

بررسی مشخصات نانو فیلم اکسید سطحی مذاب در آلیاژ ZA27

مهدی مهربان^۱، مهدی دیوانداری^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد ریخته‌گری دانشگاه علم و صنعت ایران (Mehdimehrabian@gmail.com)

۲- دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران (Divandari@iust.ac.ir)

Study of the characteristics of Nano Surface Oxide Film in ZA27 Alloy

M.Mehrabian¹, M.Divandari^{2*}

1) M.Sc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, (mehdimehrabian@gmail.com)

2) Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, (divandari@iust.ac.ir)

چکیده

اکسیداسیون مذاب‌های حاوی فلزات اکسید شونده، چنانچه مذاب در معرض اتمسفر غیر حفاظت شونده باشد، اغلب باعث تشکیل یک فیلم جامد در سطح مذاب می‌شود. تشکیل فیلم هم در مرحله ذوب و هم در مرحله حرکت مذاب درون قالب، یعنی مرحله ریخته‌گری، امکان‌پذیر است. این فیلم‌ها منشاء بسیاری از عیوب مانند حفرات گازی و انقباضی بوده و قابلیت اعتماد قطعات ریخته‌گری را کاهش می‌دهند. در این تحقیق با استفاده از دمش حباب هوا به توده‌ی ذوب در حین فرایند ذوب‌ریزی و تشکیل ساندویچ اکسید-فلز-اکسید بر روی مشخصات فیلم اکسید سطحی مذاب آلیاژ ZA27، مطالعه به کمک میکروسکپ الکترونی و دستگاه آنالیز اشعه‌ی ایکس صورت گرفت. بدین منظور هوا، جهت تشکیل حباب با فشار ۰.۱۲ مگاپاسکال وارد مذاب و با تشکیل ساندویچ اکسید-فلز-اکسید بین دو حباب یا چند حباب مجاور، ساندویچ تشکیل شده استخراج شد. نتایج نشان داد که ضخامت فیلم‌های اکسیدی زمان کوتاه آلیاژ ZA27 در محدوده‌ی ۳۰-۱۵۰ نانومتر تغییر می‌کند. آثار ناشی از ورود این فیلم‌ها مورد بحث قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون، آلیاژ ZA27، تلاطم، مورفولوژی، ضخامت فیلم اکسیدی

Abstract

When the melt is in the nonprotective atmosphere, Oxidation of alloys containing non-noble metals mainly results in a solid film formation on the melt surface. Formation of the film either in the melting stage or in the melt movement stage into the mould, *i.e.* casting stage is possible. Solid oxide films seem to be one of the main reasons for porosities and they decline the reliability of the castings. In this study, with air blowing into the bulk of melt during pouring process and formation of oxide-metal-oxide sandwich, characteristics of surface oxide films in casting stage by OMO sandwich method have been investigated through SEM and EDS. To form bubbles, air was blown at 0.12 MPa into the melt and with the formation of OMO sandwich between two or more bubbles, process was stopped. Results show that thickness of short time oxide films in ZA27 alloy change in the range of 30-150nm. Possible consequences of the characteristics of the oxide films are discussed.

Key words: oxidation, ZA27 alloy, turbulence, morphology, oxide film thickness

(کد: ۹۱۱۰۶۲)

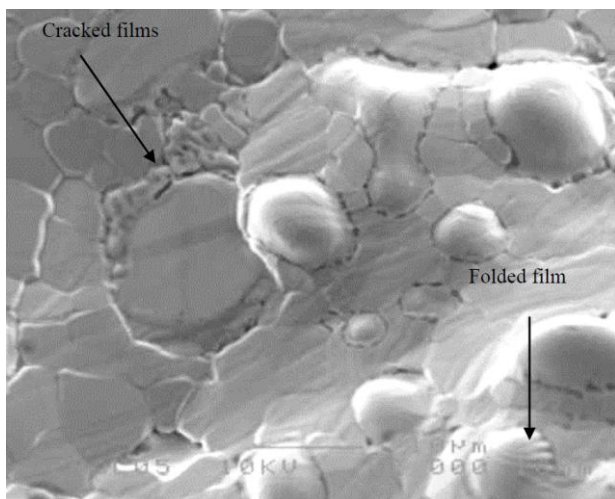
مقدمه

اکسیداسیون مذاب‌های حاوی فلزات اکسید شونده اغلب باعث تشکیل یک فیلم جامد در سطح مذاب می‌شود. چنانچه از تشکیل این فیلم‌های جامد در مرحله تهیه ذوب درون کوره جلوگیری شود، که این کار با استفاده از فلاکس‌های پوششی و یا کاربرد گاز خنثی امکان‌پذیر است، هنوز خطر تشکیل سریع این فیلم‌های جامد روی سطح مذاب در مرحله ریخته‌گری، یعنی مرحله حرکت مذاب درون قالب منتفی نیست. تشکیل فیلم در این مرحله، که البته بسیار کوتاه است، خطرات ناشی از ورود فیلم‌های اکسیدی^۱ جامد دو لایه و تفرق در خواص و عدم اعتماد به قطعه را به همراه دارد. آلیاژهای روی-آلومینیم (سری ZA) برای ریخته‌گری ماسه، قالب‌های دائمی، قالب‌های پوسته‌ای و روش‌های ریخته‌گری دایکاست فشار بالا^۲ مناسبند. این آلیاژها ترکیب مناسبی از خواص مثل دمای ریختگی پایین، قابلیت ریخته‌گری خوب، استحکام مناسب و خواص معادل و اغلب برتر در مقایسه با یاتاقان‌های برنزی^۳ را ارائه می‌دهند [۱، ۲]. با افزایش مقدار آلومینیم در این سری از آلیاژها، استحکام و چقرمگی افزایش می‌یابد به طوری‌که آلیاژ ZA27 می‌تواند در شرایط ریخته‌گری به استحکام ۴۴۰ مگاپاسکال برسد که عملاً نسبت به همه‌ی آلیاژهای آلومینیم و منیزیم حتی بعد از عملیات حرارتی استحکام بالاتری دارد [۳].

حضور آلومینیم در آلیاژهای پایه روی علاوه بر افزایش استحکام، برای کاهش حملات ناشی از عناصر موجود در بوته‌ی فولادی و اجزای ماشین دایکاست طراحی شده است. آلومینیم با ایجاد یک اکسید نازک و محافظ از به وقوع رسیدن این فرایندها جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، حدود ۸۰ درصد آلیاژهای روی به وسیله‌ی فرایند دایکاست ریخته‌گری می‌شوند. مقدار نسبتاً کمی نیز به صورت ثقی در قالب‌های ماسه‌ای یا دائم ریخته‌گری می‌شوند. با توجه به این که آشفستگی سطحی^۴ مذاب مهمترین پدیده‌ی ورود لایه‌های اکسیدی به مذاب است و از آنجایی که در فرایند ریخته‌گری تحت فشار آشفستگی‌های بسیار شدیدی وجود دارد، حضور این لایه‌ی اکسیدی آلومینیم در آلیاژهای روی از نقطه نظر کیفیت ریختگی می‌تواند مشکلات متعددی مثل محبوس شدن حباب‌های هوا و فیلم‌های اکسیدی دو لایه را به وجود آورد

[۳].

بررسی سطح شکست قطعه‌ای از آلیاژ Zn-5Al که به صورت دایکاست ریخته‌گری شده است حضور فیلم‌های اکسیدی در مقطع شکست و همچنین در سطح درونی حباب‌های دم‌دار^۶ را نشان داده است (شکل ۱). بعلاوه مشخص شده است که حضور این فیلم‌های اکسیدی باعث ایجاد عیب نشتی^۷ و کاهش شدید خواص مکانیکی می‌شود [۴].



شکل ۱) فیلم سطحی، داخل یک حباب گیر افتاده در یک آلیاژ Zn-5Al، که سطح دندربتها را پوشانده است. فیلم در مناطقی چین خوردگی ناشی از انقباض مذاب و جامد را نشان می‌دهد. همچنین به دلیل تنش‌های انجماد در بعضی نواحی ترک ایجاد شده است [۴].

در مورد اکسیداسیون فلز روی در حالت مذاب اطلاعات بسیار کمی وجود دارد. اکثر داده‌های منتشر شده در مورد اکسیداسیون این فلز در حالت ساکن^۸ مذاب و درون بوته یا مخزن ذوب بوده و تحقیقات کمی بر روی اکسیداسیون روی در حالت دینامیک^۹، در فاصله حرکت مذاب درون قالب، انجام شده است. برمن و همکارانش [۵] اکسیداسیون روی خالص در حالت مذاب را از طریق حباب دهی بخار آب بررسی کردند. وی با محاسبه‌ی ثابت نرخ اکسیداسیون نتایج کار خود را با کارهایی که توسط دیگر محققان انجام شده بود، مقایسه کرد. این محققین در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به ثابت نرخ در حدود $1 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ رسیده و آنرا گزارش کردند.

اکسیدی تشکیل شده در ایجاد عیوبی همچون ترکها و تخلخل‌های گازی و انقباضی نقش قابل توجهی دارند.

مواد و روش تحقیق

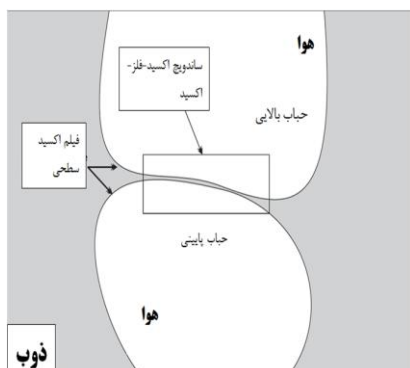
برای تولید آلیاژ ZA27 از فلزات خالص تجاری آلومینیم، روی، مس و منیزیم استفاده شد. در ابتدا مقدار محاسبه شده ای از آلومینیم در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتیگراد ذوب شد. سپس برای شروع آلیاژسازی در ابتدا مس اضافه شد و با استفاده از میله‌ی گرافیتی به صورت دستی ذوب در بوتله‌ی گرافیتی در یک کوره‌ی المانی هم زده شد. در ادامه برای افزودن شمش روی، دمای ذوب تا محدوده دمایی مورد نظر برای ذوب ریزی آلیاژ ZA27 (۵۵۰-۵۸۰ درجه‌ی سانتیگراد) پایین آورده شد. در مرحله‌ی آخر، اندکی قبل از فرایند ذوب ریزی مقدار اندک منیزیم نیز به مذاب اضافه شد و بوسیله‌ی میله‌ی گرافیتی و هم زدن دستی به صورت یکنواخت حل شد. نهایتاً ترکیب این آلیاژ از طریق آنالیز کوانتومتری به صورتی که در جدول ۱ آورده شده، بدست آمد.

گبهار اکسیداسیون روی مذاب را در هوا بررسی کرد و به ثابت نرخ $2.75 \times 10^{-11} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد رسید [۶]. کپ نیز اکسیداسیون روی خالص مذاب را در اکسیژن و به صورت ساکن بررسی کرد و به ثابت نرخ $1.29 \times 10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ رسید [۷]. اعداد بدست آمده تفاوت عمده‌ی ریخته‌گری در حالت ساکن و دینامیک و تاثیر شرایط ریخته‌گری^۱ بر روی اکسیداسیون را نشان می‌دهند. این نتیجه قبلاً توسط وایت من و فری [۸] در مورد اکسیداسیون آلومینیم مذاب تایید شده بود. در مورد اکسیداسیون آلیاژهای Zn-Al تنها مطالعاتی بر روی پوشش‌های^{۱۱} مورد استفاده در فولادها انجام شده است [۱۰] و [۹].

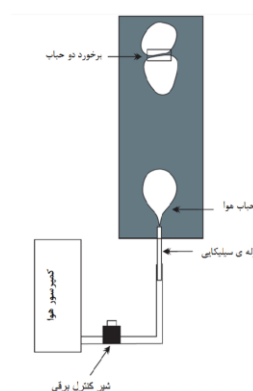
روش ساندویچ اکسید-فلز-اکسید^{۱۲} به عنوان شبیه سازی از حالت واقعی آشفستگی (با توجه به این که آشفستگی باعث ایجاد حباب‌های هوا در محفظه قالب می‌شود) برای بررسی مشخصات مختلف فیلم‌های اکسیدی تشکیل شده در آلیاژ ZA27 مورد استفاده قرار گرفت. از مهمترین مشخصات این فیلم‌ها مورفولوژی چین خورده و ضخامت تشکیل شده‌ی آنها است. از طریق این دو مشخصه می‌توان به جدیت عیوب وارد شده به توده‌ی ذوب پی برد، بطوریکه مورفولوژی و ضخامت فیلم‌های

جدول ۱) ترکیب آلیاژ ZA27

Zn	Sn	Mn	Pb	Cd	Mg	Cu	Al	عناصر
بقیه	۰/۰۲۸	۰/۰۰۶	۰/۰۴۸	۰/۰۰۲	۰/۰۱۷	۲/۳۷۲	۲۶/۳۲۰	درصد وزنی



(ب)



(الف)

شکل ۲) (الف) تصویر شماتیک تجهیزات آزمایش برای بدست آوردن نمونه‌های ساندویچ، (ب) نمای نزدیک از ساندویچ OMO

در هنگام ریختن آلیاژ مذاب از طریق یک لوله‌ی سیلیکایی^{۱۳} با قطر داخلی ۱.۵ میلی‌متر توالی پیوسته‌ای از حباب‌ها با فشار ۰.۱۲ مگاپاسکال به درون توده‌ی ذوب دمیده شد. از طریق این روش می‌توان تعدادی ساندویچ اکسید-فلز-اکسید یا OMO ایجاد کرد. شماتیک تجهیزات دستگاه و نحوه‌ی ایجاد ساندویچ اکسید-فلز-اکسید در شکل ۲-الف و ب نمایش داده شده است. پس از بدست آوردن نمونه‌ی مناسب و اعمال پوشش طلا بر روی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نوع Tescan-WEGA III و دستگاه آنالیز EDS مشخصات فیلم‌های اکسیدی بررسی شد.

نتایج و بحث

با توجه به شکل ۲-ب مشاهده می‌شود که آنچه به عنوان نمونه مورد استفاده در این تحقیق تهیه می‌شود در واقع استخراج یک لایه سه گانه از بین دو حباب مجاور است که طرح کلی ارائه شده در شکل نحوه‌ی انجماد آن را که بر اساس کارهای قبلی ساندویچ اکسید-فلز-اکسید نامیده شده است نشان می‌دهد. بایستی توجه داشت که در طول پیش روی فرایند انجماد ضخامت سطح اکسید در حال افزایش است. هنگامی که حباب از نوک لوله‌ی سیلیکایی قرار داده شده در کف قالب جدا می‌شود میل دارد که بر اساس قانون استوکس^{۱۴} که بر اساس تعادل نیروی ثقل و نیروی شناوری^{۱۵} و اصطکاک ناشی از حرکت ذره (در اینجا حباب) تعریف می‌شود به سمت بالا حرکت کند.

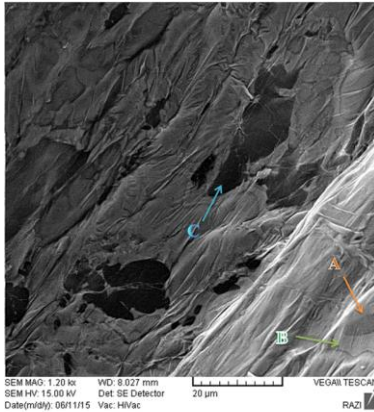
$$V_s = \frac{2r^2}{9\mu} g (\rho_f - \rho_p) \quad (1)$$

در این معادله V_s سرعت حرکت حباب (یا ذره) برحسب متر بر ثانیه، r شعاع حباب (یا ذره) بر حسب متر، g شتاب ثقل بر حسب متر بر مجذور ثانیه، ρ_p چگالی حباب (یا ذره)، ρ_f چگالی سیال هر دو بر حسب کیلوگرم بر مترمکعب و μ ویسکوزیته دینامیکی^{۱۶} بر حسب پاسکال بر ثانیه است. بر اساس این رابطه در مواردی که چگالی سیال بالاتر از چگالی فاز دوم (منظور از فاز دوم حباب یا ذره است) باشد فاز دوم به سمت بالا حرکت

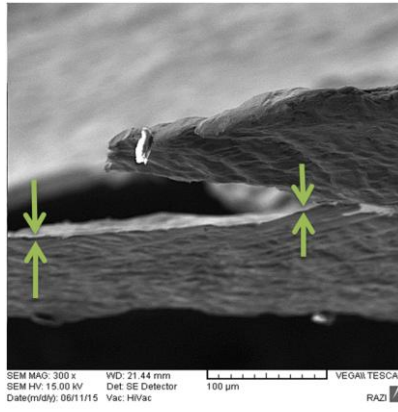
می‌کند. با حرکت حباب‌های ایجاد شده به سمت بالا در داخل حباب، مذاب با هوا واکنش کرده و یک لایه جامد اکسید در سطح داخلی حباب به سرعت تشکیل می‌شود. وقتی اولین حباب در حال حرکت به سمت بالا در اثر افزایش ویسکوزیته مذاب گیر می‌افتد حباب‌های ارسالی بعدی پشت آن قرار می‌گیرند. دیده شده است که در هنگام حرکت حباب به سمت سطح بالایی قطعه‌ی ریختگی حباب دچار تغییر شکل شده (شکل ۲-الف و ب) و این پدیده باعث می‌شود ضخامت بخش‌های مختلف ساندویچ تشکیل شده یکسان نباشد. به هر حال این نکته که با فشار حباب دوم به حباب اول (یعنی حبابی که قبل از آن بالا رفته و به دلیل افزایش ویسکوزیته مذاب در اثر افزایش فاز جامد اولیه متوقف شده است) مذاب بین آنها تخلیه به طرفین شده و نازک می‌شود در شکل ۲-ب نمایش داده شده است [۱۱].

تصاویر ارائه شده در شکل ۳-الف و ب نمای جانبی ساندویچ تشکیل شده در آلیاژ ZA27 را نشان می‌دهند. همان طور که از شکل ۳-الف پیداست ضخامت ساندویچ اکسید-فلز-اکسید حدود ۴۵ میکرومتر برآورد شده است. این ضخامت امکان بررسی فیلم اکسید سطحی را فراهم نمی‌سازد اگر چه نمایش دهنده وجود یک فیلم نازک سطحی بر روی سطح بیرونی ساندویچ و بر روی دندریت‌های^{۱۷} قابل مشاهده در نمای بیرونی ساندویچ اکسید-فلز-اکسید هست. شکل ۳-ب نواحی از ساندویچ OMO را نشان می‌دهد که در آن ضخامت به حدود ۲.۵ تا ۳.۵ میکرومتر رسیده است. شکل ۳-پ بخش دیگری از ساندویچ را نشان می‌دهد که در آن جزییات زیادی منعکس شده است. این جزییات شامل نواحی مانند ناحیه A که در آن دندریت فلز جامد شده در زیر لایه ای از اکسید قرار گرفته است و همچنین ناحیه B که جامدی در بین دو لایه اکسید نیست و فقط دو لایه اکسید به هم رسیده‌اند. پیکان C به قسمتی اشاره دارد که به رنگ مشکی است و این نشان دهنده قسمتی است که هیچ فلزی در آن وجود ندارد و فقط یک لایه نازک نانومتری اکسید حضور دارد. این لایه نانومتری ضخامتی در محدوده ۳۰ تا ۴۰ نانومتر دارد که در بخش‌های بعدی نحوه اندازه‌گیری آن مشخص می‌شود.

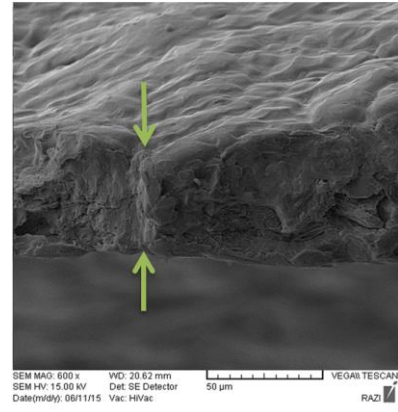
برای مشخص شدن نحوه و شرایط تشکیل و روشن شدن بیشتر ماهیت ساندویچ اکسید-فلز-اکسید لازم است مجدداً به



(پ)



(ب)



(الف)

شکل ۳) (الف) شکلی از لبه‌ی ساندویچ تشکیل شده در آلیاژ ZA27، (ب) شکلی از مقطع دیگر لبه‌ی ساندویچ، (پ) تصویر از ناحیه مناسب از ساندویچ تشکیل شده که نماهای نزدیک آن برای تهیه اطلاعات و اندازه‌گیری ضخامت و مورفولوژی فیلم اکسید سطحی قابلیت استفاده دارد.

می‌رسد در این آلیاژ تنها نزدیک شدن فیلم‌های اکسیدی اتفاق می‌افتد (شکل ۴-پ و ت) ولی احتمال دارد در نواحی معدودی انطباق و اتصال دو لایه‌ی اکسیدی اتفاق بیافتد. با توجه به این رفتار انجمادی^{۱۸} انتظار می‌رود میزان ذوب محبوس میان دو سطح اکسیدی و همچنین ضخامت ساندویچ تشکیل شده در این آلیاژ نسبت به آلیاژهای آلومینیم بیشتر باشد.

۱- تا خوردگی و چروکیدگی

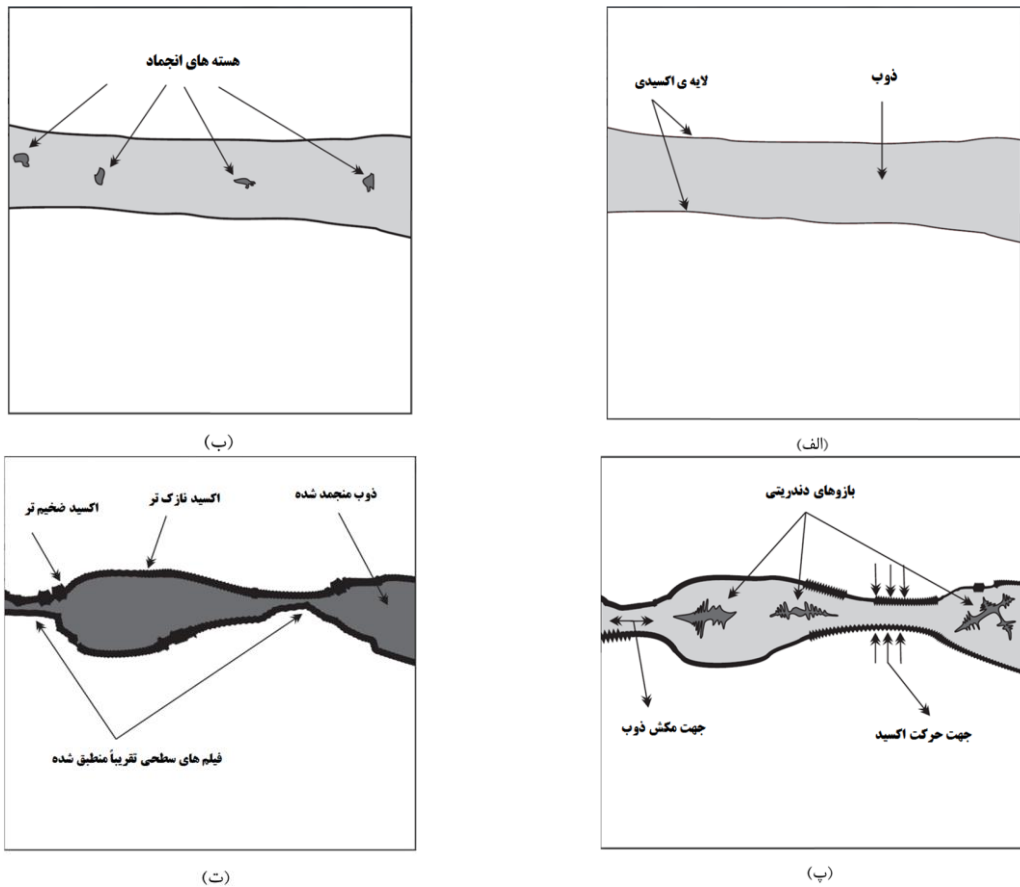
در کاری که میرک و همکارانش [۱۴] انجام دادند به بررسی دو نوع تغییر شکل در مورفولوژی فیلم‌های اکسیدی پرداختند که از طریق آن‌ها می‌توان به ضخامت فیلم اکسیدی رسید. تغییر شکل اول که به آن چین خوردگی^{۱۹} گفته می‌شد به علت اختلاف بین ضریب انقباض فلز مذاب و فیلم اکسیدیش که یک فاز سرامیکی است، به وجود می‌آید. زمانی که فلز منقبض می‌شود فیلم اکسیدی منقبض شده اما نه به اندازه‌ی خود ذوب، در نتیجه اکسید تحت تنش قرار می‌گیرد و از آنجایی که باید حالت ترشوندگی خود را با ذوب حفظ و همچنین خود را از تنش‌های وارده آزاد کند، مجبور به تغییر شکل می‌شود. تصاویر ۵-الف و ب نشان دهنده‌ی این نوع تغییر شکل هستند. شکل ۵-الف نشان دهنده‌ی چین خوردگی‌هایی است که در آلیاژ ZA27 به وجود آمده است. مقایسه‌ی چین خوردگی‌های بسیار ظریف این شکل با چین خوردگی‌های نسبتاً

تصویر شماتیک شکل ۲-ب مراجعه شود. این نکته که حباب دوم، که از پایین به سمت بالا حرکت می‌کند، ممکن است قادر نباشد با اعمال فشار تمام یا بخش عمده‌ای از مذاب بین دو حباب مجاور را تخلیه کند. این موضوع منجر به تشکیل ساندویچی می‌شود که ضخامت آن در نواحی مختلف از ۴۵ میکرومتر تا ضخامت‌های زیر ۳ تا ۴ میکرومتر تغییر کرده است و به اصطلاح یکدست نیست. با این وجود ساندویچ تشکیل شده می‌تواند اطلاعات خوبی در مورد فیلم اکسید آلیاژ مورد مطالعه به دست دهد. تشکیل ساندویچ با این مشخصات احتمالاً مربوط به نقطه ذوب کم آلیاژهای روی است که فاصله مذاب تا جامد آنها نسبت به دیگر فلزات صنعتی و همچنین محدوده پایین نقطه ذوب آنها (محدوده ۵۸۰-۴۲۰ درجه سانتیگراد) تهیه ساندویچ OMO را با ویژگیهای ناشی از این شرایط همراه می‌سازد. به هر حال تهیه ساندویچ اکسید-فلز-اکسید در آلیاژهایی که قبلاً مورد تحقیق قرار گرفته‌اند [۱۲] منجر به ضخامت‌های یکدست در محدوده ۲۰-۱۰ میکرومتر شده است.

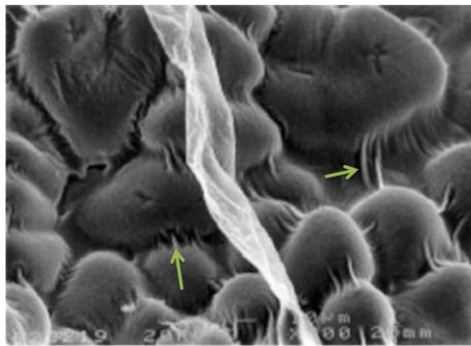
با توجه به این که محققین قبلی [۱۶-۱۱] که از روش ساندویچ اکسید-فلز-اکسید برای بررسی فیلم‌های اکسیدی استفاده کرده اند بر روی آلیاژهای آلومینیم و منیزیم متمرکز بوده و از آنجایی که دمای کاری این آلیاژها به نسبت بیشتر از دمای ریختگی آلیاژ ZA27 است (حدود ۲۰۰ درجه سانتیگراد بالاتر) در نتیجه به نظر

ذوب را نشان می‌دهد. میانگین برآمدگی‌های ایجاد شده در آلیاژ Al-5Mg در حدود ۳۰ میکرومتر و در آلیاژ ZA27 در حدود ۱۰ میکرومتر بود.

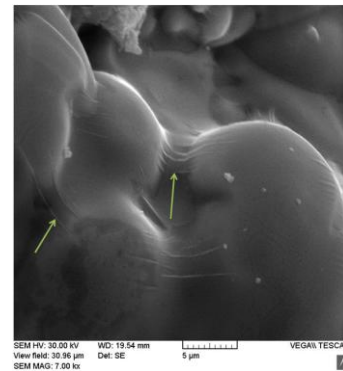
بزرگ آلیاژ Al-5Mg در شکل ۵-ب، نشان دهنده‌ی تفاوت عمده‌ی ضرایب انقباضی این دو آلیاژ نسبت به اکسیدهای خود است. شکل ۶ الف و ب شماتیک فرایند منقبض شدن فیلم اکسیدی و



شکل ۴ (الف) ذوب محبوس بین دولایه‌ی اکسیدی، (ب) هسته‌ی زایی جامد، (پ) کشش ذوب به سمت هسته‌ی جامد و خالی شدن ذوب در فواصلی بین هسته‌ها، (ت) پیشروی همزمان فرایند اکسیداسیون و انجماد و نزدیک شدن دو لایه‌ی اکسیدی به همدیگر.

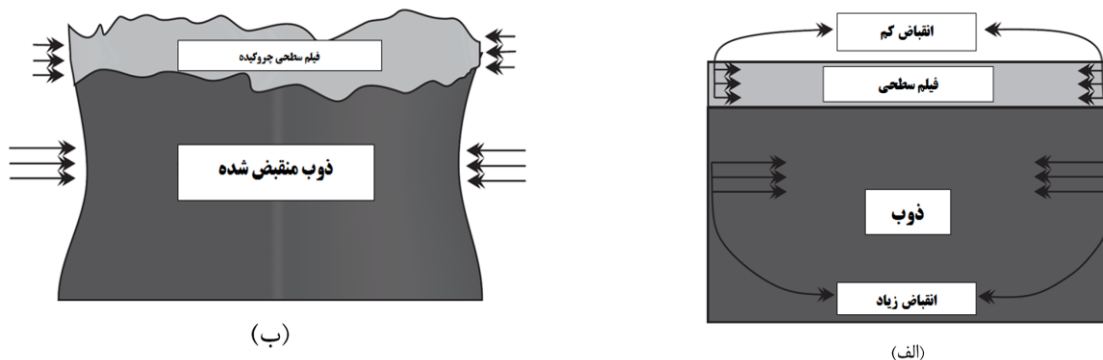


(ب)



(الف)

شکل ۵ (الف) چین خوردگی‌های ایجاد شده در آلیاژ ZA27 ناشی از تنش انقباضی، (ب) حضور همزمان تا و چین خوردگی در آلیاژ Al-5Mg [۱۶].



شکل ۶ (الف) تفاوت میزان انقباض مذاب و فیلم اکسید سطحی که بر روی آن تشکیل می‌شود، (ب) چروکیده شدن سطح اکسیدی به واسطه‌ی حفظ ترشوندگی و رهایی از تنش‌های وارده از طرف ذوب.

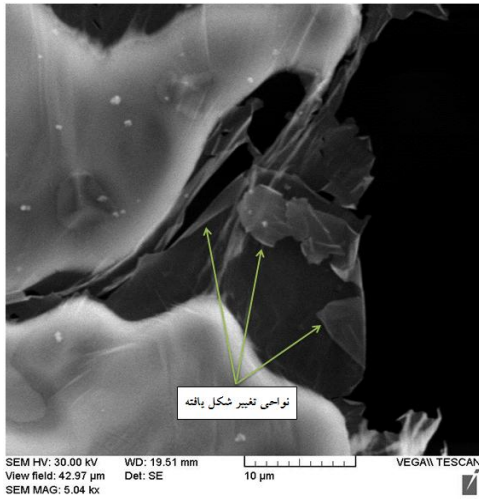
گرفت ضخامت فیلم در این آلیاژ بسیار کم است. میرک و همکارانش [۱۸] چنین فیلم‌های اکسیدی را در آلیاژ AZ91 مشاهده کردند. در تحقیقات گذشته [۱۱-۱۶] ضخامت فیلم اکسیدی بر اساس دو روش تخمین زده می‌شد: (۱) با استفاده از تصویر SEM گرفته شده از لایه‌ی ساندویچ و (۲) با استفاده از تاهای ایجاد شده روی فیلم اکسیدی. همان طور که پیشتر بحث شد به دلیل دمای ذوب ریزی پایین تر و به تبع آن زمان انجماد کوتاه تر این آلیاژ ضخامت ساندویچ اکسید-فلز-اکسید زیاد بوده و نمی‌توان از روش اول برای محاسبه‌ی ضخامت فیلم اکسیدی استفاده کرد.

روش دوم در آلیاژ ZA27 بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. تاهایی که در شکل ۸-الف و ب نشان داده شده بهترین حالت برای اندازه‌گیری ضخامت فیلم اکسیدی است، به دلیل اینکه این تها عمود بر تصاویر SEM بوده و به نظر می‌رسد تقریباً هیچ زوبی در میان آن محبوس نیست. با توجه به این نکته می‌توان با نصف کردن ضخامت تایی مورد نظر به مقدار ضخامت خود فیلم اکسیدی دست یافت. ضخامت فیلم در آلیاژ ZA27 در محدوده‌ی ۱۵۰-۳۰ نانومتر اندازه‌گیری شد که در مقایسه با نتایج بدست آمده در تحقیقات گذشته [۱۱-۱۶] به مراتب کمتر است. نکته‌ی دیگر مقدار کم پیک اکسیژن در آنالیز EDS از نقطه‌ی A است که در شکل ۸-پ نشان داده شده است. این مقدار نشان دهنده‌ی تمایل کم جذب اکسیژن در این آلیاژ و نهایتاً پایین بودن میزان اکسیداسیون در مقایسه با آلومینیم و آلیاژهای آن است.

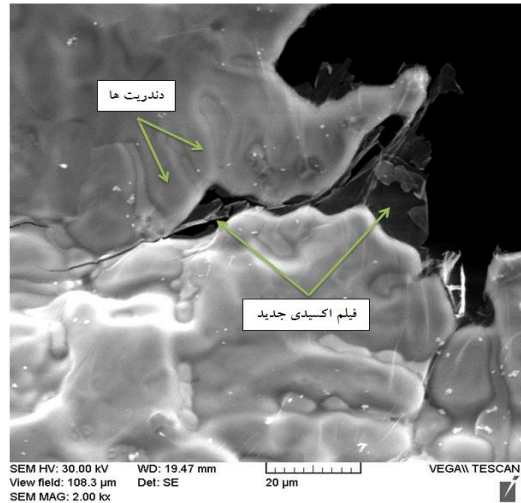
نوع دوم تغییر شکل به تاهای مکانیکی^{۲۰} مرسوم است. این نوع تا خوردن نتیجه‌ی آشفته‌گی فلز مذاب است، در حالی که قالب را پر می‌کند [۱۴، ۱۳]. با توجه به اینکه سطح زیرین فیلم در تماس کامل اتمی با ذوب قرار دارد در نتیجه این فیلم توسط ذوب به خوبی تر می‌شود [۱۳]. بنابراین، فیلم اکسید سطحی تحت تاثیر تنش‌های متلاطم ذوب قرار می‌گیرد و برای رهایی از این تنش‌ها مجبور به تغییر شکل شده و تا می‌خورد. این در حالی است که همزمان با آشفته‌گی و تلاطم، انقباض ذوب و فیلم اکسیدی نیز اتفاق می‌افتد. به همین دلیل است که در بعضی تصاویر حضور همزمان تا و چین خوردگی مشهود است. در شکل ۳-پ تنوع مختلفی از چین خوردگی‌ها و تاهای متفاوت نشان داده شده است.

۲- تخمین ضخامت فیلم

شکل ۷-الف و ب نمای دیگری از فیلم‌های اکسیدی جدید و حضور دندریتها را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود فیلم اکسیدی دچار اعوجاج و واپیچش شده و بخشی از آن بر روی بخشی دیگر تا خورده است. از آنجایی که زمان تشکیل این فیلم‌ها بسیار کم است و با توجه به بررسی‌های سیورتنس [۱۷] این فیلم‌ها مقاومت کمی را در مقابل تغییر شکل در مراحل اولیه‌ی تشکیلشان خواهند داشت. این مقاومت کم به تغییر شکل، به واسطه‌ی ضخامت بسیار کم فیلم‌های اکسیدی در زمان‌های کوتاه است. نهایتاً این تغییر شکل شدید نشان دهنده‌ی استحکام و صلبیت پایین فیلم است و از آنجایی که رابطه‌ی مستقیمی بین ضخامت و استحکام فیلم وجود دارد می‌توان نتیجه



(ب)



(الف)

شکل ۷) (الف) نمایی از حضور دندریت‌ها به همراه فیلم‌های اکسیدی، (ب) منطقی بزرگ نمایی شده از بخش فیلم‌های اکسیدی در تصویر الف.

خود آلومینیم خالص کمتر بوده و به همین دلیل ضخامت فیلم آن نیز کمتر خواهد بود. حضور مس نیز در آلیاژ با توجه به غلظت ناچیزش تاثیری بر روی اکسیداسیون نمی‌گذارد [۱۴، ۱۵].

نتیجه‌گیری

- ۱) دمای پایین تر ذوب ریزی آلیاژ ZA27 باعث می‌شود این آلیاژ نسبت به آلیاژهای آلومینیم و منیزیم حساسیت به اکسیداسیون کمتری داشته باشد.
- ۲) مقدار ضخامت فیلم اکسیدی در محدوده ۱۵۰-۳۰ نانومتر برای آلیاژ ZA27 بدست آمد. ضخامت بدست آمده از طریق نصف کردن حداقل مقدار تا، معیار خوبی برای مقایسه‌ی حساسیت رفتار اکسیداسیون در آلیاژهای مختلف است.
- ۳) ضخامت فیلم اکسیدی در نواحی مختلف با توجه به مقدار فشار بالا و احتمال تغییر شکل حباب و نهایتاً مصرف غیریکنواخت اکسیژن در ذوب، متغیر بود.
- ۴) تمایل جذب اکسیژن آلومینیم نسبت به روی با توجه به فشار بخار کمتری که آلومینیم نسبت به روی در یک دمای ثابت دارد بالاتر بوده، در نتیجه میزان اکسیداسیونش نیز بیشتر است.

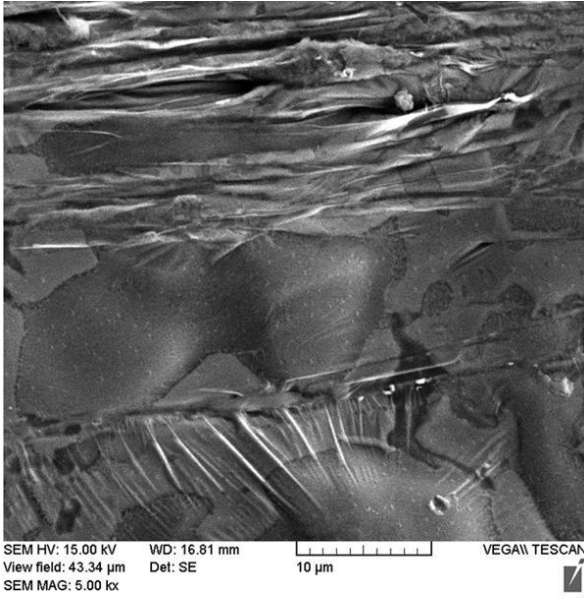
۳- میل ترکیبی اکسیژن با آلیاژ ZA27

با توجه به دیاگرام الینگهام^{۲۱} و بررسی‌هایی که واسیلی او^{۲۲} و همکارانش [۲۰، ۱۹] انجام دادند به دلیل اختلاف زیادی که در پایداری روی و آلومینیم خالص وجود دارد، تمایل جذب اکسیژن در آلومینیم و آلیاژهایش به مراتب از روی و آلیاژهای روی بیشتر است. میزان اکسیژن جذب شده از طریق رابطه‌ی ۲ [۲۰] بررسی شد.

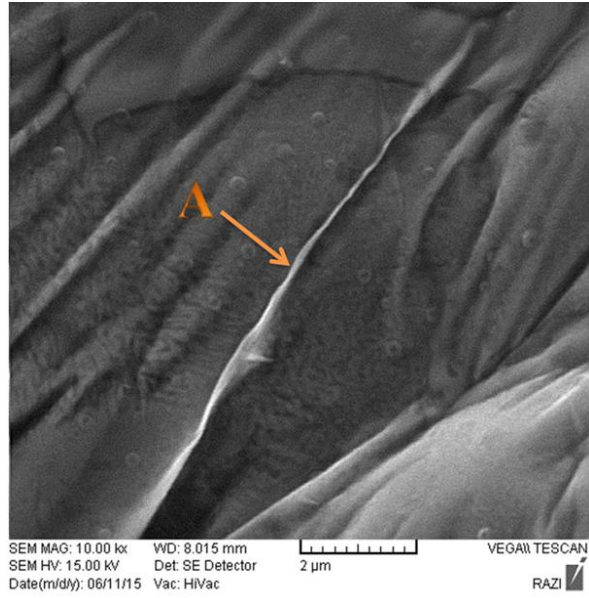
$$P_{O_2}^{Al} = P_{O_2}^{ZA27} \left(\frac{[Al_2O_3]^{0.66}}{[Al]^{1.33}} \right) \cdot \left(\frac{M_{Al}}{M_{av}} \right)^{1.33} \quad (2)$$

در این رابطه غلظت اکسید ثابت و برابر ۱ در نظر گرفته شد، M_{av} و M_{Al} به ترتیب جرم مولی آلومینیم و جرم مولی میانگین محلول است و غلظت آلومینیم با توجه به درصد آلومینیم در این آلیاژ برابر ۲۶.۳ درصد در نظر گرفته شد. رابطه‌ی ۲ با توجه به اینکه اکسید تشکیل شده در آلیاژ ZA27 اکسید آلومینیم است، بدست آمده است. با جایگذاری اعداد، رابطه‌ی فشار اکسیژن در آلومینیم خالص و ZA27 به صورت زیر بدست آمد:

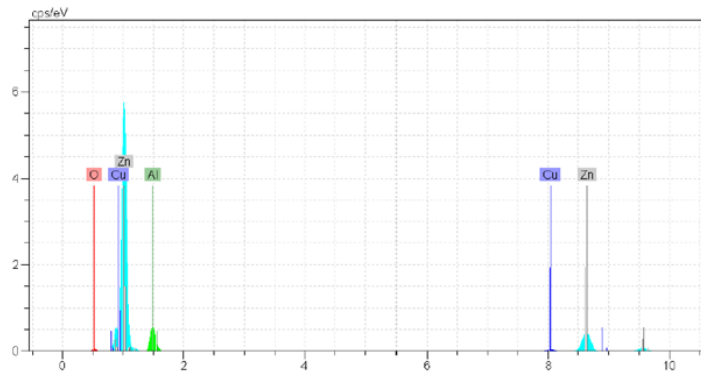
$P_{O_2}^{Al} = 2.2 P_{O_2}^{ZA27}$
این رابطه نشان می‌دهد که تمایل جذب اکسیژن در آلومینیم خالص ۲.۲ برابر آلیاژ ZA27 است که نتیجه‌ی این رابطه میزان اکسیداسیون بیشتر آلومینیم نسبت به آلیاژ ZA27 خواهد بود. نهایتاً میزان مصرف اکسیژن در ذوب آلیاژ ZA27 حتی نسبت به



(ب)



(الف)



Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Oxygen	K series	1.05	1.25	4.36
Aluminium	K series	7.57	9.02	18.71
Copper	K series	3.05	3.64	3.20
Zinc	K series	72.28	86.10	73.73
Total:		83.9 %		

(پ)

شکل ۸ (الف) و (ب) سطح تاخوردگی فیلم اکسیدی و تاهای مناسب برای اندازه گیری ضخامت، (پ) آنالیز EDS گرفته شده از نقطه‌ی A.

- 11) S.A. Azarmehr, M. Divandari, and H. Arabi. Investigation on Thickness of Short Time Oxide Films in Al-1Mg And Al-2Mg Alloys, Materials Science and Engineering, 28(11): pp.1295–1300, (2012).
- 12) M. Divandari, J. Campbell. Morphology of Oxide Films of Al-5Mg Alloy in Dynamic Condition in Casting, Int. J. Cast Met. Res, 18, (3), pp. 187–192 (2005).
- 13) B. Nayebe, M. Divandari. Characteristics of Dynamically Formed Oxide Films on Molten Aluminium, International Journal of Cast Metals Research 25(5), PP. 270-276, (2012).
- 14) A. R. Mirak, M. Divandari, S. M. A. Boutorabi and J. Campbell. Oxide Film Characteristics of AZ91 Magnesium Alloy in Casting Condition, Int. J. Cast Met. Res, 20(4), pp. 215–220, (2007).
- 15) M. Divandari, J. Campbell. A new Technique for The Study of Aluminum Oxide Films, Aluminum Trans 2, pp. 233–238, (2000).
- 16) M. Divandari, J. Campbell. Oxide Film Characteristics of Al-7si-Mg in Dynamic Conditions in Casting. Int. J. Cast Met. Res, 17(3), Pp. 1–6(2004).
- 17) Martin Syvertsen. Oxide Skin Strength on Molten Aluminum, Metallurgical and Materials Transactions B Volume 37B, p. 495, (2006).
- 18) A.R.Mirak, M.Divandari, S.M.A.Boutorabi and J.A.Taylor. Effect of oxide film defects generated during mould filling on mechanical strength and reliability of magnesium alloy castings (AZ91), Int. J. Cast Met. (2012).
- 19) David R.Gaskell, Introduction to The Thermodynamics of Materials, Fourth Edition, p.429, Taylor & Francis, (2003).
- 20) S. S. Vasil'eva, F. F. Azhugin, A. I. Shchuchkin. Moscow Evening Metallurgical Institute. Translated from Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov, Vol. 19, No. 6, pp. 14-17, (1983).

واژه‌نامه

- O1.oxide films
- O2.high pressure die casting
- O3.bronze bearings
- O4.surface turbulence
- O5.bifilm
- O6.bubble trail
- O7.leak defect
- O8.static
- O9.dynamic
- O10.casting condition
- O11.coatings
- O12.oxide-metal-oxide sandwich
- O13.silica tube
- O14.stokes law
- O15.buoyancy force
- O16.dynamic viscosity
- O17.dendrites
- O18.solidification behavior
- O19.wrinkle
- O20.mechanical folding
- O21.ellingham diagram
- O22.Vasil'eva

		فهرست علائم
معادله‌ی (۱)، متر بر مجذور ثانیه	g	شتاب ثقل
معادله‌ی (۲)، گرم بر مول	M	جرم مولی
معادله‌ی (۲)، گرم بر مول	Mav	جرم مولی میانگین
معادله‌ی (۲)، اتمسفر	O ₂ P	فشار اکسیژن
معادله‌ی (۱)، متر	r	شعاع حباب (ذره)
معادله‌ی (۱)، متر بر ثانیه	V _s	سرعت حباب (ذره)
معادله‌ی (۱)، کیلوگرم بر متر مکعب	ρ _p	چگالی حباب (ذره)
معادله‌ی (۱)، کیلوگرم بر متر مکعب	ρ _f	چگالی سیال
معادله‌ی (۱)، پاسکال بر ثانیه	μ	ویسکوزیته‌ی دینامیک

منابع و مراجع

- 1) M. T. Abou El-Khair, A. Lotfy, A. Daoud, A. M. El-Sheikh, Microstructure, Thermal Behavior and Mechanical Properties of Squeeze Cast Sic, ZrO₂ or C Reinforced ZA27 Composites, Materials Science and Engineering A 528, pp. 2353–2362, (2011).
- 2) Mehmet Kaplan, Musa Ileriturk, and Zülküf Balalan, Relationship between Microstructure, Hardness, XRD, TGDTA Analysis, and Wear Performance of a Cast ZA Alloy, Materials and Manufacturing Processes 23, pp. 400–406, (2008).
- 3) John Campbell, Complete Casting Handbook, Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design, First Edition, pp.257-259, Elsevier Butterworth-Heinemann (2011).
- 4) M. Divandari, J. Campbell, Bubble Damage in a Zn-Al Pressure Die Casting, American Foundry Society, pp. 107-114 (2001).
- 5) A. Berman, M. Epstein, The Kinetics of Hydrogen Production in The Oxidation of Liquid Zinc with Water Vapor, International Journal of Hydrogen Energy 25, pp. 957-967, (2000).
- 6) Gebhardt E. Zeitschr Metallkunde 1, 87, (1946).
- 7) Cope JO, Kinetics of the Oxidation of Molten Zinc, Trans Faraday Soc; 57: pp. 493-503, (1967).
- 8) G. Wightman, D. J. Fray. The Dynamic Oxidation of Aluminum and Its Alloys, Met. Trans. B, 14, Pp.625-631, (1983).
- 9) Yedong He, Dezhi Li, Deren Wang, Zhaoen Zhang, Huibin Qi, Wei Gao, Corrosion Resistance of Zn–Al Co-Cementation Coatings on Carbon Steel, Materials Letters 56, Pp. 554–559, (2002).
- 10) S. Feliu Jr, V. Barranco. Xps Study of The Surface Chemistry of Conventional Hot-Dip Galvanised Pure Zn, Galvanneal and Zn–Al Alloy Coatings on Steel, Acta Materialia 51, pp. 5413–5424, (2003).