳۹۶.



Steel", ASTM INTERNATIONAL, 2005.

[33] K. T. Park, S. W. Hwang, J. H. Ji & C. H. Lee, "Inclusions Nucleating Intragranular Polygonal Ferrite and Acicular Ferrite in Low Alloyed Carbon Manganese Steel Welds", Metals and Materials International, vol. 17, no. 2, pp. 349-356, 2011.

[34] S. Kumar & S. K. Nath, "Effect of heat input on impact toughness in transition temperature region of weld CGHAZ of a HY 85 steel", Springer, vol. 236, no. 5, pp. 216-224, 2016.

[۳۵] ع. طالبی هنزائی، پ. مرعشی، ا. رنجبر نوده و ا. حمداله زاده، "تأثیر مقدار هیدروژن و شرایط جوشکاری بر ترک هیدروژنی در جوش فولاد API X70"، نشریه علوم و فناوری جوشکاری ایران، دوره ۴، شماره ۱، صفحه ۲۹-۴۱، ۱۳۹۷.

[۳۶] ر. پیری، ب. قاسمی و م. یوسف پور، "تأثیر کسر حجمی بینیت حاصل از عملیات حرارتی بین بحرانی بر خواص مکانیکی و رفتار شکست فولاد دوفازی فریتی-بینیتی"، مهندسی متالورژی، دوره ۲۰، شماره ۱، صفحه ۵۴-۴۶، ۱۳۹۶.

[37] W. T. Becker & S. Lampman, "Fracture appearance and mechanisms of deformation and fracture", ASM Handbook, vol. 11, 2002.

[38] ASTM Standard E23-16b, "Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials", ASTM INTERNATIONAL, 2018.

[39] ASTM Standard E290-09, "Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility", ASTM INTERNATIONAL, 2009.

[40] AWS D1.1/D1.1M:2020, "Structural Welding Code-Steel", An American National Standard, 2020.

## ۲- پی نوشت

- [1] Kesuma et al
- [2] Talabi et al
- [3] Shi et al
- [5] Bodude & Momohjimoh
- [6] Pradana et al
- [7] Focus to Film Distance
- [8] Single Wall Single Image

[24] ASTM Standard E94/E94M-17, "Standard Guide for Radiographic Examination Using Industrial Radiographic Film", ASTM INTERNATIONAL, 2019.

[۲۵] ش. شفیعی نیا، ش. میردامادی، ح. ثابت و س. ر. امیرآبادی زاده، "تعیین مقدار بهینه عنصر بور موثر بر انرژی ضربه در دماهای پایین فلز جوش فولاد ساده کربنی جوشکاری شده به روش SAW"، مواد نوین، دوره ۶، شماره ۱، صفحه ۱۹-۳۶، ۱۳۹۴.

[26] ASTM Standard E3-11, "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens", ASTM INTERNATIONAL, 2017.

[27] ASTM Standard E883-11, "Standard Guide for Reflected-Light Photomicrography", ASTM INTERNATIONAL, 2012.

[28] AWS B4.0:2016, "Standard Methods for Mechanical Testing of Welds", An American National Standard, 2016.

[29] ASTM Standard E384-05a, "Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials", ASTM INTERNATIONAL, 2005.

[30] J. S. Lee, S. H. Jeong, D. Y. Lim, J. O. Yun & M. H. Kim, "Effects of welding heat and travel speed on the impact property and microstructure of FC welds", Metals and Materials International, vol. 16, no. 5, pp. 827-832, 2010.

[31] G. Krauss, Steels: Processing, "Structure and Performance", 1th Edition, pp. 113-129, ASM International, 2015.

[32] ASTM Standard E45-05, "Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of