

# بررسی نقش اربیم بر رفتار ترمودینامیکی آلیاژهای آلومینیوم - روی

رضا امینی نجف آبادی<sup>۱\*</sup>، محمد رزازی بروجنی<sup>۲</sup>، عزت الله غنی اف<sup>۳</sup>، ضیاءالله ایداف<sup>۴</sup>

۱- استادیار، بخش مهندسی مواد و متالورژی دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گلپایگان، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، شهر جدید مجلسی، اصفهان، ایران

۳- استاد، آکادمی علوم جمهوری تاجیکستان، بخش مواد مقاوم به خوردگی، دوشنبه، تاجیکستان

۴- دانشیار، دانشگاه تکنیکی عاصمی تاجیکستان، بخش مواد مقاوم به خوردگی، دوشنبه، تاجیکستان

\*amini@gut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۴/۰۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۱۳)

## چکیده

ضرب هدایت حرارتی، ظرفیت گرمای ویژه، آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس آلیاژهای Zn5Al و Zn55Al که اربیم به آن اضافه شده است با استفاده از قانون سرد شدن نیوتن در یک دستگاه جدید مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده شد که با افزایش دما، ظرفیت گرمای ویژه، آنتالپی و آنتروپی این آلیاژها افزایش می‌یابد. در حدود دمای ۵۲۰ تا ۵۳۰ درجه کلین، کاهش شدید ضریب هدایت حرارتی و ظرفیت گرمای ویژه نشان داد که در تمام این سیستم‌ها شامل تغییر فاز درجه دوم می‌باشد. در نهایت فاکتورهای ترمودینامیکی ذکر شده محاسبه گردید.

## کلمات کلیدی:

آلیاژ، Zn5Al، Zn55Al، ضریب هدایت حرارتی، ظرفیت گرمای ویژه، آنتروپی، آنتالپی، انرژی آزاد گیبس، پارامترهای ترمودینامیکی.

## ۱- مقدمه

متعدد از قبیل، افزایش کاربرد فلز روی در بهبود قطعی خصوصیات شکل‌پذیری و مقاومت در برابر خوردگی پوشش فولاد، به آن افزوده می‌شود. حضور آلومینیوم در پوشش‌های روی موجب افزایش مقاومت به خوردگی آن‌ها می‌شود اما در برخی مقادیر قدرت حفاظت کاتدی این پوشش‌ها را در زوایا و خراش‌ها کاهش می‌دهد [۱].

گالوالوم (Galvalum) یک آلیاژ فلز روی بوده که شامل ۵۵ درصد وزنی آلومینیوم و ۱/۵ درصد وزنی سیلیسیوم است. ساختار این آلیاژ از یک مجموعه دندریتی به همراه رشته‌های

در طی قرن‌های گذشته فلز روی بعنوان یکی از عناصر افزایش دهنده طول عمر و کارایی فولاد به کار گرفته شده است. لعاب‌دهی توسط فلز روی یکی از راه‌های موثر و اقتصادی برای محافظت فولاد در برابر خوردگی است. لعاب روی یا گالوانیزه فولاد باعث ایجاد ترکیب بی‌نظیری از خصوصیات مثبت می‌شود. گرچه فلز روی استفاده شده برای پوشش فولادها هیچ‌گاه به صورت خالص به کار نمی‌رود لیکن همواره با دیگر عناصر (فلزی یا غیرفلزی) ترکیب می‌شود. یکی از مهمترین و رایج‌ترین عناصر فلزی آلومینیوم است. آلیاژ آلومینیوم به دلایل

نسبت به پوشش گالوانیزه می‌شود [۵]. این درحالی است که وجود آلومینیوم باعث افزایش هزینه آلیاژ می‌شود، همچنین، با کاهش میزان فلز روی توان حفاظت الکتریکی روی نیز کاهش می‌یابد [۶]. قدرت حفاظت کاتدی این آلیاژ در حد روی خالص و مقاومت به خوردگی آن در زمان‌های طولانی، حدود ۲ برابر فلز روی خالص است. می‌توان گفت که این پوشش بسیار انعطاف پذیر است. از این آلیاژ در صنایع گالوانیزه لوله نیز استفاده می‌شود، همچنین مصرف آن در گالوانیزه کردن قطعات ساخته شده در حال گسترش است [۷].

اندازه‌گیری گرمای ویژه و وابستگی آن به درجه حرارت، نقش مهمی را در مطالعات مواد جامد و آلیاژها ایفا می‌کند [۸]. در تحقیقات محققان مختلف، هیچگونه اطلاعاتی در مورد ظرفیت گرمایی آلیاژهای روی-آلومینیوم که اربیم به آنها اضافه شده است وجود ندارد. به عبارت دیگر، تعداد کمی از کارهای موجود برای فلزات خالص بر اساس خواص گرمایی است. به دلایل کاملاً فیزیکی، تغییر یکنواخت درجه حرارت جسم بسیار دشوار است، چرا که زنجیره‌ای از عوامل مختلف خارجی (ولتاژ کوره، دمای محیط و غیره) وجود دارد که به آنها فاکتورهای چندگانه آزمایش اطلاق می‌شود. راحت‌ترین و آسان‌ترین کار برای تغییر یکنواخت دما "سرد کردن" است [۹].

در این تحقیق ضریب هدایت حرارتی، ظرفیت گرمای ویژه، آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس آلیاژهای گالفان یک و گالفان دو که اربیم به آن اضافه شده است مطالعه گردیده است. در مطالعه حاضر برای اندازه‌گیری گرمای ویژه فلزات از قانون سرد شدن نیوتن استفاده شده است. هر جسمی با درجه حرارت بالاتر از دمای محیط، سرد خواهد شد و سرعت سرد شدن بستگی به حرارت جسم و ضریب انتقال حرارت دارد [۱۰].

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

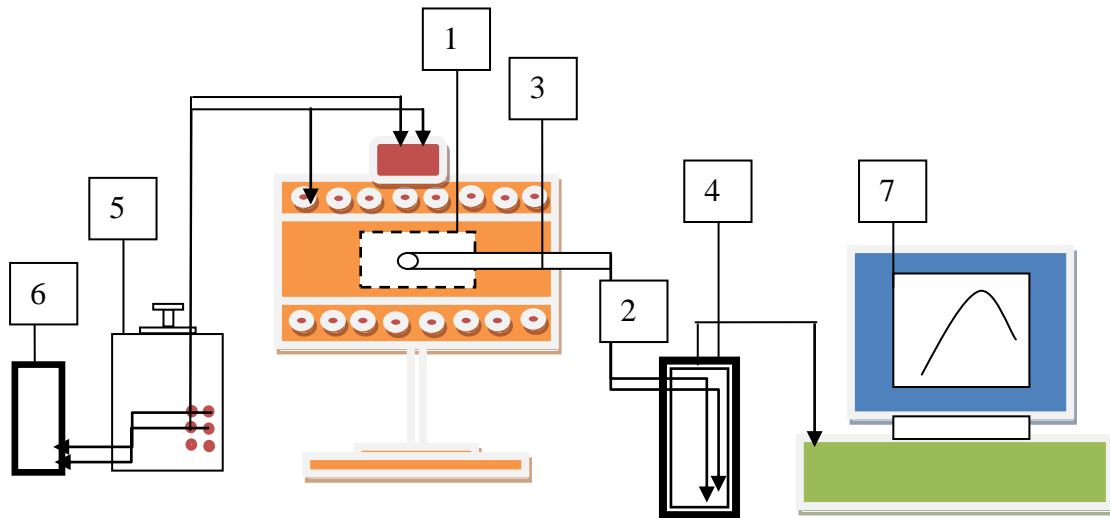
آلیاژهایی که در آزمایش‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند با توجه به استاندارد گاست (GOST 9.017-86)، در کوره الکتریکی سشول روسی در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  -  $800^{\circ}\text{C}$  ریخته‌گری

پراکنده و به هم تنیده از فازهای غنی از فلزات روی و آلومینیوم و همچنین ذرات سیلیسیوم خالص، شکل گرفته است [۲]. به دلیل وابستگی این آلیاژ به آلومینیوم بالای موجود در آن، می‌توان گفت که این آلیاژ رفتاری همانند یک پوشش آلومینیومی به همراه روی دارد، در حالی که آلیاژ گالفان (Galfan) دارای رفتاری مانند یک پوشش روی به همراه آلومینیوم است. در نتیجه گالوالوم دارای خاصیت مقاومت برابر خوردگی و حرارت بالایی است، درحالی‌که محافظت الکتریکی آن پایین است. هزینه تولید آن در مقایسه با پوششهای گالوانیکی نیز به دلیل افزایش قیمت آلیاژ به کار رفته و نیز احتیاج به حمام مذاب با دمای بالاتر، بیشتر است. مشکلات ذاتی آلومینیوم در تماس با محیط‌های قلیایی مهم است، اما وقتی بدون توجه به فاکتورهای حفظ و نگهداری، عمر طولانی قطعه مد نظر است، مناسب هستند. از این نوع آلیاژها برای پوشش آستری ورق‌های کوئیل نیز استفاده می‌شود.

گالفان یک، آلیاژی است که حاوی فلز روی و ۵ درصد وزنی آلومینیوم و گالفان دو، آلیاژی از روی بوده که دارای ۵۵ درصد وزنی آلومینیوم هستند و بعنوان پوشش جهت کنترل خوردگی سازه‌های فولادی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. در روند تولید بین پوشش‌های گالفان و گالوانیزه و گالوالوم، تنها اختلاف اساسی بین این آلیاژ، مخلوط به کار گرفته شده در حمام مذاب روی است. ریزساختار این پوششها، در اصطلاح یوتکتیک نامیده می‌شود. این پوششها یک ترکیب منحصر به فرد آلیاژی است و در دمای خاصی که به یوتکتیک آلیاژ معروف است منجمد می‌شود. ساختار یوتکتیک یک زنجیره‌ای متناوب و ظریف، غنی از فلز روی در زمینه‌ای از صفحات آلومینیوم است [۴]. برای ایجاد یک ساختار فلزی محکم و خواص مطلوب پوشش، سرد کردن با سرعت بالا بعد از خارج کردن فولاد لعاب داده شده از حمام فلز مذاب، ضروری است. ساختار محکم این پوشش دارای خاصیت شکل‌پذیری عالی است. گالفان می‌تواند در کاربردهای شکل‌دهی از قبیل کشش بالا مورد استفاده قرار بگیرد. میزان آلومینیوم موجود، موجب افزایش خوردگی بیشتر این آلیاژ

اندازه گیری ظرفیت گرمایی آلیاژها، با استفاده از یک دستگاه جدید نشان داده شده در شکل ۱ با کمک گروه فیزیک، دانشگاه ملی تاجیکستان انجام شده است [۸].

شده است. از فلز روی آزمایشگاهی مارک TS1، آلومینیوم با مارک A7 و آلیاژ آن با اربیم ۲٪ استفاده شده است.



شکل (۱): طرح کلی نصب دستگاه به منظور اندازه گیری ظرفیت گرمایی آلیاژها

یک گراف با استفاده از دما (T)، و زمان سرد شدن نمونه (t) با تابع  $T=f(t)$  و پردازش نتایج اندازه گیری شده، در کامپیوتر با استفاده از نرم افزار اکسل مایکروسافت آفیس رسم و نمودار با استفاده از نرم افزار سیگما پلات ترسیم شده‌اند. به عنوان یک قانون، می‌توان رابطه‌ای پیدا کرد که تخمین خطای آزمایش آن کمتر از ۱٪ است.

### ۳- نتایج و بحث

بررسی‌ها نشان می‌دهد که ضریب رگرسیون کمتر از ۰/۹۹۹ نیست و این مساله دقت انتخاب تابع تقریب زده شده را تایید می‌کند. با توجه به محاسبات انجام شده وابستگی منحنی سرد شدن نسبت به زمان از معادله‌ی (۱) پیروی می‌کند:

$$T = ae^{-bt} + pe^{-kt} \quad (1)$$

که در آن  $a, b, p, k$  ضرایب ثابت هستند. با دیفرانسیل گیری از معادله‌ی فوق معادله‌ی (۲) بدست می‌آید:

$$\frac{dT}{dt} = -abe^{-bt} - ke^{-kt} \quad (2)$$

سیستم منبع الکتریکی (شماره ۱) بر روی یک نیمکت که می‌تواند به سمت چپ و راست حرکت کند، نصب شده است. نمونه (شماره ۲، قسمتی که می‌تواند حرکت کند) یک استوانه به قطر ۱۶ mm و ارتفاع ۳۰ mm و با حفره‌ای در انتهای آن می‌باشد، که یک ترموکوپل در آن قرار داده شده است. سر ترموکوپل به یک دماسنج دیجیتال (شماره ۴، مولتی متر دیجیتال DT9208L) متصل شده است. کوره از طریق یک اتوترانسفورماتور آزمایشگاهی (لاتر) با تنظیم ولتاژ روی ۳۰V روشن می‌شود (شماره ۵). دمای اولیه با استفاده از دماسنج دیجیتال ثبت می‌شود. نمونه در کوره قرار می‌گیرد و بصورت کنترل شده تا  $600^{\circ}\text{C}$  با خواندن دما از روی دماسنج دیجیتال حرارت داده شده و سپس نمونه به سرعت از کوره خارج می‌شود. در این نقطه درجه حرارت (دماسنج دیجیتال عدد  $600^{\circ}\text{C}$  را باید نشان بدهد) ثابت است و به طور همزمان با استفاده از کرنومتر (شماره ۶) زمان سرد شدن نمونه ثبت می‌شود. دمای دماسنج دیجیتالی هر ۱۰ ثانیه در کامپیوتر (شماره ۷) تا قبل از رسیدن دمای نمونه به زیر ۳۵ درجه سانتی گراد ثبت می‌شود.

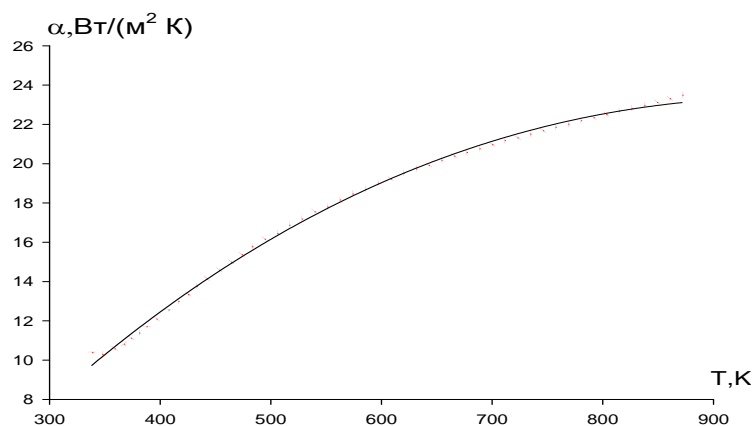
از معادله (۱) دمای سرد شدن و از معادله (۲) ظرفیت گرمای ویژه نمونه های مورد آزمایش بدست می آید. شکل ۲ و ۳، وابستگی ضریب هدایت حرارتی Zn با مارک TS1 و آلومینیوم A7 نسبت به دما را نشان می دهد. وابستگی ظرفیت گرمای ویژه روی و آلومینیوم نسبت به دما در معادلات ۳ و ۴ آورده شده است.

معادله ی (۳) برای فلز آلومینیوم در محدوده ی دمایی  $873K - 293K$  و معادله ی (۴) برای فلز روی در محدوده ی دمایی  $693K - 293K$  بدست آمده است. یک رفتار غیر عادی نیز در نقاطی در محدوده ی دمایی  $520K - 530K$  از نمودار ظرفیت گرمایی - دما مشاهده می شود که به دلیل تغییر فاز از نوع درجه دوم است. بعنوان مثال، شکل های ۴ و ۵ وابستگی گرمای ویژه به دمای آلیاژهای Zn5Al و Zn55Al که اربیم به آن اضافه شده است را نشان می دهد.

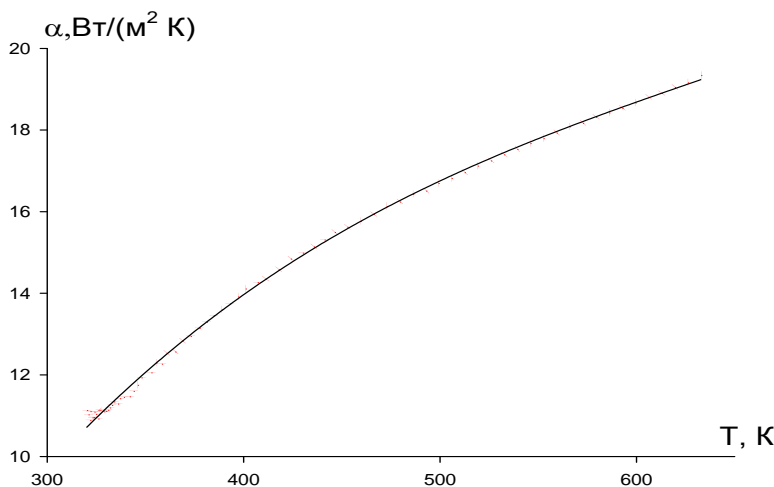
از معادله (۱) دمای سرد شدن و از معادله (۲) ظرفیت گرمای ویژه نمونه های مورد آزمایش بدست می آید. شکل ۲ و ۳، وابستگی ضریب هدایت حرارتی Zn با مارک TS1 و آلومینیوم A7 نسبت به دما را نشان می دهد. وابستگی ظرفیت گرمای ویژه روی و آلومینیوم نسبت به دما در معادلات ۳ و ۴ آورده شده است.

$$C_p = 699.84 + (96.02 \times 10^{-2}) T - (12 \times 10^{-4}) T^2 + (0.864 \times 10^{-6}) T^3 \quad (3)$$

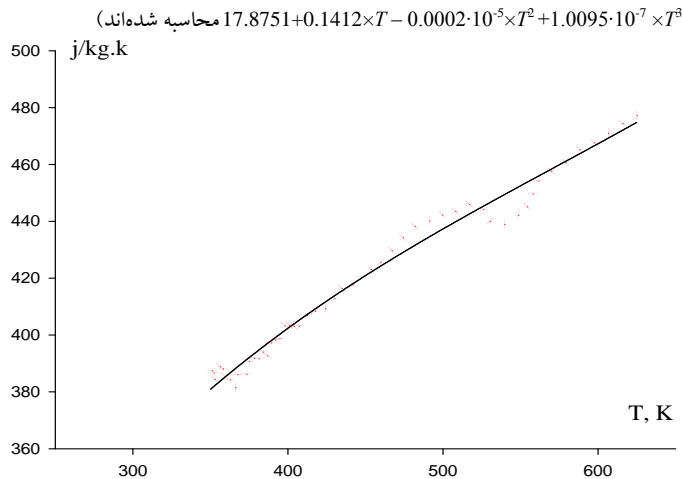
$$C_p = 325.44 + (36.9 \times 10^{-2}) T - 7 \cdot 10^{-4} T^2 + (0.76 \times 10^{-6}) T^3 \quad (4)$$



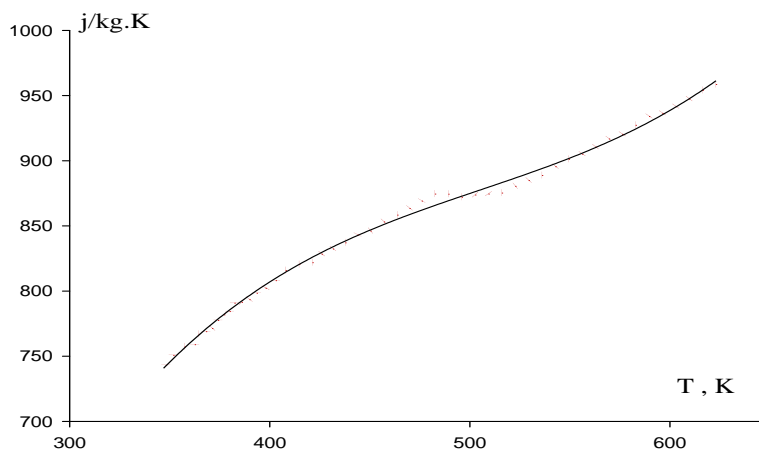
شکل (۲): وابستگی ضریب هدایت حرارتی آلومینیوم با مارک A7 نسبت به دما. (نقاط برای نمونه های مورد آزمایش از با استفاده از فرمول  $\alpha = -11.5564 + 0.0801 \times T - 5.3536 \cdot 10^{-5} \times T^2 + 8.3460 \cdot 10^{-9} \times T^3$  محاسبه شده اند)



شکل (۳): وابستگی ضریب هدایت حرارتی فلز روی با مارک TS1 نسبت به دما. (نقاط برای نمونه های مورد آزمایش با استفاده از فرمول  $\alpha = -$



شکل (۴): وابستگی گرمای ویژه ( $C_p$ ) آلیاژ Zn5Al-0.5%Er نسبت به دما (T). (نقاط منحنی با استفاده از فرمول  $C_p = C_{p0} + mT + nT^2 + gT^3$  محاسبه شده است).



شکل (۵): وابستگی گرمای ویژه ( $C_p$ ) آلیاژ Zn55Al-0.01%Er نسبت به دما (T). (نقاط منحنی با استفاده از فرمول  $C_p = C_{p0} + mT + nT^2 + gT^3$  محاسبه شده است).

پارامترهای ترمودینامیکی (آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس) برای آلیاژهای Zn5Al و Zn55Al که اربیم به آنها اضافه شده است با استفاده از معادلات (۳) و (۴) و استفاده از مراجع به صورت زیر محاسبه می گردد:

-آنتالپی (J/mol)

$$H(T) = 19.5354T + (1.2765 \times 10^{-2})T^2 - (1.223 \times 10^{-5})T^3 + (7.525 \times 10^{-9})T^4,$$

$$H(T) = 20.9938T + (1.2157 \times 10^{-2})T^2 - (1.4233 \times 10^{-5})T^3 + (4.6677 \times 10^{-9})T^4$$

- آنترپی (J/mol.K)

$$S(T) = 19.5354 \ln T + (2.553 \times 10^{-2})T - (1.835 \times 10^{-5})T^2 + (1.0033 \times 10^{-8})T^3,$$

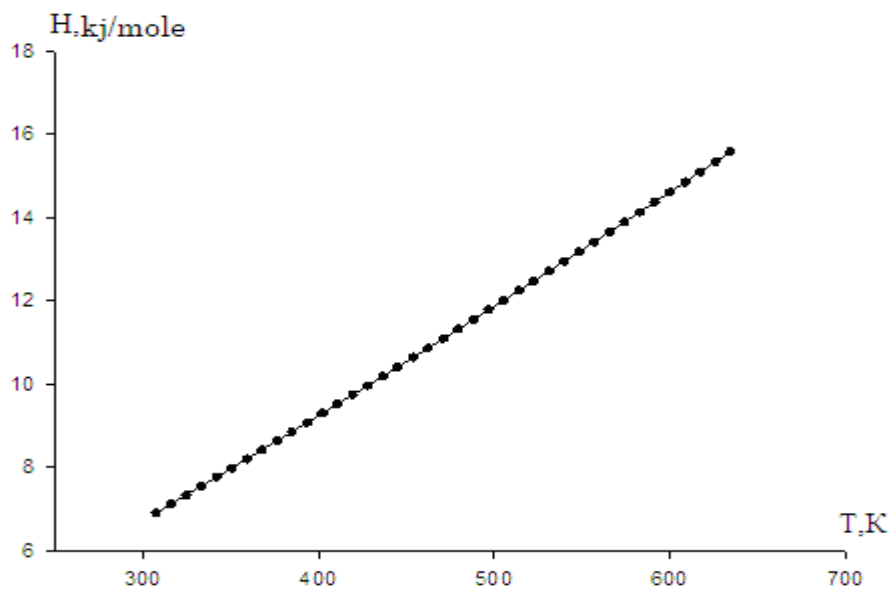
$$S(T) = 20.9938 \ln T + (2.4315 \times 10^{-2})T - (2.135 \times 10^{-5})T^2 + (1.5559 \times 10^{-8})T^3$$

- انرژی آزاد گیبس (J/mol)

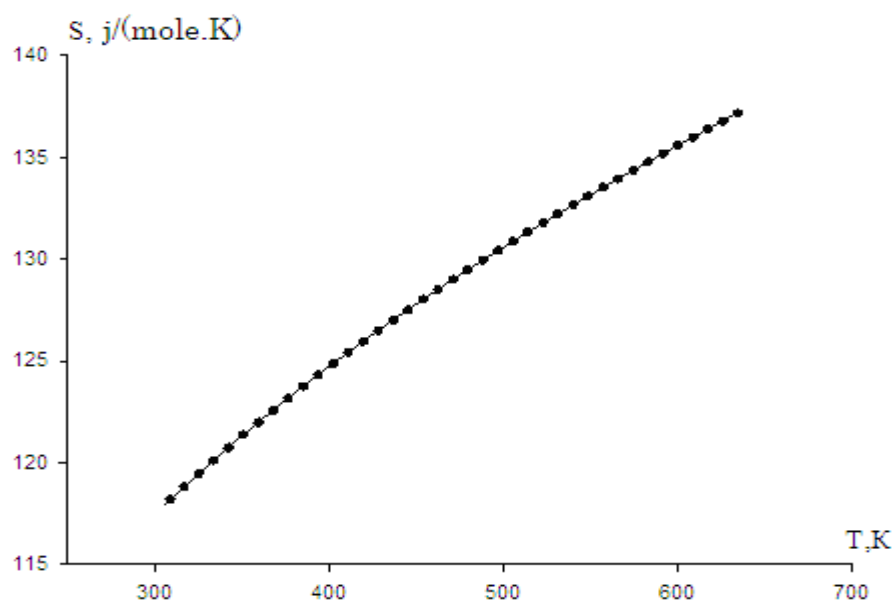
$$G(T) = -19.5354T(\ln T - 1) - (1.2765 \times 10^{-2})T^2 + (6.12 \times 10^{-6})T^3 - (2.508 \times 10^{-9})T^4,$$

$$G(T) = -20.9938T(\ln T - 1) - (1.2158 \times 10^{-2})T^2 + (7.117 \times 10^{-6})T^3 - (3.89 \times 10^{-9})T^4$$

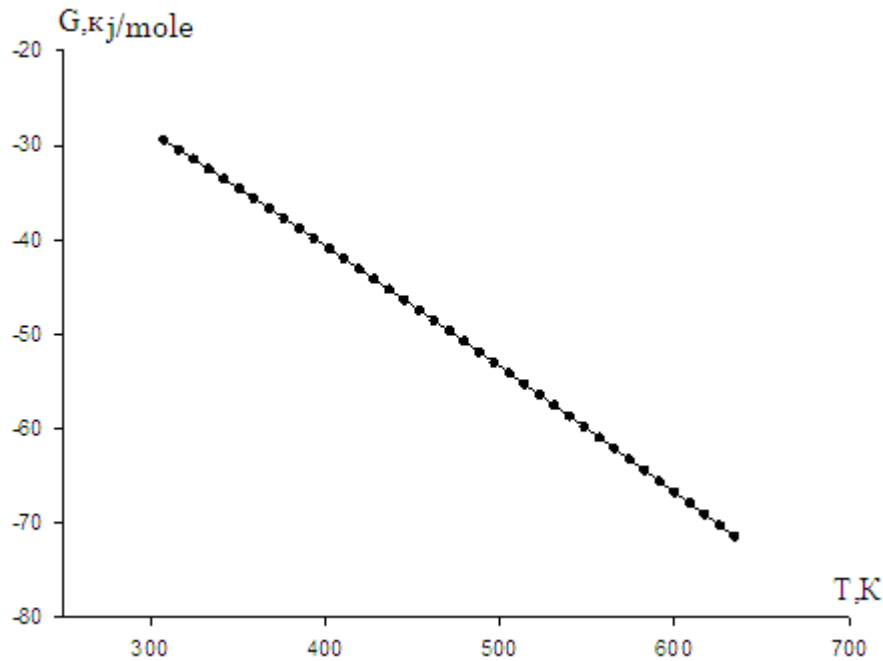
به عنوان مثال نمودار وابستگی آنتالپی Zn5Al، آنتروپی Zn55Al و انرژی آزاد گیبس به ترتیب در شکل‌های ۶ تا ۸ آورده شده است.



شکل (۶): وابستگی آنتالپی آلیاژ Zn5Al که ۰.۰۱٪ ارییم به آن اضافه شده است نسبت به دما



شکل (۷): وابستگی آنتالپی آلیاژ Zn55Al که ۰.۱٪ اربیم به آن اضافه شده است نسبت به دما.



شکل (۸): وابستگی انرژی آزاد آلیاژ Zn55Al که ۰.۱٪ اربیم به آن اضافه شده است نسبت به دما

شود که به دلیل تغییر فاز از نوع درجه دوم است. با محاسبه ظرفیت گرمای ویژه، آنتروپی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس تخمین زده شد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

از دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان که طبق قرارداد شماره ۳۱۴۱/۹۴۵۰۰ - ۱۵/۱۲/۹۴ حمایت مالی از این پژوهش را بر عهده داشته است، قدردانی می شود.

#### ۶- مراجع

- [1] R. Amini Nadzhafobodi, A. Meysami & h. Sharifi, Korroziya alyuminiyevykh splavov: Korrozionnoe povedenie alyuminiya, legirovannogo elementami grupp 1-8, Lap Lambert Academic Publishing, Germany, pp. 25, 2013
- [2] I. N. Ganiev & T. M. Umarov, "Corrosion of Double Aluminum Alloys in the Neutral Ambience", Science, Dushanbe, pp. 258, 2007.

در بررسی‌های انجام شده مشاهده گردید که با افزایش دما، آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس آلیاژهای Zn5Al و Zn55Al که اربیم به آنها اضافه شده است افزایش می‌یابد. در تمامی سیستم‌های مورد مطالعه، در محدوده دمایی ۵۲۰-۵۳۰K نمودار ظرفیت گرمای ویژه-دما، تغییر شیب دمایی مشاهده می‌شود که به دلیل تغییر فاز از نوع درجه دوم است. با محاسبه ظرفیت گرمای ویژه، آنتروپی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس تخمین زده شد.

#### ۴- نتیجه گیری

در بررسی‌های انجام شده مشاهده گردید که با افزایش دما، آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس آلیاژهای Zn5Al و Zn55Al که اربیم به آنها اضافه شده است افزایش می‌یابد. در تمامی سیستم‌های مورد مطالعه، در محدوده دمایی ۵۲۰-۵۳۰K نمودار ظرفیت گرمای ویژه-دما، تغییر شیب دمایی مشاهده می‌شود.

- [8] Z. Nizomov, B. N. Gulov, A. D. Saidov & H. Avezov, "Measurement of specific heat of solids with cooling method", National, Tajikistan, pp. 136, 2010.
- [9] Z. Nizomov, B. N. Gulov, A. D. Saidov & Z. Avezov, "Investigation of the specific heat of aluminum, copper, zinc and cooling method and comparison with the Debye theory", 1th Scientific - practical Conference on Prospects for the development of science and education Dushanbe, pp. 188-191, 2010.
- [10] A. Z. Nizomov, B. A. Gulov, I. N. Ganiev, A. D. Saidov, F. W. Obidov & B. B. Eshove, Investigation of temperature dependence on specific heat of high purity grade aluminum A7 Dan Melli, Dushanbe, pp. 53-59, 2011.
- [11] Z. Nizomov, B. N. Gulov, A. D. Saidov & H. Avezov, "Measurement of specific heat of solids with cooling method", National, Tajikistan, pp. 136-141, 2010.
- [3] H. Dafydd, D. A. Worsley & H. N. Mc Murray, Corrosion (Sci), pp. 366, 2005.
- [4] R. Amini, Z. Obidov & I. Ganiev, "Anodnye zashchitnye tsink-alyuminievye pokrytiya s beryllium i magnum: Teplovye", termodinamicheskie, kineticheskie, pp. 11, 2012.
- [5] Z. Obidov, I. Ganiev, "Corrosia splava Al+2.18% Fe, legirovannogo elementami padgroppi Galli", Lap Lambert Academic Publishing, Germany, pp. 144, 2011.
- [6] M. Benabdoun, N. Bellel, "Effects of Thermomechanical Treatments on the Thermal Expansion Coefficient of Some Aluminium Alloys", Sciences & Technologie, University of Mentouri, pp. 50, 2007.
- [7] R. N. Amini, Z. R. Obidov & I. N. Ganiev, "Anodnie zashitnie Zinc-Aluminevi pakratie c Berilliem e magniem", Lap Lambert Academic Publishing, Germany, pp. 89, 2012.