



## تأثیر دمای خشک کردن روانساز نوکولوک بر خواص مکانیکی اتصال لحیم سخت مبدل‌های حرارتی پایه آلومینیم

سید علی اکبر هاشمی میلانی<sup>1</sup>، رضا توانگر<sup>1</sup>، مازیار آزادبه<sup>1</sup>، ابراهیم کھین پور<sup>2</sup>، حسین صادقی نسب<sup>2</sup>

1- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

2- شرکت رادیاتور ایران، تهران، ایران.

(دریافت مقاله: 1398/09/04، پذیرش مقاله: 1398/10/22)

### چکیده

دمای خشک کردن روانساز نقش تعیین کننده‌ای در کیفیت لحیم‌کاری سخت رادیاتورهای آلومینیمی دارد. در این تحقیق از روانساز نوکولوک، متشکل از دو فاز  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  و  $KAlF_4$  با نقطه ذوب  $580^\circ C$ ، به منظور حذف لایه اکسیدی استفاده شده است. با اعمال دوغاب روانساز بر روی قطعه و خشک کردن آن در دماهای  $220^\circ C$ ،  $300^\circ C$ ،  $380^\circ C$  تحت اتمسفر معمولی، مشاهده شد که در دمای  $300^\circ C$ ، اتصال کامل همراه با بالاترین تنش برشی  $44\text{ MPa}$  بدست می‌آید. در دماهای  $220^\circ C$  و  $380^\circ C$ ، استحکام برشی به ترتیب  $34\text{ MPa}$ ،  $30\text{ MPa}$  در ناحیه اتصال به دست آمد. خشک کردن روانساز در دمای  $380^\circ C$  تحت اتمسفر کنترل شده گاز نیتروژن نسبت به اتمسفر معمولی، سبب بهبود استحکام برشی به  $39\text{ MPa}$  شد. با خشک کردن روانساز در دمای  $300^\circ C$  در خط تولید شرکت، میزان نشی لحیم‌کاری شبکه رادیاتور از حدود  $3/2\%$  به  $0/6\%$  کاهش یافت.

کلمات کلیدی: لحیم‌کاری سخت آلومینیم، روانساز نوکولوک (NOCOLOK®)، آلومینیم - سیلیسیم.

## Effect of NOCOLOK<sup>®</sup> flux dry-off temperature on brazed joint strength of aluminum-based heat exchangers

S. A. A. Hashemi Milani<sup>1</sup>, R. Tavangar<sup>1\*</sup>, M. Azadbeh<sup>1</sup>, I. Kahinpoor<sup>2</sup>,  
H. Sadeghi-Nasab<sup>2</sup>

1- Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

2- Iran Radiator Co., Tehran, Iran.

(Received 25 November 2019; Accepted 12 January 2020)

\* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: [tavangar@sut.ac.ir](mailto:tavangar@sut.ac.ir)

## Abstract

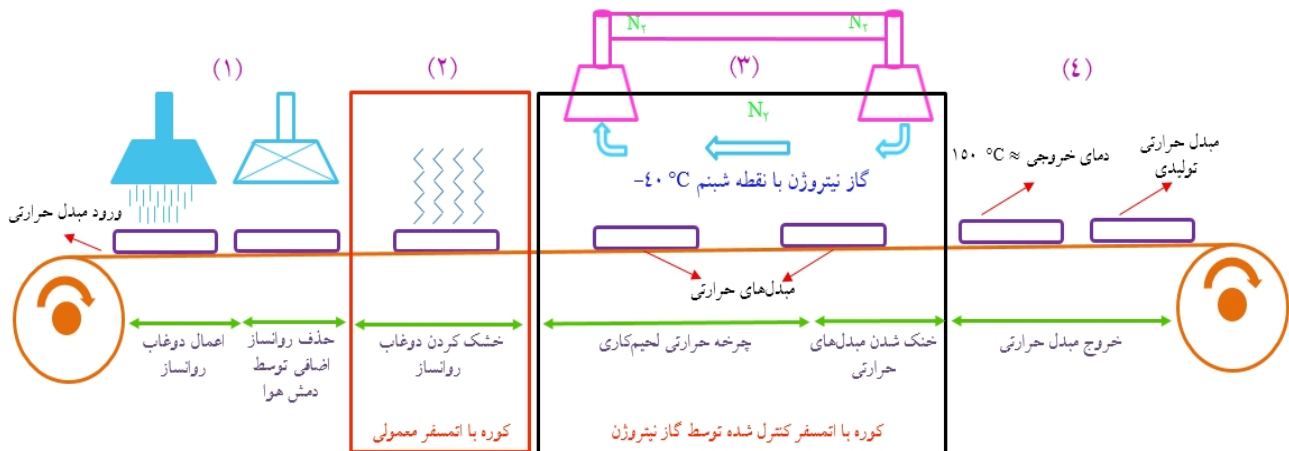
During the brazing of aluminum-based heat exchangers, the flux dry-off temperature plays a crucial role to get sound joints with maximum strength. In the present study, the NOCOLOK<sup>®</sup> flux consists of two phases of  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  and  $KAlF_4$  with a melting point around 580 °C was used for brazing AA3003 as base metal with a clad-coating of AA4343 as filler metal. The slurry was applied on the joints and they dried at 220, 300 and 380 °C in air. The tensile shear test revealed that when the slurry dried at 300 °C, the joint withstand maximum shear stress of 44 MPa without defective features. At 220 °C and 380 °C, joint shear stresses were 34 MPa, 30 MPa respectively. However, drying at 380 °C under protective nitrogen gas enhanced the shear strength of up to 39 MPa. Having applied a change in current dryer temperature in the factory from 360 °C to 300 °C reduced the percentage of heat exchangers leakage from 3.2% to 0.6%, approximately, on a weekly basis.

**Keyword:** Brazing of aluminum, NOCOLOK<sup>®</sup> flux, Aluminum-silicon.

## 1- مقدمه

و دمش هوا جهت حذف مقدار اضافی روانساز، (2) خشک کردن دوغاب روانساز در اتمسفر معمولی، (3) لحیم کاری سخت تحت اتمسفر گاز نیتروژن، (4) خنک شدن مبدل‌ها. مروری بر پیشینه تحقیق نشان می‌دهد بررسی پارامترهای سینتیکی فرآیند لحیم کاری شامل دمای لحیم کاری، مدت زمان و ویژگی‌های فلز پایه بر خواص مکانیکی اتصال بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. بررسی سینتیک پدیده نفوذ ناشی از ذوب شدن روکش 4343 بر فلز پایه در مبدل‌های حرارتی پایه آلومینیمی نشان داده است که با افزایش زمان نگهداری در دمای لحیم کاری، به علت پدیده انجماد همراه با نفوذ، مذاب فلز پرکننده در فلز پایه نفوذ می‌کند و منجر به کاهش استحکام اتصال در اثر نبود مذاب کافی در محل اتصال لحیم می‌شود [9-11]. از یک طرف، نشان داده شد که با تغییر در بافت کریستالی دانه‌های فلز پایه، نفوذ از روکش فلز پرکننده به فلز پایه به علت وجود مرزهای بیشتر افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که میزان مذاب باقیمانده در ناحیه اتصال کاهش می‌یابد و منجر به کاهش استحکام می‌شود. به عبارت دیگر کار سرد و وجود دانه‌های کشیده شده نسبت به وجود دانه‌های هم محور در ریزساختار فلز پایه سبب افزایش زمان حضور مذاب در محل اتصال می‌شود [12]. از طرف دیگر، بررسی اثر اعمال کار سرد قبل از فرآیند لحیم کاری بر انحلال فلز پایه در روکش نشان داد که با افزایش میزان کار سرد، میزان انحلال کاهش می‌یابد و ضمن پایداری فصل مشترک فلز پایه و روکش، منجر به عدم تغییر ترکیب شیمیایی فلز پرکننده می‌شود. در حالی که در میزان کار سرد پایین به دلیل عدم تبلور مجدد فلز پایه، مسیر

امروزه آلومینیم به دلیل دارا بودن ضریب هدایت حرارتی خوب، مقاومت به خوردگی بالا و چگالی پایین، به جای مس و برنج، در ساخت مبدل‌های حرارتی استفاده می‌شود [1-3]. ورق‌های مورد استفاده در مبدل‌های حرارتی عموماً شامل لایه اصلی آلیاژ سری 3xxx با روکش (clad) خارجی 4xxx و روکش داخلی 7xxx هستند. آلیاژ آلومینیم-منگنز سری 3xxx، جزء آلیاژهای غیرقابل عملیات حرارتی‌پذیر آلومینیم است و استحکام بخشی آن ناشی از حضور رسوبات  $Al_6(Mn,Fe)$  در ریزساختار می‌باشد. از این آلیاژ در صنعت به عنوان فلز پایه بدنه رادیاتور در ساخت مبدل‌های حرارتی استفاده می‌شود [4]. با توجه به فرآیند پیوسته تولید لوله‌های آب‌گردان مبدل حرارتی، یک روکش با ترکیب شیمیایی آلومینیم-سیلیسیم، 4343 جهت تامین فلز پرکننده در دمای لحیم کاری و روکشی دیگر با ترکیب شیمیایی آلومینیم-روی، 7072 جهت افزایش مقاومت به خوردگی بر روی فلز پایه توسط فرآیند نورد گرم ایجاد می‌شود [5-7]. در تولید مبدل‌های حرارتی پایه آلومینیمی، عموماً از فرآیند لحیم کاری کوره‌ای و با استفاده از روانساز نوکولوک (NOCOLOK<sup>®</sup> flux brazing) جهت اتصال اجزاء استفاده می‌شود [8]. روانساز نوکولوک ترکیبی از عناصر آلومینیم-پتاسیم-فلوئور است که فازهای  $KAlF_4$  و  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ ، فازهای اصلی آن را تشکیل می‌دهند. طرح‌واره فرآیند لحیم کاری مبدل‌های حرارتی در کوره پیوسته در شکل (1) نشان داده شده است. این فرآیند شامل 4 مرحله است: (1) پاشش دوغاب روانساز بر روی بدنه رادیاتور



شکل 1- طرح‌واره فرآیند لحیم‌کاری سخت رادیاتورهای آلومینیومی با استفاده از روانساز.

اندازه ذرات ریز بین 1-15 میکرون برای استفاده در روش‌های پاششی تر و پودرهای با اندازه ذرات درشت بین 3/5 تا 25 میکرون برای استفاده در روش خشک مناسب شمرده شده‌اند. در روش پاشش تر به علت تهیه دوغاب روانساز، ذرات ریز به مدت طولانی در حالت سوسپانسیون باقی می‌مانند و دیرتر ته‌نشین می‌شوند و ذرات پودر با اندازه ذرات درشت‌تر به سادگی توسط سیستم پنوماتیک به روی مبدل حرارتی اعمال می‌شوند. از این رو این مواد برای استفاده در روش خشک توصیه شده‌اند [16 و 17].

بررسی تاثیر افزودنی‌ها به روانساز نوکولوک در لحیم‌کاری سخت نشان داده است که افزودن سیلیسیم در ترکیب فلاکس، سبب تولید شدن روانسازهای خود ترکیب‌شونده<sup>1</sup> به منظور ایجاد ترکیب یوتکتیک آلومینیم-سیلیسیم در حین لحیم‌کاری شده‌اند. بر این اساس می‌توان فلز پایه را بدون روکش استفاده کرد. همچنین، افزودن لیتیم در ترکیب روانساز نوکولوک سبب عملکرد موثر در حذف لایه اکسیدی و بهبود کیفیت ظاهری قطعات بعد از لحیم‌کاری سخت شده است [18]. استفاده از مخلوط فلز پرکننده و روانساز به همراه عنصر روی در روش پاشش، به منظور تولید صفحات مبدل حرارتی خودرو، سبب بزرگ شدن ناحیه اتصال بین لوله آب‌گردان و پره‌های رادیاتور و در نهایت بهبود مقاومت به خوردگی مبدل حرارتی شده است [7].

نفوذ فلز پرکننده در فلز پایه بیشتر است و این به نوبه خود منجر به تغییر ترکیب شیمیایی فلز پرکننده و میزان مذاب در دسترس در دمای لحیم‌کاری می‌شود [13]. بررسی تاثیر عملیات حرارتی میانی بر روی فلز پایه 3003/4343 نشان داد که با افزایش دمای عملیات حرارتی میانی، تبلور مجدد منجر به تعداد افزایش دانه‌ها و در نتیجه کاهش سختی، استحکام تسلیم و استحکام کششی و نیز افزایش ازدیاد طول فلز پایه شده است. این عملیات بر مورفولوژی فازهای تشکیل شده و میزان آنها تاثیر چندانی نداشت [14].

کال و همکاران [15]، خواص مکانیکی شامل استحکام کششی، استحکام خستگی و خزشی اتصال لوله‌های آب‌گردان رادیاتور را با تغییر دمای سرویس برای فلز پایه 3003 با روکش‌های 4343 و 4045 و ضخامت‌های مختلف مورد مطالعه قرار داده‌اند. نتایج این تحقیق نشان داد با افزایش دمای سرویس استحکام کششی کاهش یافته است و تشکیل رسوبات سیلیسیم-منیزیم در حین فرآیند خستگی سبب افت بیشتر استحکام خستگی شده است. همچنین وجود خزش در دمای سرویس باعث افت بیشتر در استحکام خستگی می‌شود.

فلاکس نوکولوک بطور گسترده در لحیم‌کاری مبدل‌های حرارتی پایه آلومینیومی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روانساز در ترکیب پایه خود دارای دو فاز  $KAlF_4$  و  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  است. اندازه ذرات پودر جهت استفاده در لحیم‌کاری مبدل‌های حرارتی در تعیین میزان سیالیت، پوشش‌دهی و چسبندگی روانساز بر سطح اعمالی اهمیت ویژه‌ای دارد، به گونه‌ای که

1- Self-reactive flux

شده است که روکش خارجی 4343 تأمین کننده فلز پرکننده لحیم کاری و روکش داخلی 7072 تأمین کننده مقاومت به خوردگی صفحه است. با توجه به اتصال در روکش 4343، از اتصال روکش مقاوم به خوردگی اجتناب شده است و دو طرف فلز پایه با دو لایه روکش فلز پرکننده در فرآیند لحیم کاری سخت روی یکدیگر قرار گرفته‌اند. ترکیب شیمیایی فلز پایه به همراه روکش‌های آن در جدول (1) آورده شده است.

از روانساز نوکولوک با ترکیب فلاکس فاز  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  به میزان 20-30% و مابقی  $KAlF_4$  به منظور حذف لایه اکسیدی در دمای لحیم کاری استفاده شد [19]. فرآیند لحیم کاری شامل مراحل مختلف است:

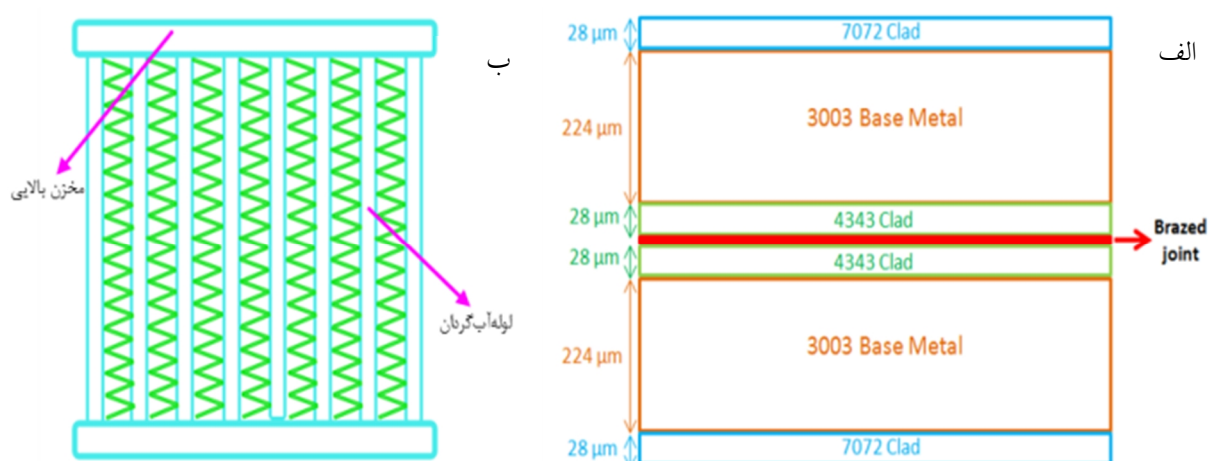
- 1) آماده‌سازی سطح با چربی‌زدایی و اسیدشویی،
- 2) اعمال دوغاب روانساز بر سطح اتصال و خشک کردن آن در دما و اتمسفرهای مختلف. میزان پاشش به گونه‌ای انتخاب شد تا مقدار روانساز پس از خشک شدن به میزان  $10g/m^2$  بر روی ورق آلومینیومی و به صورت یک لایه یکنواخت باقی بماند.
- 3) لحیم کاری سخت در داخل کوره تیوبی تحت اتمسفر کنترل شده گاز نیتروژن با دبی  $1/5 m/min$  و خلوص 99/99%. دمای خشک کردن برای مبدل‌های حرارتی به منظور خشک شدن کامل و عدم وجود رطوبت در آن، بسته به بزرگی آن در خط تولید رادیاتور در زمانی بین 5 تا 15 دقیقه صورت می‌گیرد، که در این تحقیق برای همه دماهای خشک کردن، زمان 10 دقیقه اعمال شده است. همچنین دمای بهینه برای لحیم کاری رادیاتورهای آلومینیومی  $605 \pm 5^\circ C$  بدست آمد و هرگونه انحراف

همانطور که در بالا اشاره شد، تحقیقات بر روی تغییر پارامترهای موثر در مرحله لحیم کاری، مرحله 3 در شکل (1)، متمرکز بوده است و تاثیر دمای خشک کردن روانساز در اتمسفر معمولی مورد توجه قرار نگرفته است. مطابق شکل (1)، دمای ورودی به کوره لحیم کاری، توسط دمای نهایی خشک کردن کنترل می‌شود، و دمای بیشینه آن از اهمیت بالایی برخوردار است، چرا که اعمال دمای غیر بهینه، می‌تواند باعث تغییر در ترکیب شیمیایی روانساز یا شرایط سطحی زمینه شود و عملکرد آن در حذف لایه اکسیدی را تحت تاثیر قرار دهد. تجربه عملی در تولید مبدل‌های حرارتی در شرکت رادیاتور ایران ثابت کرد که با تغییر این دما، تعداد رادیاتورهایی که دچار نشتی پس از لحیم کاری شده‌اند، تغییر می‌کند.

از این‌رو در این تحقیق به بررسی تاثیر دمای خشک کردن روانساز نوکولوک بر عملکرد روانساز و تاثیر آن بر استحکام اتصال لحیم پرداخته خواهد شد. ابتدا مشخصات حرارتی مواد اصلی در رادیاتور بررسی شد و سپس سیکل شبیه‌سازی شده تولید رادیاتور در آزمایشگاه انجام پذیرفت. مطالعات ساختاری و خواص مکانیکی بر روی اتصالات انجام شده و تاثیر این عوامل بر روی میزان نشتی رادیاتورها در شرایط بهینه ارائه شده است.

## 2- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق جهت بررسی اتصال لحیم کاری از صفحات آلومینیومی سه لایه 7072/3003/4343، مطابق شکل (2) استفاده



شکل 2- الف) طرح‌واره رادیاتور خودرو و ب) طرح‌واره اتصال لوله‌های آب‌گردان رادیاتور به مخزن بالایی

جدول 1- ترکیب شیمیایی عناصر در روکش 4343، فلز پایه 3003 و روکش 7072 (بر حسب درصد وزنی)

Alloy/Elements	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Bi	Zr	Ti	Ni	Al
AA4343	8.2	0.24	0.25	0.10	0.03	0.05	0.20	0.05	0.05	0.05	0.05	rem
AA3003	0.6	0.7	0.2	1.5	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	rem
AA7072	Si+Fe		0.1	0.1	0.1	0.05	1.3	0.05	0.05	0.05	0.05	rem
	0.7											

فلز پایه از محلول پولتن اصلاح شده با ترکیب 0/5 ml اسید فلوئوریدیک، 6 ml آب مقطر، 6 ml اسید کلریدریک و 25 ml اسید نیتریک و ریزساختار ناحیه اتصال از محلول حکاکی با ترکیب 45 ml متانول، 45 ml آب مقطر، 2 ml اسید کلریدریک و 8 ml اسید نیتریک استفاده شد.

آزمون استحکام برشی طبق استاندارد AWS C3.2M-C3.2 بر روی نمونه ای مطابق شکل (4) انجام گرفت. بر اساس این استاندارد، استحکام برشی ناحیه اتصال با قراردادن دو صفحه، شکل (2-الف)، بصورت لب به لب به اندازه یک میلی متر لحیم کاری صورت گرفت. استحکام برشی با استفاده از دستگاه کشش ستنام مدل ST50 و سرعت بارگذاری 2 mm/min اندازه گیری شد. حداقل سه نمونه مورد آزمایش قرار گرفت و مقدار متوسط به همراه عدم قطعیت با سطح اطمینان 95% گزارش شد.

### 3- نتایج و بحث

در این بخش، ابتدا مشخصات روانساز مورد بررسی و سپس نتایج خواص مکانیکی مورد تحلیل قرار می گیرد، چرا که هر عاملی که منجر به تغییر در ترکیب شیمیایی روانساز شود، به طور مستقیم روی خواص مکانیکی محصول نهایی موثر خواهد بود. شکل (5) نتایج آزمون پراش اشعه ایکس روانساز در حالت خشک را نشان می دهد. مطابق شکل، روانساز از دو فاز  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  و  $KAlF_4$  تشکیل شده است.

مطابق دیاگرام فازی  $KF-AlF_3$ ، شکل (6)، جهت رسیدن به دمای ذوب یوتکتیک، ترکیب مشخصی فاز  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  به همراه  $KAlF_4$  مورد نیاز است؛ زیرا فاز  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  در

از این دما سبب عدم اتصال کامل و تخریب فلز پایه می شود [20-22]. چرخه دمایی لحیم کاری مشابه با چرخه رایج در کارخانه تولید مبدل های حرارتی مطابق شکل (3) اعمال شده است.

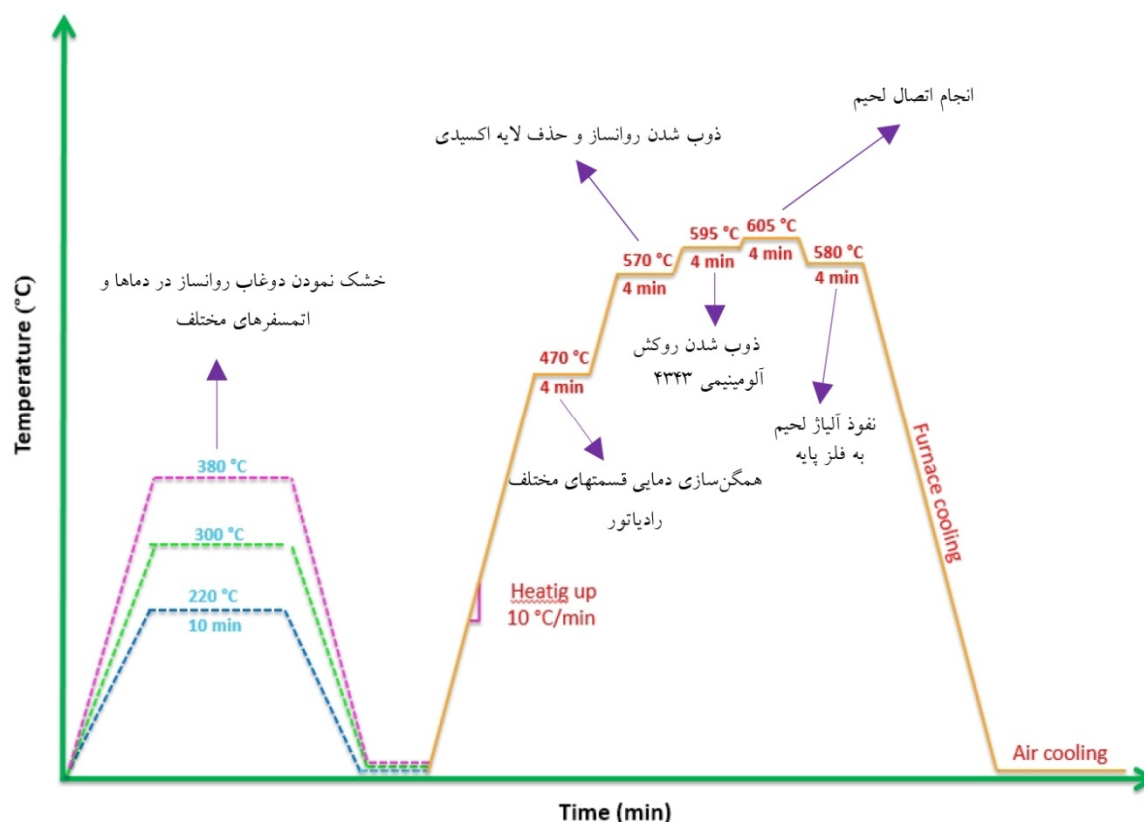
آزمون پراش اشعه ایکس به منظور تعیین فازهای موجود در روانساز با گام 0/1 درجه و زمان روبشی یک ثانیه در زوایای  $10-90^\circ = 2\theta$  توسط دستگاه Bruker D8 Advance انجام شد. جهت تعیین دماهای استحاله روانساز، آزمون حرارتی افتراقی روبشی (DSC)<sup>1</sup> در بوته آلومینایی با نرخ حرارت دهی 10 K/min اجرا شد. لازم به ذکر است که در آنالیز حرارتی، به منظور جلوگیری از آسیب رسیدن به اجزای دستگاه توسط گاز HF تولید شده در مراحل گرم کردن، دمش گاز نیتروژن با دبی 80 ml/min صورت گرفت. اندازه ذرات پودر روانساز به روش پراکندن دینامیکی نور (DLS)<sup>2</sup> توسط دستگاه ANALYSETTE22-NanoTec-FRITSCH اندازه گیری و برای مشخص کردن پیوندهای عاملی موجود در ساختار روانساز از آزمون تبدیل فوریه اشعه مادون قرمز (FTIR)<sup>3</sup> در بازه  $3200-3700\text{ cm}^{-1}$  با دقت  $0/1\text{ cm}^{-1}$  به وسیله دستگاه BRUKER TENSOR27 استفاده شد.

ریزساختار فلز پایه و ناحیه اتصال توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفته اند. جهت آشکارسازی ریزساختار

1- Differential scanning calorimetry

2- Dynamic light scanning

3- Fourier transform infrared



شکل 3- چرخه دمایی اعمال شده برای انجام اتصال مطابق خط تولید رادیاتور.

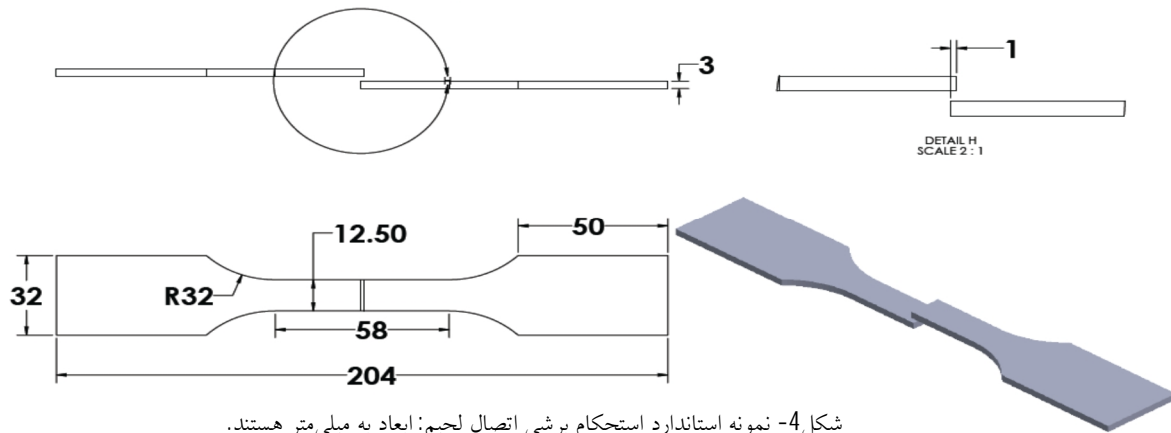
روانساز می‌شود و عملکرد آن در حذف لایه اکسیدی را با مشکل مواجه می‌سازد.

نتایج آزمون حرارتی افتراقی روبشی روانساز در شکل (8) نشان می‌دهد که در مرحله گرم کردن اولین پیک ظاهر شده در دمای  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  مربوط به از دست رفتن آب تبلور فاز  $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  است.

پیک‌های نقاط B و C مربوط به استحاله‌های تبدیل فاز  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  به فازهای  $\text{KAIF}_4$  و  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  است و دمای  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، نقطه D، دمای شروع و دمای  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$  به عنوان خاتمه ذوب شدن روانساز ظاهر می‌شوند. در مرحله سرد شدن، نقطه E، در دمای  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  روانساز شروع به انجماد و در فرآیند انجماد آن خاتمه می‌یابد. نقطه F مربوط به تبدیل استحاله  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  به فاز  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  است.

همان‌گونه که در بالا اشاره شد، اندازه ذرات پودر روانساز در نحوی پخش شدن آن‌ها در دوغاب روانساز و عملکرد کلی روانساز موثر است که نتایج نحوه توزیع ذرات در شکل (9)

دماهای بالا تبدیل به فاز  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  می‌شود و ترکیب یوتکتیک مناسب در دمای بالا جهت روانسازی را فراهم می‌کند. ترکیب یوتکتیک روانساز در نقطه  $E_2$  تشکیل شد که این نقطه ذوب در مقایسه با سایر نقاط، کمینه مقدار و برابر با  $558\text{ }^{\circ}\text{C}$  است. کنترل دقیق نسبت فازهای  $\text{KAIF}_4$  و  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  برای رسیدن به ترکیب یوتکتیک در روانساز اهمیت بالایی دارد و هر گونه انحراف از این نسبت، سبب دور شدن از ترکیب یوتکتیک می‌شود. به علت افزایش دمای ذوب روانساز، توانایی از بین بردن لایه اکسیدی در دمای لحیم‌کاری توسط روانساز از بین می‌رود، که همین می‌تواند منجر به کاهش استحکام اتصال شود. حین حرارت‌دهی، روانساز از فاز  $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  به  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  تبدیل می‌شود، شکل (7)، و در دمای لحیم‌کاری به همراه فاز  $\text{KAIF}_4$  ترکیب یوتکتیک را تشکیل می‌دهد تا با ذوب شدن و حذف لایه اکسیدی، سطح قطعه را برای ایجاد اتصال مناسب فراهم نماید. هر گونه انحراف از این ترکیب سبب افزایش دمای ذوب



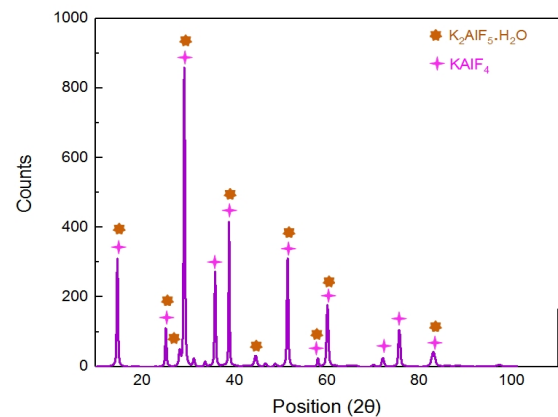
شکل 4- نمونه استاندارد استحکام برشی اتصال لحیم: ابعاد به میلی متر هستند.

تصویر میکروسکوپی نوری و آنالیز خطی برای یک نمونه اتصال در دمای خشک کردن  $300^{\circ}\text{C}$ ، در شکل (10) نشان داده شده است. ساختار میکروسکوپی نوری نواحی اتصال تشکیل شده در دماهای خشک شدن این تحقیق در شکل (11) با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

با بررسی ریزساختاری محل اتصال نمونه‌ها مشخص می‌شود که دمای  $300^{\circ}\text{C}$  دمای بهینه برای خشک کردن روانساز است؛ چرا که محل اتصال عاری از هرگونه حفره و عیب می‌باشد. خشک کردن در دماهای پایین‌تر و بالاتر از این دما نیز منجر به ایجاد عیب در محل اتصال می‌شود. نواحی عدم چسبندگی در تصاویر متالوگرافی نشان داده شده در شکل (11)، با علامت پیکان مشخص شده‌اند. تفاوت در استحکام برشی ناشی از تفاوت در ریزساختار ناحیه اتصال شامل فازهای تشکیل شده و عیوب احتمالی است. فازهای تشکیل شده ناحیه اتصال در دماهای مختلف تقریباً مشابه هستند، اما علت نبود اتصال در دماهای مختلف متفاوت بوده‌اند. نمونه‌ای که روانساز آن در دمای  $220^{\circ}\text{C}$  خشک شده است دارای فاز مذاب کمی است به گونه‌ای که در دو طرف اتصال فاز محلول جامد آلومینیم تشکیل نمی‌شود که به نوبه خود عدم اتصال تلقی می‌گردد. در دمای خشک کردن  $380^{\circ}\text{C}$  تحت اتمسفر معمولی و گاز نیتروژن، در تصویر ریزساختاری عدم وجود اتصال قابل مشاهده است، اگرچه اتمسفر کنترل شده منجر به ساختاری با ناحیه عدم اتصال کمتری است.

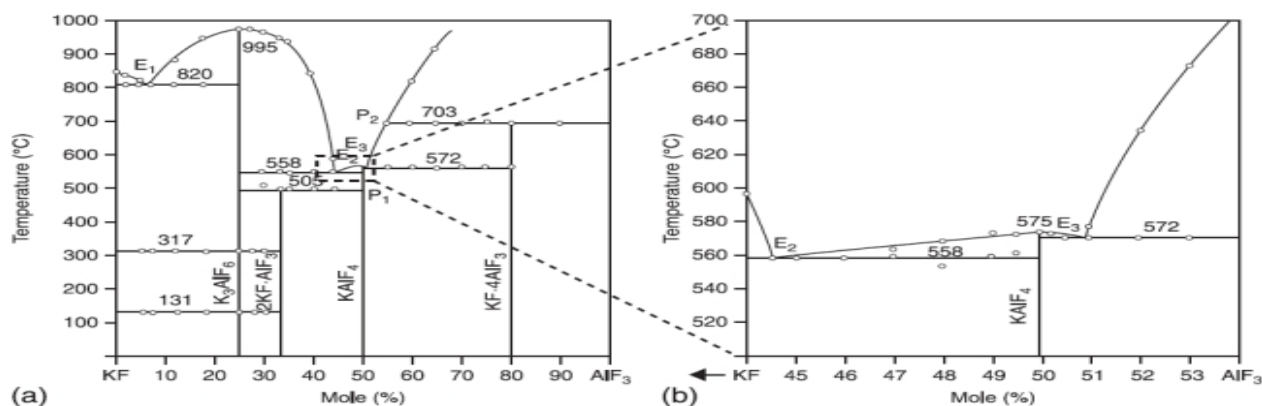
مقادیر میانگین استحکام برشی نمونه‌های مختلف به همراه عدم قطعیت میانگین با سطح اطمینان 95% در جدول (2) آمده

آمده است. مطابق شکل، اندازه ذرات در گستره 0/1 تا 10 میکرون هستند و این گستره مناسب جهت تهیه یک دوغاب با پخش شدن ذرات به مدت زمان طولانی و عدم ته نشین شدن آن در حمام دوغاب است. هم‌چنین، این محدوده سطح قطعه را به طور کامل می‌پوشاند و دارای چسبندگی خوب و راندمان بالا جهت انتقال حرارت به سطح قطعه است [16 و 17]. در این حالت پس از پاشش بر روی سطح و خشک شدن، یک لایه یکنواخت، نازک و چسبنده روی قطعه باقی می‌ماند.



شکل 5- پراش اشعه ایکس پودر روانساز خشک شامل دو فاز  $\text{KAlF}_4$  و  $\text{K}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

پس از خشک نمودن دوغاب در دماهای مختلف و انجام چرخه لحیم کاری بر روی قطعات، اتصال لحیم ایجاد می‌شود. ساختار این اتصال، در حالت کلی، از دو فاز یوتکتیک آلومینیم - سیلیسیم در وسط ناحیه اتصال و دو فاز محلول جامد آلومینیم در کناره‌ها و در مجاورت فلز پایه تشکیل شده است.



شکل 6- دیاگرام فازی  $KF-AIF_3$  [19].

جدول 2- استحکام برشی نمونه‌های خشک شده در دما و اتمسفرهای مختلف.

دمای خشک کردن (°C)	220	300	380	380
اتمسفر محیط	اتمسفر هوا			اتمسفر نیتروژن
استحکام برشی (MPa)	34±3	44±3	30±5	39±3

به ملاحظات اقتصادی، استفاده از اتمسفر نیتروژن در مرحله خشک شدن توصیه نمی‌شود و با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان بدون هزینه اضافی و یا تنظیم مناسب دمای خشک کردن به بالاترین درجه از استحکام رسید.

منحنی‌های پراش اشعه ایکس روانساز در دماهای مختلف خشک کردن در شکل (13) آمده‌اند. همانگونه که ملاحظه می‌شود ارتفاع پیک در نمونه روانساز دریافتی بدون مخلوط کردن با آب مقطر بالاتر از بقیه نمونه‌هاست. این ارتفاع با افزایش میزان آب و اعمال حرارت کاهش می‌یابد.

جهت تحلیل اتفاقات در مرحله خشک کردن، پیک زاویه 29 درجه (بالاترین شدت) انتخاب شد. مطابق شکل (14)، از بین دماهای خشک کردن نمونه 300°C دارای بالاترین شدت اشعه تفرق یافته و نمونه 220°C دارای پایین‌ترین شدت است.

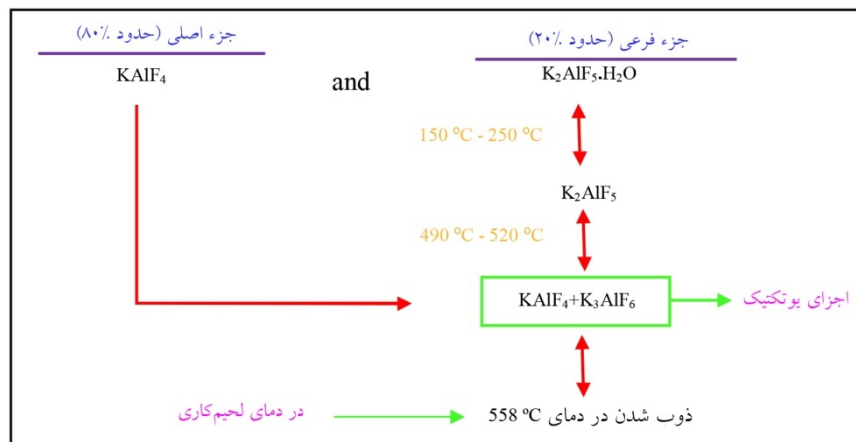
ارتفاع پیک نمونه‌های 380 °C بین دماهای 220 °C و 300 °C است، به طوری که پیک نمونه 380 °C-N<sub>2</sub> نسبت به 380 °C بیشتر است. از آنجایی که ارتفاع پیک بیانگر ترکیب شیمیایی و مقدار فازهای KAIF<sub>4</sub> و K<sub>2</sub>AIF<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O در ترکیب روانساز است، به گونه‌ای که هر چقدر میزان آب، به غیر از

است. مطابق این جدول یک دمایی بهینه برای استحکام اتصال وجود دارد و عدم قطعیت‌ها نشان دهنده اختلاف معنادار بین استحکام در شرایط مختلف است.

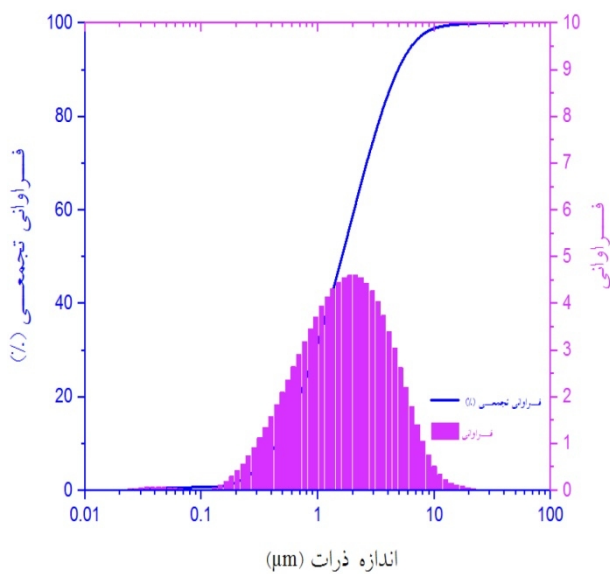
مقایسه نتایج آزمون استحکام برشی نمونه‌ها در دما و اتمسفر مختلف خشک شدن در شکل (12) نشان داده شده است. مطابق با این شکل، بیشترین استحکام برشی در دمای خشک کردن 300 °C و کمترین آن در دمای 380 °C به دست آمده است. در دمای بالاتر از 300 °C، استحکام برشی برخلاف تغییر اتمسفر کوره کاهش می‌یابد، چرا که در دمای بالا سیتیک تشکیل لایه اکسید آلومینیم تشدید می‌شود [23].

استفاده از اتمسفر نیتروژن در دمای خشک کردن 380 °C نشان داد که استحکام برشی اتصال نسبت به اتمسفر معمولی افزایش یافته است که این به نوبه خود مربوط به محافظت از سطح در برابر افزایش لایه اکسیدی در دمای بالاست که در نهایت میزان کارآیی روانساز را در مرحله لحیم‌کاری کاهش می‌دهد. نتایج استحکام برشی همراستا با تغییرات ساختاری مشاهده شده در شکل (11) است. تفاوت در ساختار تشکیل شده و میزان عیوب، تعیین کننده استحکام نهایی اتصال می‌باشد. این نکته حائز اهمیت است که با توجه

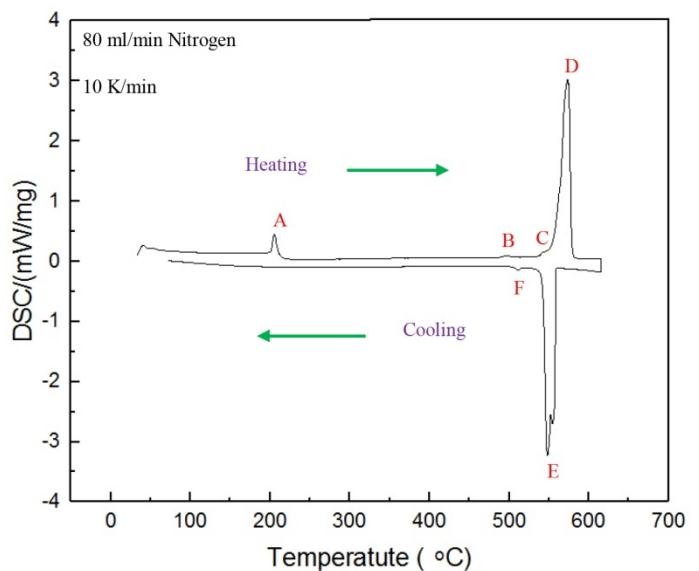




شکل 7- استحالتهای صورت گرفته در روانساز در حین حرارت دهی تا دمای لحیم کاری



شکل 9- منحنی توزیع اندازه ذرات پودر روانساز.



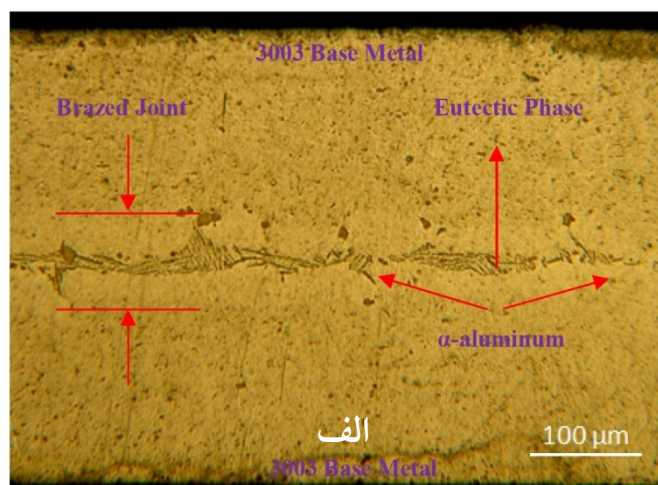
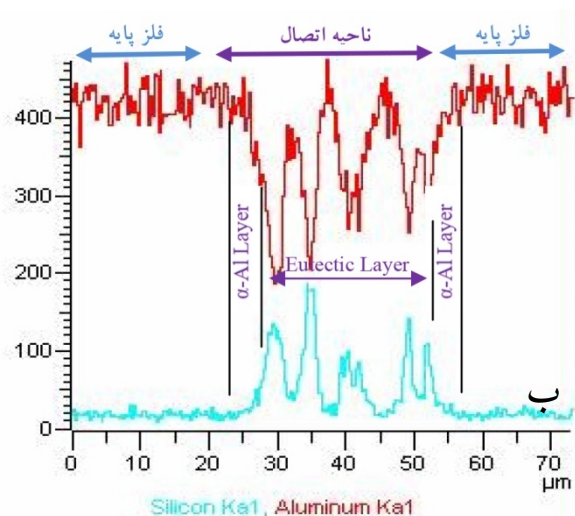
شکل 8- نمودار آنالیز حرارتی پودر روانساز

طریق حذف مراحل تهیه دوغاب، خشک کردن و کاهش خسارات ناشی از عدم اتصال استفاده می کنند. در این حالت به واسطه عدم حضور آب، واکنش های مخرب تغییر ترکیب شیمیایی روانساز در مرحله خشک کردن اتفاق نخواهد افتاد [23]. نتایج آزمون تبدیل فوریه اشعه مادون قرمز بدست آمده از روانساز، در حالت دریافتی و بدون مخلوط شدن با آب مقطر به همراه دوغاب روانساز خشک شده در دماهای  $220\text{ }^\circ\text{C}$ ،  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ،  $380\text{ }^\circ\text{C}$  و  $380\text{ }^\circ\text{C}-N_2$  در شکل (15) آمده اند.

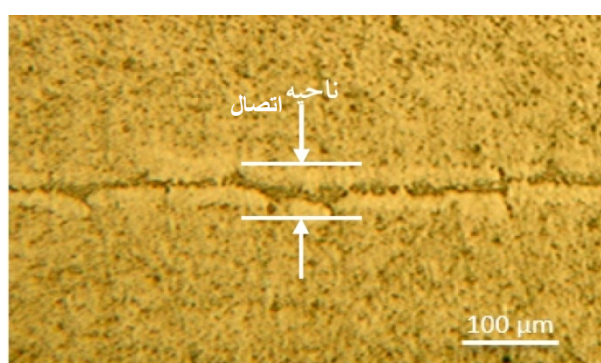
از آن جایی که پیوندهای آب، پیوندهای O-H، اشعه مادون قرمز را در محدوده  $3000-4800\text{ cm}^{-1}$  جذب می کند،

آب تبلور، در ترکیب روانساز کمتر باشد، اشعه تفرق یافته دارای شدت بیشتری است و انتظار می رود دارای بهترین عملکرد در حذف لایه اکسیدی از سطح قطعه باشد. با توجه به این مطلب، بیشترین شباهت به ترکیب اولیه روانساز مربوط به دمای خشک کردن  $300\text{ }^\circ\text{C}$  است که بیشترین استحکام را در آزمون مکانیکی از خود نشان داده است.

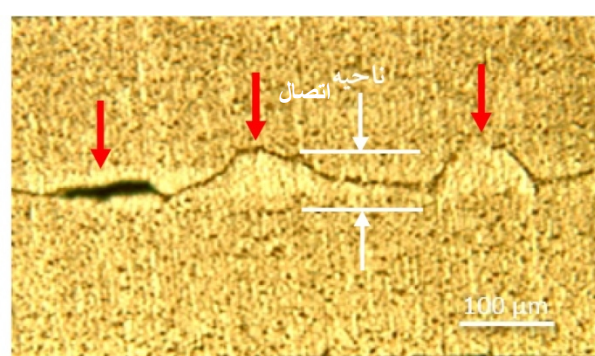
استفاده از آب صرفاً جهت تهیه دوغاب روانساز و پاشش یکنواخت بر روی مجموعه مبدل های حرارتی انجام می پذیرد که به نوبه خود عامل تعیین کننده در مرحله خشک شدن به حساب می آید. این در حالی است که امروزه از روانسازهای خشک به روش الکترواستاتیک جهت افزایش بهره وری از



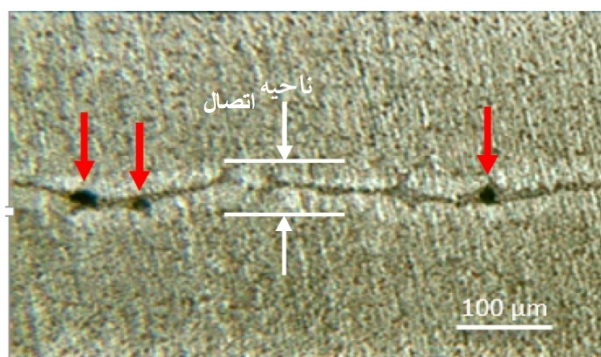
شکل 10-الف) ریزساختار ناحیه اتصال و ب) آنالیز خطی ناحیه اتصال لحیم.



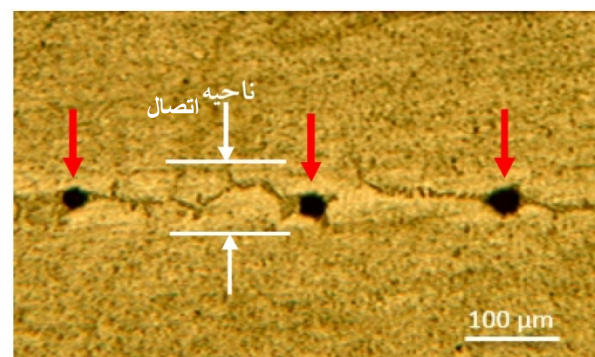
(ب)



(الف)



(د)



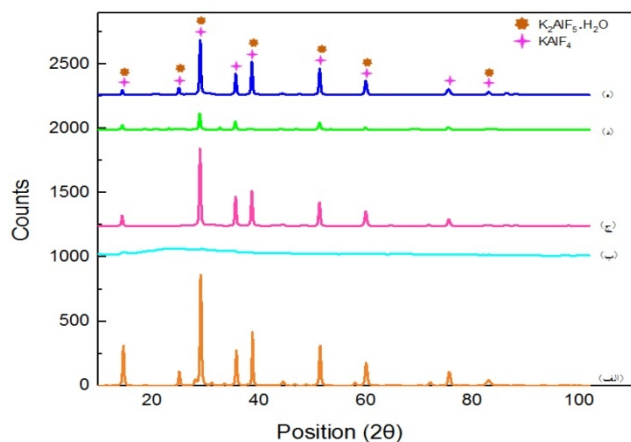
(ج)

شکل 11- ریزساختار ناحیه اتصال نمونه روانساز خشک شده در دماهای، الف) 220 °C، ب) 300 °C، ج) 380 °C، د) 380 °C-N<sub>2</sub>.

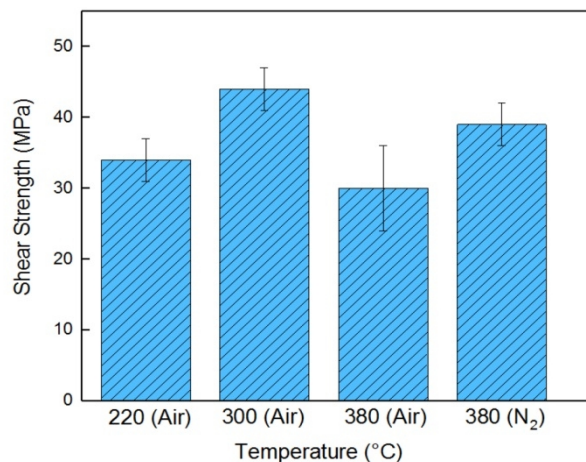
در حضور هوا، هیچ منحنی مشخصه مربوط به پیوند آب ظاهر نشده است.

مطابق شکل (15-الف)، پودر روانساز اولیه دارای مقدار معینی آب است که نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نیز حضور فاز  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  در ترکیب روانساز را تأیید می‌کند. دوغاب روانساز خشک شده در دمای 220 °C، دارای

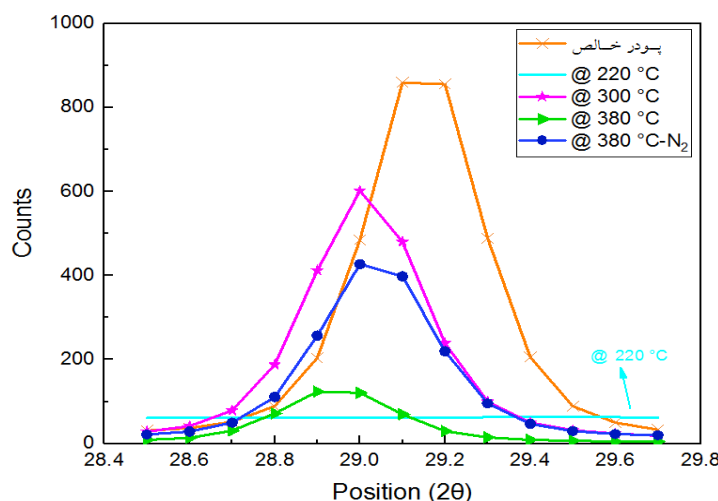
وجود پیک در  $3484 \text{ cm}^{-1}$  نشان از حضور آب در ساختار روانساز دارد. با توجه به نتایج آزمون پراش اشعه ایکس مینی بر حضور فاز  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  در ترکیب روانساز، پیوند O-H مربوط به فاز  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  می‌باشد. ملاحظه می‌شود که با افزایش دمای خشک کردن از مقدار آب موجود در ساختار کریستالی روانساز کاسته شده، به گونه‌ای که در دمای 380 °C



شکل 13- پراش اشعه ایکس روانساز، الف) نمونه خالص و خشک شده در دماهای، ب) 220 °C، ج) 300 °C، د) 380 °C و ه) 380 °C-N<sub>2</sub>.



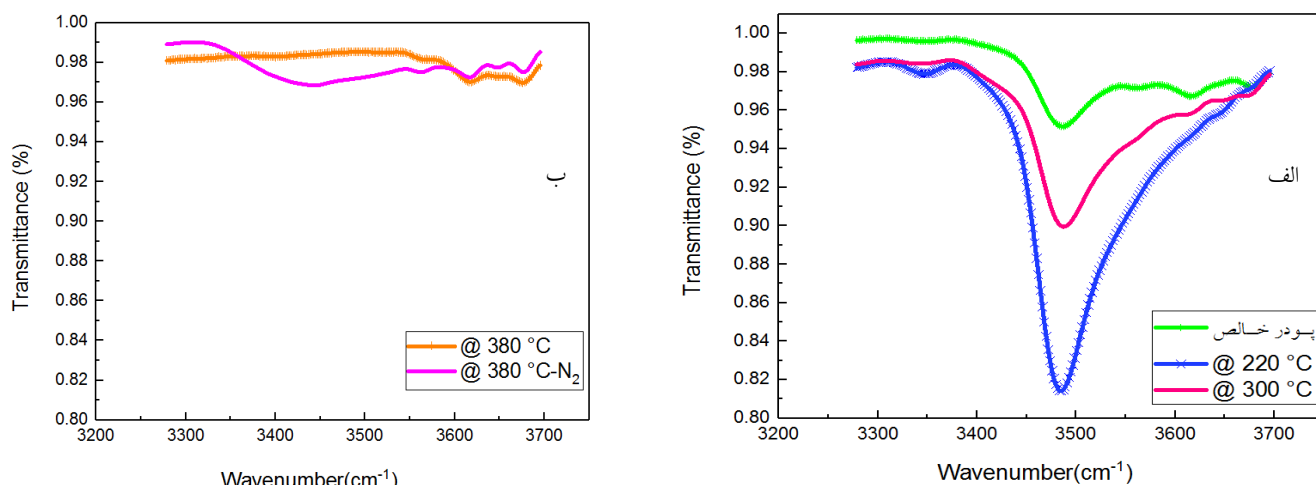
شکل 12- استحکام برشی در دماهای خشک کردن و اتمسفرهای متفاوت.



شکل 14- پراش اشعه ایکس روانساز خشک شده در دماهای مختلف.

در ترکیب فلاکس وجود ندارد. از طرف دیگر، شدت پیک در پراش اشعه ایکس ظاهر شده است. در این دما از شدت پیک نمونه روانساز اولیه، فاقد آبی اضافی، کمتر است. همچنین، بالا بودن شدت پیک در پراش اشعه ایکس نمونه خشک شده در دمای 300 °C نسبت به بقیه نمونه‌ها نیز حاکی از حضور فاز  $K_2AlF_5.H_2O$  در این دما دارد. بنابراین انتظار می‌رود که نمونه‌ای که در دمای 300 °C خشک شده است، دارای بهترین عملکرد در حذف لایه اکسیدی در حین لحیم کاری باشد. چرا که فاز  $K_2AlF_5.H_2O$  در حین لحیم کاری ترکیب یوتکتیک مناسب در روانساز را تشکیل می‌دهد و در دمای لحیم کاری بطور کامل ذوب می‌شود و با حذف کامل لایه اکسیدی، بالاترین استحکام برشی را ایجاد

بیشترین شدت پیک پیوند O-H هست و شدت پیک اشعه ایکس روانساز خشک شده در این دما نسبت به بقیه حالات کمتر است. از آنجایی که روانساز دارای حد حلالیت 4/5 g/l در آب است، بیشتر بودن ارتفاع پیک آب هم می‌تواند به پیوندهای O-H مربوط به فاز  $K_2AlF_5.H_2O$  و هم ترکیبات محلول روانساز در آب مانند  $Al(OH)_3$  یا  $K(OH)$  باشد که کم بودن ارتفاع پیک در پراش اشعه ایکس، فرضیه حضور ترکیبات محلول روانساز در آب در این دما را اثبات می‌کند. حضور این ترکیبات در ساختار روانساز سبب تغییر عملکرد روانساز در حذف لایه اکسیدی می‌شود و استحکام برشی ناحیه اتصال را کاهش می‌دهد. در دمای 300 °C پیک ظاهر شده مربوط به فاز  $K_2AlF_5.H_2O$ ، نشان می‌دهد آب اضافی



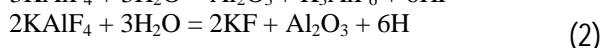
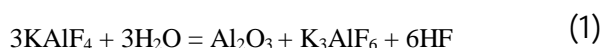
شکل 15- نمودار تبدیل فوریه اشعه مادون قرمز روانساز، الف) پودر اولیه و دوغاب خشک شده در دماهای 220 °C و 300 °C ب) 380 °C-N<sub>2</sub> و 380 °C

جدول 3- حالات خرابی و درصد هر یک در چهار هفته کاری در دماهای خشک کردن مختلف

دمای خشک کردن - 300 °C				دمای خشک کردن - 360 °C				تاریخ تولید
درصد	6-1 دی 97	درصد	29-24 آذر 97	درصد	22-17 آذر 97	درصد	15-10 آذر 97	
-	2004	-	1916	-	1767	-	1832	تعداد تولید رادیاتور EF7
0/30	6	0/31	6	0/34	6	0/33	6	نشئی سوراخ بدنه لوله
0/60	12	0/47	9	3/17	56	3/11	57	نشئی لحیم کاری شبکه
0/45	9	0/31	6	0/40	7	0/49	9	نشئی کلینچ مخزن پلیمری به هدر
0/20	4	0/26	5	0/23	4	0/22	4	نشئی سوراخ مخزن پلیمری
1/55	31	1/36	26	4/13	73	4/15	76	جمع کل

می‌کند. هم‌چنان که شکل (15-ب) نشان می‌دهد، دوغاب خشک شده در دمای 380 °C هیچ پیوند آبی ندارد، چرا که در این دما، هم رطوبت دوغاب به طور کامل از بین رفته است و هم فاز  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  به صورت کامل دی‌هیدراته شده است. پایین بودن استحکام برشی در این دما، می‌تواند ناشی از تشکیل لایه اکسیدی و عدم کارایی روانساز در دمای بالاتر از 300 °C باشد، که به نوبه باعث کاهش خواص اتصال می‌شود.

از طرف دیگر، حضور فاز دی‌هیدراته  $K_2AlF_5$ ، باعث تغییر در ترکیب شیمیایی روانساز می‌شود، به گونه‌ای که دمای ذوب روانساز را افزایش می‌دهد. همین عوامل سبب عدم اتصال مناسب در مرحله لحیم کاری می‌گردد. در صورت استفاده از اتمسفر نیتروژن در دمای 380 °C، می‌توان هم سینتیک تشکیل لایه اکسیدی را کاهش دهد و هم مقداری از



بدین ترتیب با کاهش مقدار  $KAIF_4$  در ترکیب روانساز، مطابق دیاگرام فازی شکل (6)، نقطه ذوب آن به دمای بالاتر

می‌شود. از طرف دیگر، حضور فاز دی‌هیدراته  $K_2AlF_5$ ، باعث تغییر در ترکیب شیمیایی روانساز می‌شود، به گونه‌ای که دمای ذوب روانساز را افزایش می‌دهد. همین عوامل سبب عدم اتصال مناسب در مرحله لحیم کاری می‌گردد. در صورت استفاده از اتمسفر نیتروژن در دمای 380 °C، می‌توان هم سینتیک تشکیل لایه اکسیدی را کاهش دهد و هم مقداری از

#### 4- نتیجه گیری

در این تحقیق تسمه های 3003 آلومینیمی با روکش 4343 تحت شرایط مشابه با تولید رادیاتور، لحیم کاری سخت شدند و تاثیر دمای خشک کردن روانساز نوکولوک در محدوده  $200-380^{\circ}\text{C}$  مورد مطالعه قرار گرفت. مهم ترین نتایج این تحقیق به صورت زیر ارائه می شوند:

- استحکام و ساختار اتصال لحیم کاری به دمای خشک کردن دوغاب روانساز وابسته است و یک دمای بهینه برای رسیدن به ساختار مناسب و بالاترین استحکام وجود دارد. در این تحقیق دمای خشک کردن بهینه ی  $300^{\circ}\text{C}$  بدست آمد.
- در دمای  $220^{\circ}\text{C}$ ، به علت بالا بودن رطوبت در روانساز و همچنین در دمای  $380^{\circ}\text{C}$ ، به علت تشکیل لایه اکسیدی دمای بالا در سطح قطعه، استحکام برشی اتصال نسبت به دمای بهینه به ترتیب حدود 23% و 32% کاهش یافته است.
- استفاده از اتمسفر کنترل شده گاز نیتروژن در دمای  $380^{\circ}\text{C}$ ، باعث کاهش سیستیک لایه اکسیدی و افزایش استحکام برشی 30% نسبت به اتمسفر معمولی شد.
- با اعمال دمای بهینه برای خشک کردن روانساز در خط تولید رادیاتور ایران، روزانه از میزان تولید رادیاتور با عیب نشتی از 3/2% به 0/6% کاسته شد.

#### تشکر و قدردانی

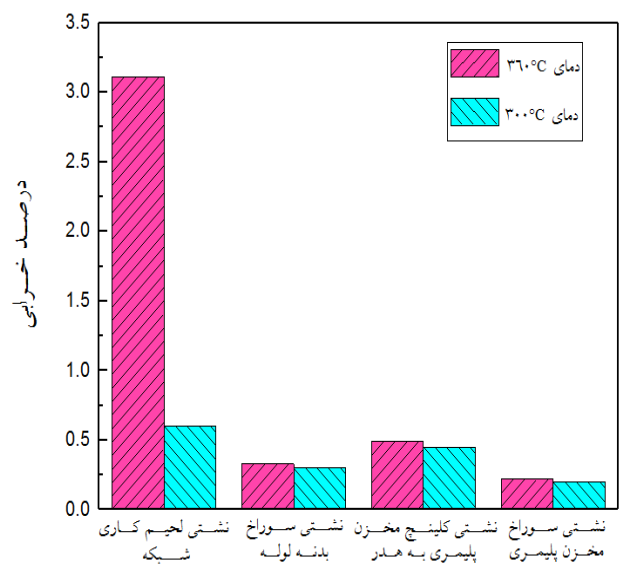
نویسندگان این مقاله از همراهی مدیریت مهندسی و تحقیقات شرکت رادیاتور ایران و مسئولین آزمایشگاه های متالورژی دانشگاه صنعتی سهند که در پیشبرد و تهیه این مقاله نهایت زحمت و همت را به کار بردند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

#### مراجع

[1] Yoon, J. S., et al., "Fabrication and Brazeability of a Three-Layer 4343/3003/4343 Aluminum Clad Sheet by Rolling." *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 111, pp. 85-89, 2001.

جابجا می شود و به علت عدم ذوب شدن (کامل) در دمای لحیم کاری و عدم توانایی در حذف لایه اکسیدی، سبب کاهش استحکام اتصال می گردد. بر اساس نتایج، کمترین میزان آب باقی مانده در دمای خشک کردن  $300^{\circ}\text{C}$  بدست آمد، کمترین تغییر را نسبت به ترکیب یونکتیک روانساز در دمای لحیم کاری داشت و بالاترین عملکرد روانساز را نشان می دهد. جهت بررسی عملی این موضوع، تاثیر تغییر دمای خشک کردن جاری در شرکت رادیاتور ایران به دمای بهینه، از  $360^{\circ}\text{C}$  به  $300^{\circ}\text{C}$ ، بر میزان حالات خرابی، به صورت درصد برای چهار هفته ی کاری متوالی مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج آن در جدول (3) ثبت شده است. نتایج این جدول نشان می دهد که نشتی لحیم کاری شبکه از تقریباً 3/2% به حدود 0/6% کاهش یافته است.

مقایسه درصد حالات خرابی در شکل (16) نشان می دهد که بیشترین عامل خرابی نشتی لحیم کاری است که پس از تغییر دمای خشک کردن به  $300^{\circ}\text{C}$  کاهش چشمگیری در آن مشاهده می شود. نزدیکی میزان خرابی حالات مختلف پس از تغییر دمای خشک کردن بیانگر این واقعیت است که عاملی دیگر مانند عدم یکنواختی در مونتاژ مجموعه و تاثیر قید و بست بر این میزان خرابی است.



شکل 16- تغییر درصد حالات خرابی در دو دمای خشک کردن.

- [14] Yun, S., et al., "Effect of Intermediate Heat Treatment on the Mechanical Properties of 3003/4343 Aluminum Clad Sheet Manufactured by Strip Casting/Clad Rolling," *Materials Transactions*, Vol. 56, pp. 242-248, 2015.
- [15] Kahl, S., et al., "Tensile, Fatigue, and Creep Properties of Aluminum Heat Exchanger Tube Alloys for Temperatures from 293 K to 573 K (20 °C to 300 °C)," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 45, pp. 663-681, 2014.
- [16] Lauzon, D. C., and Swidersky, H. W., "Myths about Aluminum Brazing with Non-Corrosive Fluxes NOCOLOK® Flux Brazing Technology," *Solvay Technical Report*.
- [17] Swidersky, H. W., et al. "Comparison of Flux Characteristics and Flux Transfer Systems in Electrostatic NOCOLOK® Flux Application for Aluminum Brazing," *Therm Alliance International Invitational Aluminum Brazing Seminar, Detroit, 1999*.
- [18] The NOCOLOK® Li Flux: New Brazing Flux with Improved Residue Performance, [www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/tridion/documents/NOCOLOK\\_Li\\_Flux-brochure.pdf](http://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/tridion/documents/NOCOLOK_Li_Flux-brochure.pdf), 2019. 11. 04.
- [19] Sekulić, D. P., et al., *Advances in Brazing, Science, Technology and Applications*, First ed., Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [20] Kawase, H., et al. "Study of a Method for Evaluating the Brazeability of Aluminum Sheet," *International AWS-WRC Brazing and Soldering Conference, Chicago, Vol. 18, pp. 24-26, 1987*.
- [21] The NOCOLOK® Flux Brazing Process, [www.solvay.us/en/binaries/NOCOLOK\\_Brazing\\_Process-en-de-179520.pdf](http://www.solvay.us/en/binaries/NOCOLOK_Brazing_Process-en-de-179520.pdf), 2019.11.04.
- [22] هاشمی میلانی، س.ع.ا. و همکاران، "تأثیر دما و فشار بر ناحیه اتصال مبدل‌های حرارتی پایه آلومینیومی در فرآیند لحیم‌کاری سخت"، بیستمین کنفرانس ملی جوش و بازرسی و نهمین کنفرانس ملی آزمایش‌های غیرمخرب، دانشگاه شهرکرد، آبان 1398.
- [23] Swidersky, H. W., "Aluminum Brazing with Non-Corrosive Fluxes, State of the Art and Trends in NOCOLOK® Flux Technology," *Technical Report*.
- [2] Marshall, G. J., et al., "Microstructural Control in an Aluminum Core Alloy for Brazing Sheet Applications," *Metallurgical Transactions A*, Vol. 24, pp. 1935-1942, 1993.
- [3] Norouzi Afshar, F., et al., "The Effect of Brazing Process on Microstructure Evolution and Corrosion Performance of a Modified AA4xxx/AA3xxx Brazing Sheet," *Corrosion Science*, Vol. 58, pp. 242-250, 2012.
- [4] Euh, K., et al., "High Strength Aluminum Brazing Sheets for Condenser Fins of Automotive Heat Exchangers," *Light Metals*, pp. 233-236, 2014.
- [5] Lacaze, J., et al., "Study of the Microstructure Resulting from Brazed Aluminium Materials Used in Heat Exchangers," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 413, pp. 317-321, 2005.
- [6] Kim, H. H., and Lee, S., "Effect of a Brazing Process on Mechanical and Fatigue Behavior of Alclad Aluminum 3005," *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 26, pp. 2111-2115, 2012.
- [7] Yoon, S., et al., "Fabrication of Automotive Heat Exchanger Using Kinetic Spraying Process," *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 9524-9532, 2007.
- [8] Timsit, R. S., and Janeway, B. J., "A Novel Brazing Technique for Aluminum," *Welding Journal*, pp. 119-128, 1994.
- [9] Turriff, D. M., et al., "Diffusional Solidification Phenomena in Clad Aluminum Automotive Braze Sheet," *Acta Materialia*, Vol. 58, pp. 1332-1341, 2010.
- [10] Nayeb-Hashemi, H., and Lockwood, M., "The Effect Of Processing Variables on the Microstructures and Properties of Aluminum Brazed Joints," *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 3705-3713, 2002.
- [11] Benoit, M., et al., "Reduction of Liquid Clad Formation Due to Solid State Diffusion in Clad Brazing Sheet," *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 47, pp. 3501-3510, 2016.
- [12] Tu, Y., et al., "Effect of Microstructure on Diffusional Solidification of 4343/3005/4343 Multi-Layer Aluminum Brazing Sheet," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44, pp. 1760-1766, 2012.
- [13] Kim, S., et al., "Grain-Structure Evolution of Brazing-Treated A4343/A3003/A4343 Aluminum Brazing Sheets Rolled with Different Reductions," *Metals and Materials International*, Vol. 21, pp. 276-285, 2015.