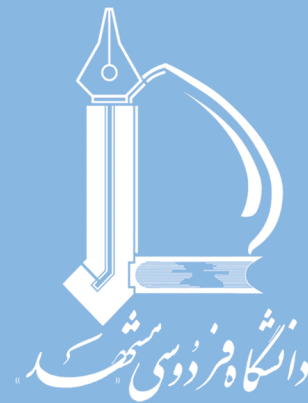




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

(علمی - پژوهشی)

- ۱ رفتار خوردگی پوشش های نانوبلورین نیکل اعمالی بر روی آلیاژ منیزیم AZ9۱
به روش آب کاری الکتریکی
آرمان زارع بیدکی - محمد رضا ابوطالبی - حسن محمودی کهنی
- ۱۱ سنتز ترکیب بین فلزی نانوبلورین Al₃Zr با آلیاژسازی مکانیکی و
عملیات حرارتی
اسماعیل پورخورشید - محمدحسین عنایتی - فتح الله کریم زاده
محمدحسین پایدار
- ۲۳ تحلیل عوامل ترمودینامیکی مؤثر بر تشکیل محلول جامد فوق اشباع نانوساختار
در دستگاه آلیاژی مس-آهن با آلیاژسازی مکانیکی
میلاذ مجتهدی - مسعود گودرزی - محمد رضا ابوطالبی
- ۳۷ مطالعه ی رفتار سایشی پوشش های کامپوزیتی آلومینا- تیتانیا تولید شده
به روش پاشش پلاسمایی
محمد غیثی - محمد حسین فتحی - علیرضا احمدی
- ۵۱ توالی و سازوکار واکنش ها در دستگاه ایلیمینات و آلومینیم
راضیه خوشحال - منصور سلطانیه - محمدعلی بوترابی
- ۶۳ بررسی مرفولوژی سطح و خواص مکانیکی و حرارتی ماده ی مرکب پلی آمید-۶
آلومینای گاما بهبود یافته با کوبلی مر اتیلن اکستین گرافت شده با مالئیک انیدرید
فاطمه السادات حسینی - سهیل سمیعی - محمد رحیم واثقی جهرمی
ابراهیم احمدلو
- ۷۵ بررسی خواص استحکامی اسفنج هایی از جنس ماده ی مرکب زمینه آلومینیم تولید شده
به روش متالورژی پودر
سمانه نیک سیرت - علیرضا مجتهدزاده - مسعود رنگی
- ۸۵ بررسی تأثیر فسفر بر ریزساختار و خواص مغناطیسی آلیاژهای پایه آهن
سحر جعفری - علی بیت اللهی - بیژن افتخاری یکتا تاداکاتسو اوکوبو
راغاوان گویالان - یزهیر هرزر کازوهیرو هونو
- ۹۹ تأثیر متغیرهای فرایند بورسیلیسیم دهی بر فولاد گرم کار H۱۱ «یادداشت پژوهشی»
زهرا کاربخش راوری - شمس الدین میردامادی - علیرضا خاوندی
- ۱۰۹ بررسی اثر مقاوم ساز نانوذرات اکسید سیلیسیم بر خواص سایشی ماده ی مرکب پایه
پلی اتیلن با وزن ملکولی بسیار بالا تقویت شده با الیاف کربن «یادداشت پژوهشی»
علیرضا خاوندی - محمدعلی ستاری - محمد رضا نعیمی جمال

سال ۲۶، شماره ۲

بهار و تابستان، ۱۳۹۴



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

علمی-پژوهشی

سرمدییر: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسوول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: ۱۴۸۴۲۳

هیأت تحریریه:

دکتر رسول آذری خسروشاهی	دانشیار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دکتر رضا باقری	استاد	دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر جعفر جوادپور	استاد	دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علی حائریان اردکانی	استاد	مشهد، مؤسسه آموزش عالی سجاد
دکتر محسن حداد سبزواری	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طوقی نژاد	دانشیار	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر مهرداد کاشفی تربتی	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر علیرضا کیانی رشید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر محمد مزینانی	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جلیل وحدتی خاکی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

ویراستار متن: دکتر محمد مزینانی

مسوول دفتر نشریه: تکتیم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقه‌ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می‌شود. <http://www.srlst.com>

نشانی: مشهد - دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده مهندسی - دفتر نشریه - صندوق پستی: ۹۱۷۷۵-۱۱۱۱

تلفن: ۸۸۰۶۰۲۴ فاکس: ۸۷۶۳۳۰۱-۵۱۱ پست الکترونیکی: ejour@um.ac.ir وب سایت: <http://jm.um.ac.ir>

چاپ: مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مطالب

1	آرمان زارع بیدکی - محمد رضا ابوطالبی حسن محمودی کهنی	رفتار خوردگی پوشش‌های نانوبلورین نیکل اعمالی بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 به‌روش آب‌کاری الکتریکی
11	اسماعیل پورخورشید- محمدحسین عنایتی فتح‌الله کریم زاده - محمدحسین پایدار	سنتز ترکیب بین‌فلزی نانوبلورین Al_3Zr با آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی
23	میلاذ مجتهدی- مسعود گودرزی محمد رضا ابوطالبی	تحلیل عوامل ترمودینامیکی مؤثر بر تشکیل محلول جامد فوق‌اشباع نانوساختار در دستگاه آلیاژی مس-آهن با آلیاژسازی مکانیکی
38	محمد غیرتی - محمد حسین فتحی علیرضا احمدی	مطالعه‌ی رفتار سایشی پوشش‌های کامپوزیتی آلومینا- تیتانیا تولید شده به‌روش پاشش پلاسمایی
51	راضیه خوشحال - منصور سلطانیه محمدعلی بوتراپی	توالی و سازوکار واکنش‌ها در دستگاه ایلمنایت و آلومینیم
63	فاطمه السادات حسینی - سهیل سمیعی محمد رحیم واثقی جهرمی - ابراهیم احمدلو ^۱	بررسی مرفولوژی سطح و خواص مکانیکی و حرارتی ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶- آلومینای گاما بهبود یافته با کوبلی‌مر اتیلن اکستین گرافت شده با مالئیک انیدرید
75	سمانه نیک سیرت - علیرضا مجتهدزاده مسعود رنگی	بررسی خواص استحکامی اسفنج‌هایی از جنس ماده‌ی مرکب زمینه آلومینیم تولید شده به‌روش متالورژی پودر
85	سحر جعفری - علی بیت‌اللهی- بیژن افتخاری‌یکتا تاداکاتسو اوکوبو راغاوان گویالان - یزهیر هرزر کازوهیرو هونو	بررسی تأثیر فسر بر ریزساختار و خواص مغناطیسی آلیاژهای پایه آهن
99	زهرا کاربخش راوری - شمس‌الدین میردامادی علیرضا خاوندی	تأثیر متغیرهای فرایند بورسیلیسیم‌دهی بر فولاد گرم‌کار H11 (یادداشت پژوهشی)
109	علیرضا خاوندی - محمدعلی ستاری محمد رضا نعیمی جمال	بررسی اثر مقاوم‌ساز نانوذرات اکسید سیلیسیم بر خواص سایشی ماده‌ی مرکب پایه پلی‌اتیلن با وزن مُلکولی بسیار بالا تقویت شده با الیاف کربن (یادداشت پژوهشی)

رفتار خوردگی پوشش‌های نانوبلورین نیکل اعمالی بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 به روش آب کاری الکتریکی*

آرمان زارع بیدکی^(۱) محمد رضا ابوطالبی^(۲) حسن محمودی کهنی^(۳)

چکیده

در این تحقیق، پوشش نیکل به روش آب کاری الکتریکی بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 اعمال شد و مقاومت به خوردگی آن با آلیاژ منیزیم AZ91 و نیکل خالص با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم مقایسه شد. ساختار پوشش با آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) و مرفولوژی و ترکیب شیمیایی آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. بررسی‌ها نشان دادند که پوشش دارای ساختار نانوبلورین با میانگین اندازه دانه‌ی ۹۵ نانومتر می باشد. نتایج آزمون خوردگی نشان دادند که چگالی جریان خوردگی از $2/5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ برای نمونه‌ی بدون پوشش تا $1/5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ کاهش می‌یابد. و پتانسیل خوردگی افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی آلیاژ منیزیم AZ91، آب کاری الکتریکی نیکل، خوردگی، طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون.

Corrosion Behavior of Electrodeposited Nickel Coatings on AZ91 Mg Alloy

A. Zarebidaki M. R. Aboutalebi H. Mahmoudi kohani

Abstract

In this study, nickel was electrodeposited onto the surface of AZ91 Mg alloy and its corrosion resistance was compared with those of AZ91 Mg alloy and pure nickel using polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments in a 3.5 wt.% NaCl solution. The structure of coating was investigated by means of X-ray diffraction, and the specimen's morphology and the coating's chemical composition were analyzed using scanning electron microscope (SEM). The results showed that the coating has a nano-crystalline structure with the average grain size of 95 nm. The results of corrosion tests showed a decrease in the corrosion current density from $2.5 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ for the uncoated sample to $1.5 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ for the coated specimen, as well as an increase in the corrosion potential.

Key Word AZ91 Mg alloy, Nickel Electrode position, Corrosion, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Polarization.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۸/۲۶ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۸/۲۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، استادیار، گروه مهندسی متالورژی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد.

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد.

مقدمه

منیزیم و آلیاژهای آن دارای خواص فیزیکی و مکانیکی عالی از قبیل چگالی کم ($1/7 \text{ gr/cm}^3$)، نسبت بالای استحکام به وزن، رسانایی حرارتی بالا، پایداری ابعادی بالا و قابلیت ماشین‌کاری خوب هستند و این آن‌ها را به یک انتخاب عالی برای صنایع خودروسازی و هوافضا تبدیل کرده است. کاربرد منیزیم در این صنایع، موجب کاهش وزن چشم‌گیر سازه‌ها می‌شود، بدون آن‌که بر افت خواص فیزیکی آن‌ها تأثیر بدی داشته باشد. متأسفانه، مقاومت به خوردگی و سایش پائین منیزیم و آلیاژهای آن استفاده‌ی گسترده از آن‌ها را در بسیاری از کاربردها محدود کرده است. از بین بردن ناخالصی فلزات سنگین مانند آهن، نیکل و مس، موجب بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن می‌شود. مؤثرترین راه برای بالا بردن مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن، پوشاندن سطح آن‌ها به وسیله‌ی یک پوشش جداکننده است که فلز پایه را از محیط خورنده جدا می‌کند. منیزیم و آلیاژهای آن، مستعد به خوردگی گالوانیک هستند. در این شرایط، یک حفاظت مناسب در برابر خوردگی توسط پوشش‌های فلزی یکنواخت، بدون تخلخل و با چسبندگی مناسب، قابل دسترس خواهد بود. تشکیل یک لایه از اکسید یا هیدروکسید بر روی سطح منیزیم و آلیاژهای آن که در تماس با هوا یا آب هستند، تأثیر بسیار مخربی بر چسبندگی و یکنواختی پوشش‌های اعمالی دارد. تلاش‌های زیادی برای اعمال پوشش نیکل بر روی منیزیم و آلیاژهای به‌روشهای مختلف نظیر فرایندهای الکترولس و آب‌کاری الکتریکی، انجام شده است. حضور یک لایه‌ی ضخیم و سست از MgO یا Mg(OH)_2 بر روی سطح منیزیم و آلیاژهای آن، مانع از آب‌کاری الکتریکی برای ایجاد پوشش چسبنده و یکنواخت از نیکل می‌شود [1-7]. استفاده از یک عملیات اولیه‌ی مناسب، گامی مهم در پوشش‌دهی منیزیم و آلیاژهای آن است. ایجاد یک زیر لایه‌ی مناسب نقش مهمی می‌تواند در چسبندگی، رفتار خوردگی و سایر خصوصیات پوشش ایجاد شده بر روی سطح داشته باشد. حضور تخلخل در پوشش

زیرین، سبب ایجاد حفره‌هایی در پوشش اعمالی بر سطح می‌شود. دو عملیات اولیه‌ی اصلی برای پوشش‌دهی منیزیم، عبارتند از غوطه‌وری در محلولی حاوی یون روی (زینکاته کردن) و آب‌کاری الکترولس نیکل [10-13].

ژو و همکاران [14]، رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ منیزیم AZ91 در محلول‌های مختلف مورد استفاده در عملیات اولیه (شامل محلول‌های اسیدشویی، فعال‌سازی و غوطه‌وری در روی) را بررسی کرده‌اند. تحقیق آن‌ها نشان داده است که ترکیب محلول‌های مورد استفاده در عملیات اولیه (آماده‌سازی) تأثیر قابل توجهی بر چسبندگی لایه‌های پوشش داده شده دارد. آن‌ها نشان داده‌اند که عملیات فعال‌سازی با $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ یا عملیات اسیدشویی - فعال‌سازی با KMnO_4 ، می‌تواند سبب ایجاد یک لایه‌ی میانی مناسب برای آب‌کاری الکتریکی نیکل یا مس شود. هوآنگ و همکاران [15]، یک فرایند آب‌کاری الکتریکی مس سازگار با محیط زیست را برای آلیاژ منیزیم AZ31 پیشنهاد کرده‌اند. تحقیق آن‌ها نشان داده است که انجام یک پیش عملیات با استفاده از حکاکی گالوانواستاتیکی و آب‌کاری الکتریکی بعدی مس، می‌تواند سبب ایجاد یک لایه‌ی میانی مناسب برای انجام آب‌کاری الکتریکی نیکل برای رسیدن به پوشش محافظ نیکل/مس در حمام اسیدی شود. تنها پژوهش مربوط به اعمال مستقیم پوشش نیکل (بدون استفاده از لایه‌ی میانی) از طریق آب‌کاری الکتریکی بر روی آلیاژ منیزیم AZ31B، توسط لی و همکاران گزارش شده است [16]. آن‌ها پوشش نیکل را به‌صورت مستقیم در یک الکترولیت محتوی پیروفسفات پتاسیم، سولفات نیکل، فلوراید پتاسیم و هیدروکسید آمونیم، به‌روش آب‌کاری الکتریکی بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31B ایجاد کرده‌اند. تأثیر انجام عملیات اولیه‌ی زینکاته بر استحکام چسبندگی پوشش مس ایجاد شده با آب‌کاری الکتریکی بر روی آلیاژ AZ91D، توسط تانگ و همکاران بررسی شده است [17]. آن‌ها نشان داده‌اند که تلاطم ایجاد شده در نتیجه‌ی استفاده از امواج ماورای صوت در فرایند زینکاته کردن می‌تواند سبب

به عنوان زیرلایه استفاده شد. قبل از اعمال پوشش نیکل با آبکاری الکتریکی، قسمتی از نمونه‌ها به مساحت 100 mm^2 با استفاده از کاغذ ساینده تا شماره‌ی ۶۰۰ سنباده زده شدند و پس از آن، با آب مقطر شسته شدند. در انتها، نمونه‌ها با استفاده از آستون چربی‌زدایی شدند. ترکیب حمام و شرایط کاری استفاده شده برای آبکاری الکتریکی نیکل، در جدول ۱ ارائه شده‌اند. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده برای تهیه‌ی محلول‌ها، از شرکت مرک آلمان خریداری شده بودند. نمونه‌ها نخست درون حمام اسیدشویی غوطه‌ور شدند، سپس به حمام فعال‌سازی و بعد از آن، به حمام زینکاته کردن و در نهایت، به حمام آبکاری الکتریکی مس منتقل شدند. در آخرین مرحله از عملیات، آبکاری الکتریکی نیکل انجام شد. نمونه‌ها پس از هر مرحله با آب مقطر شسته شدند و بلافاصله در حمام بعدی غوطه‌ور شدند (جدول (۱)).

بهبود پوشش روی و رسوب کردن بیش‌تر آن بر روی β غنی از آلومینیوم در سطح آلیاژ و در نهایت، بهبود استحکام چسبندگی شود. افزودن اسید بوریک به حمام پوشش‌دهی مس نیز در ایجاد یک لایه‌ی مسی صاف و یکنواخت مؤثر است. همان‌طور که قبلاً گفته شد، مطالعه‌ی بیش‌تر بر روی مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده توسط نیکل به‌روش آبکاری الکتریکی، ارزش کاربردی بالایی دارد. به همین دلیل، در تحقیق حاضر، به ایجاد یک لایه‌ی محافظ از جنس نیکل بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 و بررسی مقاومت به خوردگی آن با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی پرداخته شده است.

مواد و روش‌های آزمایش

در این تحقیق، از آلیاژ ریختگی منیزیم AZ91 شامل ۹ درصد وزنی آلومینیوم و ۱ درصد وزنی روی

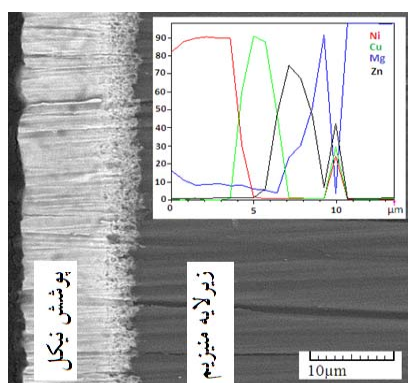
جدول ۱ ترکیب حمام‌ها و جزئیات عملیات اولیه و آبکاری الکتریکی نیکل بر روی آلیاژ منیزیم AZ91

شرایط	غلظت (mol L^{-1})	ترکیب حمام	فرایند
دمای اتاق، ۲۰ ثانیه	۰/۲۵wt.% از هر کدام	HF + HCl	اسیدشویی [۱۷]
pH ۱۰/۵= دمای اتاق ۱۸۰ s	۰/۲۶ ۰/۱۴۲ ۰/۰۷۷ 0.32×10^{-3}	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ Na_2CO_3 KF $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$	فعال‌سازی [۱۷]
pH ۱۰/۵= دمای ۷۰°C ۱۰۰۰ ثانیه	۰/۱۶ ۰/۴۲ ۰/۰۴۷ ۰/۱۰۳	$\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ Na_2CO_3 KF	زینکاته
دمای اتاق ۱۳/۵، سرعت هم‌زدن ۶۰۰ rpm= $I_c = -8 \text{ mA cm}^{-2}$ آند مس خالص ۱۰۰۰ ثانیه	۰/۲۸ ۱/۲۳ ۳/۰۰	$\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6.4\text{H}_2\text{O}$ NaOH	آبکاری الکتریکی مس
دمای اتاق ۴/۲، $I_c = -50 \text{ mA cm}^{-2}$ آند نیکل خالص ۶۰۰ ثانیه	۱/۱۴ ۰/۱۹ ۰/۴۹	$\text{NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ H_3BO_3	آبکاری الکتریکی نیکل

اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

در شکل (۱)، تصویر مقطع عرضی به‌همراه نتیجه‌ی روبش خطی از آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده توسط نیکل با آب‌کاری الکتریکی نشان داده شده است. در این شکل، مشاهده می‌شود که عملیات اولیه‌ی زینکاته کردن و آب‌کاری الکتریکی مس سبب ایجاد لایه‌های نازکی از روی و مس بر روی زیرلایه می‌شود. این لایه‌ها می‌توانند سبب افزایش چسبندگی پوشش نیکل به زیرلایه شود [19]. در فرایند اسیدشویی، لایه‌های ضعیف سطحی مثل اکسیدها، هیدروکسیدها و سایر آلودگی‌ها از سطح جدا شده و یک سطح زبر و مناسب برای چسبندگی بهتر پوشش بعدی به زیرلایه به‌وجود می‌آید. فلورید پتاسیم (KF) با تشکیل لایه‌ی فلوراید بر روی سطح، از خوردگی زیرلایه در حمام آب‌کاری بعدی جلوگیری می‌کند. پس از غوطه‌وری نمونه در محلول زینکاته، لایه‌ای از روی بر روی سطح رسوب می‌کند و این لایه باعث افزایش رسانایی الکتریکی زیرلایه برای اعمال پوشش آب‌کاری بعدی می‌شود [14]. با توجه به ضخامت پوشش، نرخ رسوب‌گذاری در حمام نیکل، حدود $30 \mu\text{m/h}$ تخمین زده می‌شود.



شکل ۱ تصویر SEM از مقطع و تغییرات خطی عناصر در محدوده‌ی فصل مشترک پوشش - زیرلایه در آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده با نیکل با آب‌کاری الکتریکی

الگوی پراش پرتوی ایکس از پوشش، در شکل (۲) نشان داده شده است. اندازه‌گیری‌های انجام شده با استفاده از معادله‌ی دبای - شرر، نشان دادند که

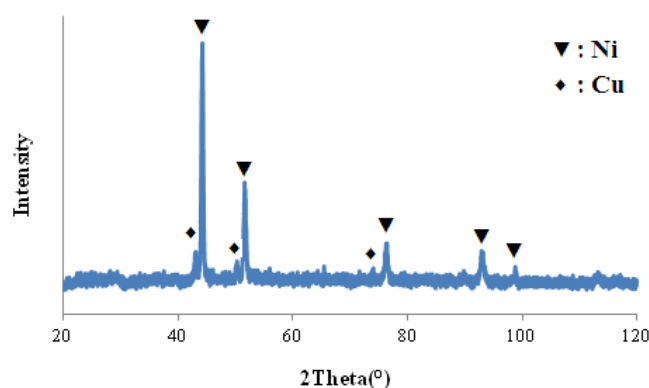
مرفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش به‌کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل CAMSCAN MV2300 مجهز به طیف نگار انرژی تفرق اشعه X بررسی شد. سختی پوشش با استفاده از ریزسختی‌سنج ویکرز (مدل AMSLERD-6700) با اعمال بار ۵۰ گرم به مدت ۲۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. ریزسختی اعلام شده برای هر نمونه، میانگین سه مرتبه اندازه‌گیری بوده است. ضخامت پوشش با مشاهده‌ی مقطع عرضی نمونه و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد. برای تعیین ویژگی‌های ریزساختاری پوشش، از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) با الکتروود مسی (مدل Philips xpert) استفاده شد. با توجه به مقادیر پهنا در نصف ارتفاع پیک (FWHM) مربوط به پیک‌های نیکل با ساختار بلوری FCC، اندازه‌ی دانه به‌کمک معادله‌ی شرر تخمین زده شد [18]. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با $\text{pH} = 7$ ، با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. آزمون‌های خوردگی با استفاده از دستگاه Auto lab/pgstate12 مجهز به تحلیل‌گر پاسخ فرکانس (FRA) انجام شد. از یک مجموعه‌ی سه الکتروود استاندارد شامل نمونه به‌عنوان الکتروود کاری (WE)، الکتروود Ag/AgCl به‌عنوان الکتروود مرجع (RE) و الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود شمارنده (CE) استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیوستاتیک به وسیله‌ی روبش پتانسیل با سرعت روبش 1 mV/sec در محدوده‌ی -250 mV تا $+1000 \text{ mV}$ نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) انجام شد. اندازه‌گیری‌های آزمون امپدانس (EIS) در پتانسیل مدار باز (OCP)، در محدوده‌ی فرکانس 0.01 kHz تا 100 kHz و با اعمال سیگنال AC با دامنه‌ی 5 mV انجام شد. برنامه‌ی شبیه‌سازی مدار معادل (Z view2) به منظور تحلیل داده‌ها، شبیه‌سازی مدار معادل و انطباق اطلاعات تجربی، مورد استفاده قرار گرفت. برای مقایسه‌ی بیشتر، افزون بر مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ91 پوشش داده شده توسط نیکل، مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ91 بدون پوشش و نیکل خالص هم

پوشش نیکل آبکاری الکتریکی شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم را نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمودارهای سه نمونه شکل مشابه ولی اندازه‌ی متفاوتی دارند. این رفتار می‌تواند به یک فرایند بنیادی یکسان که در همه‌ی نمونه‌ها با مقاومت به خوردگی متفاوت، نسبت داده شود. بیش‌تر بودن شعاع نمودار مربوط به آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده با آبکاری الکتریکی نیکل (شکل (۵)) در مقایسه با شعاع نمودار مربوط به زیرلایه‌ی AZ91 (شکل (۳))، حفاظت مؤثر پوشش را نشان می‌دهد [22]. یک مدار معادل که برای شبیه‌سازی مشخصات فصل مشترک فلز/ محلول و تحلیل نمودار نای کواست نمونه‌ها استفاده شده است، در شکل (۴) نشان داده شده است.

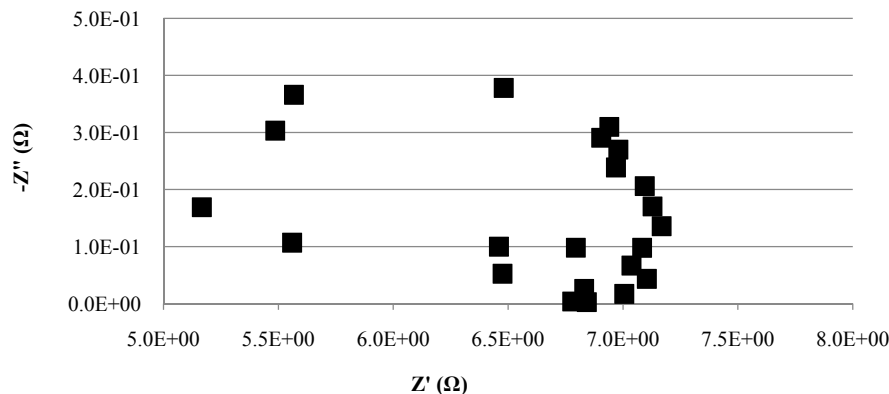
پوشش دارای ساختار نانوبلورین با اندازه دانه‌ی برابر با ۹۵ nm بوده است.

در شروع فرایند آبکاری، جوانه‌زنی پوشش بر روی مراکز رشد جداگانه رخ می‌دهد. تعداد این مراکز اولیه، اندازه دانه‌ی نهایی پوشش را تعیین می‌کند. تعداد مراکز رشد اولیه به عواملی مانند پتانسیل اضافی احیای یون‌های احیاء‌شونده، غلظت گونه‌های فعال الکتریکی، فرایندهای جذب و دفع از سطح الکتروود و چگالی جریان بستگی دارد [20]. ریزسختی پوشش در حدود 204 HV_{50} است، در حالی که ریزسختی زیرلایه‌ی آلیاژ AZ91 در حدود 73 HV_{50} می‌باشد. افزایش سختی زیرلایه با به‌کارگیری یک پوشش فلزی، آن را برای کاربردهای سایشی مناسب‌تر می‌کند [21].

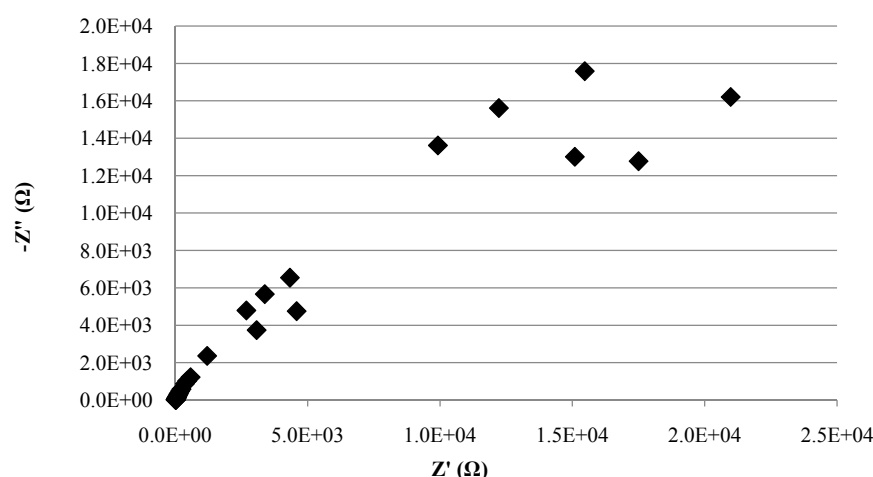
شکل‌های (۳)، (۴) و (۵) به‌ترتیب نمودارهای نای کواست برای آلیاژ منیزیم AZ91، نیکل خالص و



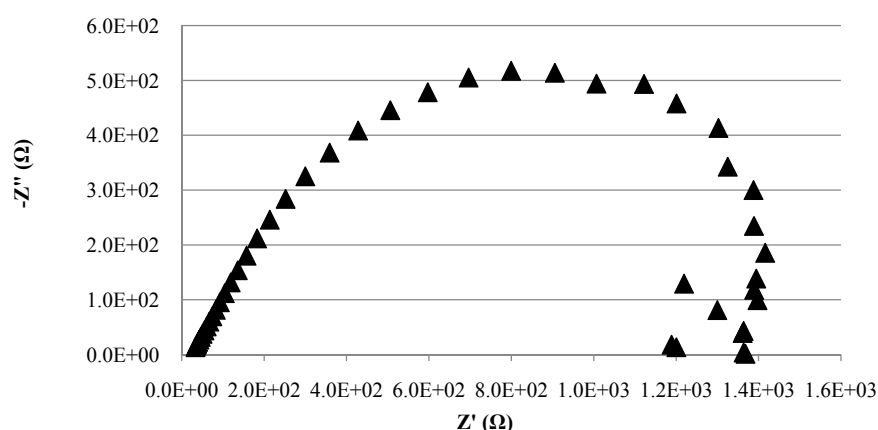
شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) مربوط به آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده با آبکاری الکتریکی نیکل



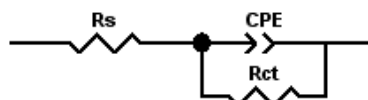
شکل ۳ نمودار نای کواست برای آلیاژ منیزیم AZ91 در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم



شکل ۴ نمودار نای کواست برای نیکل خالص در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم



شکل ۵ نمودار نای کواست برای آلیاژ منیزیم AZ91 پوشش داده شده با آب کاری الکتریکی نیکل در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم



شکل ۶ مدل مدار الکتریکی معادل برای استفاده در تحلیل نتایج آزمون EIS

استفاده شود [24]. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۲)، بدیهی است که آلیاژ منیزیم AZ91 مقادیر بالاتری از CPE-P را دارد و این می‌تواند ناشی از زبرشدگی سطح ناشی از خوردگی در مرحله‌ی آغازین قرارگیری نمونه در محیط خورنده باشد [25]. به دلیل به وجود آمدن یک نیم دایره در نمودارهای نای کواست، به خصوص برای نیکل خالص و آلیاژ AZ91 پوشش داده شده با آب کاری الکتریکی، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند خوردگی در این نمونه‌ها شامل یک ثابت زمانی است [26]. مقاومت محلول (R_s) برای همه‌ی

در جدول (۲)، مقاومت محلول (R_s)، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و المان فاز ثابت (CPE) مربوط به نمونه‌های آزمایش نشان داده شده‌اند. المان فاز ثابت عاملی است که اغلب در مدل‌سازی پاسخ جریان AC به دستگاه‌های ناهمگن استفاده می‌شود. این عامل دارای دو نوع T و P می‌باشد. زمانی که نوع CPE-P (P برابر با ۱ است، CPE-T با ظرفیت الکتریکی برابر خواهد بود. به طور کلی مقدار CPE-P کم‌تر از یک است [23]. CPE-P می‌تواند برای ارزیابی ناهمگنی‌های سطحی (زبری، تخلخل و ریزترک)

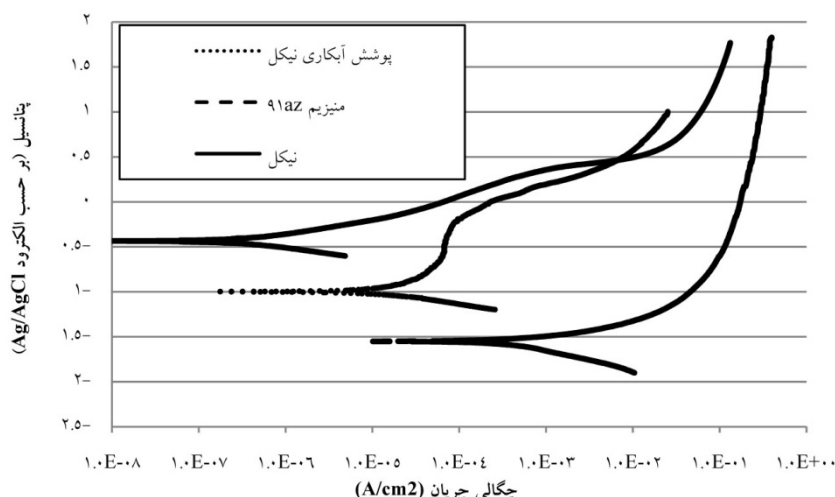
و $2/5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ به $0/98 \text{ V}$ - (برحسب الکتروود Ag/AgCl) و $1/5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ پس از آبکاری الکتریکی تغییر کرده‌اند. بنابراین، نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون نتایج به‌دست آمده از مطالعات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) را تأیید می‌کنند، به‌طوری‌که می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که اعمال پوشش نیکل به‌روش آبکاری الکتریکی بر روی آلیاژ منیزیم AZ91، به‌دلیل نجیب‌تر بودن نیکل در مقایسه با آلیاژ منیزیم، به‌میزان قابل توجهی منجر به بهبود مقاومت به‌خوردگی آلیاژ می‌شود. جایگاه نیکل در میانه‌های جدول سری الکتروشیمیایی است و بنابراین، نجیب‌تر از منیزیم است. نیکل در بسیاری از محلول‌های آبی، به‌علت تشکیل یک لایه با ضخامت نانومتری از اکسید یا هیدروکسید، قابلیت روئینگی را دارد [28].

نمونه‌ها یکی است، زیرا الکتروولیت برای همه‌ی آن‌ها مشابه و رسانایی الکتروولیت یکسان است. مقادیر بالاتر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در نمونه‌ی پوشش داده شده، حفاظت مؤثر پوشش نیکل از آلیاژ منیزیم AZ91 را نشان می‌دهد.

نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به نمونه‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. احیای منیزیم در محلول‌های آبی منجر به تشکیل لایه‌ی هیدروکسید منیزیم (Mg(OH)_2) می‌شود. یون‌های کلر با جذب شدن در لایه‌ی هیدروکسید، این لایه را به ترکیب کلریدی محلول Mg(OH)_2 تبدیل می‌کنند و به‌این ترتیب، فشردگی لایه‌ی محصولات خوردگی را کاهش می‌دهند [27]. با توجه به نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون، پتانسیل خوردگی و نرخ خوردگی برای آلیاژ AZ91 از $1/55 \text{ V}$ - (برحسب الکتروود Ag/AgCl)

جدول ۲ عوامل الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌ها در آزمون EIS

نمونه	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE-T} (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	CPE-P
آلیاژ AZ91	۷۷/۴۲۸۳	۷۵/۷۰۱	$10^{-2} \times 6/665$	۰/۸۸۱۳
نیکل خالص	۷۰/۶۴۱۳	۳۹۶۰۶/۷	$10^{-7} \times 9/۸۷۰$	۰/۸۷۴۴
نمونه با پوشش آبکاری الکتریکی	۷۴/۷۷۲	۲۲۰۰۳/۱	$10^{-1} \times 2/۹۰۸$	۰/۸۶۰۹



شکل ۷ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای آلیاژ منیزیم AZ91، نیکل خالص و آلیاژ AZ91 پوشش داده شده با آبکاری نیکل در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

بیش‌تری آلومینیم، مقاومت به خوردگی بالاتری دارد. در حقیقت، علت اصلی تفاوت در نرخ خوردگی فازهای α و β ، به پتانسیل‌های الکتروکود متفاوت این دو فاز مربوط می‌باشد. پتانسیل الکتروکود برای فاز α برابر با $V - 1/77$ (برحسب الکتروکود SCE) و برای فاز β برابر با $V - 1/00$ (برحسب الکتروکود SCE) می‌باشد. بنابراین، بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ91 به‌علت توزیع پتانسیل‌ها، تعداد بسیار زیادی پیل‌های میکرونی خوردگی شکل خواهند گرفت. در این شرایط، فاز α به‌عنوان آند و فاز β به‌عنوان کاتد عمل خواهد کرد [14,29].

جدول ۳ ترکیب شیمیایی فازهای α و β در آلیاژ AZ91 پس از آزمون پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl.

عنصر (wt%) فاز	Al	Mg	Zn	O
α	۹/۶۱	۲۶/۱۲	۰/۳۰	۶۳/۹۷
β	۱۸/۷۱	۳۹/۹۴	۱/۹۰	۳۹/۴۵

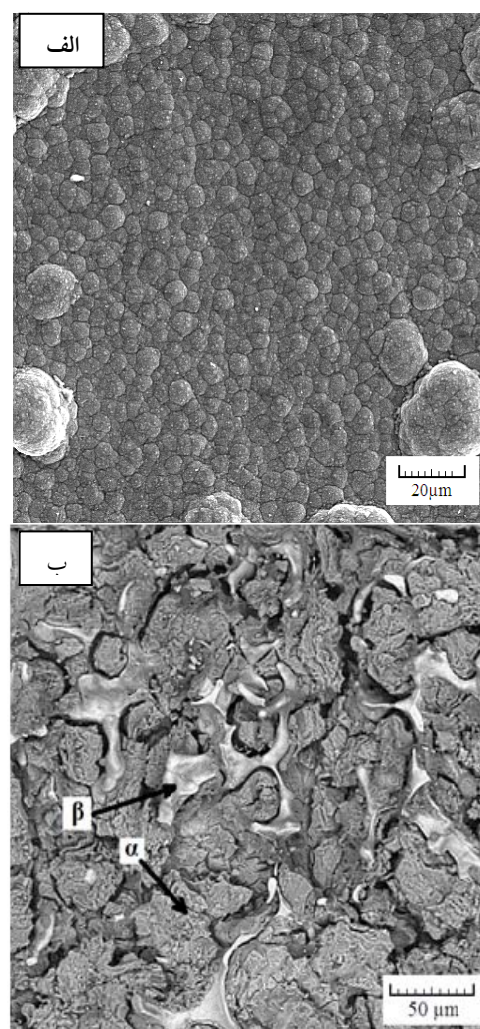
نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق حاضر نشان دادند که با انجام فرایندهای مناسب آماده‌سازی (عملیات اولیه) مانند فعال‌سازی، زینکاته کردن و آبکاری مس، می‌توان به یک پوشش نیکل فاقد هر گونه تخلخلی دست یافت. پوشش نیکل اعمال شده در این شرایط می‌تواند به‌طور مؤثری سبب بهبود مقاومت به خوردگی و سختی آلیاژ منیزیم AZ91 شود و این، آلیاژ را برای کاربردهای صنعتی مناسب‌تر می‌کند. نتایج حاصل از اعمال پوشش نیکل نشان دادند که این لایه از نیکل روی سطح آلیاژ منیزیم AZ91، جریان خوردگی آلیاژ را کاهش و پتانسیل خوردگی آن را افزایش می‌دهد.

تشکر و قدردانی

به‌این وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد به‌خاطر حمایت مالی از تحقیق حاضر، کمال تشکر و قدردانی به‌عمل می‌آید.

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آلیاژ منیزیم AZ91 و آلیاژ منیزیم پوشش داده شده با آبکاری الکتریکی نیکل پس از آزمون خوردگی، در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. در مورد آلیاژ منیزیم پوشش داده شده به‌روش آبکاری نیکل، یک خوردگی یکنواخت اتفاق افتاده است، ولی در آلیاژ منیزیم AZ91 (شکل (۸-الف))، فازهای α و β به‌سبب ترکیب شیمیایی خاصی که دارند، با نرخ‌های متفاوتی خورده شده‌اند. ترکیب شیمیایی فازهای α و β پس از آزمون خوردگی، در جدول (۳) آورده شده است. فاز β در مقایسه با فاز α به‌سبب داشتن درصد



شکل ۸ تصویرهای SEM از سطح آلیاژ منیزیم AZ91 (الف)، آلیاژ AZ91 پوشش داده شده به‌روش آبکاری الکتریکی نیکل پس از آزمون پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

مراجع

1. Iranipour, N., AzariKhosroshahi, R., ParviniAhmadi, N., "A study on the electroless Ni–P deposition on WE43 magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 2281-2286, (2010).
2. Elsentriecy, H.H., Azumi, K., "Electroless Ni–P Deposition on AZ91 D Magnesium Alloy Prepared by Molybdate Chemical Conversion Coatings", *Journal of Electrochemical Society*, Vol.156, pp. D70-D77, (2009).
3. Zhang, W.X., Jiang, Z.H., Li, G.Y., Jiang, Q., Lian, J.S., "Electroless Ni–Sn–P coating on AZ91D magnesium alloy and its corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology*", Vol.202, pp. 2570-2576, (2008).
4. Gu, C., Lian, J., He, J., Jiang, Z., Jiang, Q., "High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol.200, pp. 5413-5418, (2006).
5. Ambat, R., Zhou, W., "Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters", *Surface and Coatings Technology*, Vol.179, pp. 124-134, (2004).
6. Huang, C.A., Wang, T.H., Weirich, T., Neubert, V., "A pretreatment with galvanostatic etching for copper electrodeposition on pure magnesium and magnesium alloys in an alkaline copper-sulfate bath", *ElectrochimicaActa*, Vol.53, pp. 7235-7241, (2008).
7. Li, G.Y., Lian, J.S., Niu, L.Y., Jiang, Z.H., Jiang, Q., "Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol.201, pp. 1814-1820, (2006).
8. ASTM Standard Designation B 480-88.
9. Spencer, L.F., "Metal Finishing", Vol.68, p.32, (1970).
10. Sakata, Y., "Electroless nickel plating directly on magnesium alloy die castings", *74th AESF Technical Conference*, p.15, (1987).
11. Fairweather, W.A., "Electroless nickel plating of magnesium", *Transactions*, Vol.75, pp. 113-117, (1997).
12. Brown, L., "UK company leads the way in magnesium plating", *Finishing*, Vol.18, pp. 22-23, (1994).
13. Corley, P.J., "Magnesium magic", *Finishing*, Vol.19, p.26, (1995).
14. Zhu, Y., Yu, G., Hu, B., Lei, X., Yi, H., Zhang, J., "Electrochemical behaviors of the magnesium alloy substrates in various pretreatment solutions", *Applied Surface Science*, Vol.256, pp. 2988-2994, (2010).
15. Huang, C.A., Wang, T.H., Weirich, T., Neubert, V., "Electrodeposition of a protective copper/nickel deposit on the magnesium alloy (AZ31)", *Corrosion Science*, Vol.50, pp. 1385-1390, (2008).
16. Lee, J., Chung, W., Jung, U., Kim, Y., "Direct nickel electrodeposition on magnesium alloy in pyrophosphate electrolyte", *Surface and Coatings Technology*, Vol.205, pp. 4018-4023, (2011).

17. Tang, J., Azumi, K., "Effect of copper pretreatment on the zincate process and subsequent electroplating of a protective copper/nickel deposit on the AZ91D magnesium alloy", *ElectrochimicaActa*, Vol.56, pp. 8776-8782, (2011).
 18. Birks, L.S., Friedman, H., "Particle size determination from x-ray line broadening", *Journal of Applied Physics*, Vol.17, pp. 687-692, (1946).
 19. Gray, J.E., Luan, B., "Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.336, pp. 88-113, (2002).
 20. Bicelli, L.P., Bozzini, B., Mele, C., D'Urzo, L., "A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol.3, pp. 356-408, (2008).
 21. Liu, Y., Yu, S.-r., Liu, J.-d., Han, Z.-w., Yuan, D.-s., "Microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni-SiO₂ nano-composite coatings on AZ91HP magnesium alloy substrate", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.21, Supplement 2, pp. s483-s488, (2011).
 22. Mu, S., Li, N., Li, D., Xu, L., "Corrosion behavior and composition analysis of chromate passive film on electroless Ni-P coating", *Applied Surface Science*, Vol.256, pp. 4089-4094, (2010).
 23. Jung, H., Alfantazi, A., "An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of nanocrystalline Co and Co-P alloy in 0.1 M H₂SO₄ solution", *ElectrochimicaActa*, Vol. 51, pp. 1806-1814, (2006).
 24. Yao, Z., Jiang, Z., Wang, F., "Study on corrosion resistance and roughness of micro-plasma oxidation ceramic coatings on Ti alloy by EIS technique", *ElectrochimicaActa*, Vol. 52, pp. 4539-4546, (2007).
 25. Mark, B.T., Orazem, E., "Electrochemical Impedance Spectroscopy", *John Wiley & Sons*, (2008).
 26. Balaraju, J.N., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., "Electroless Ni-P composite coatings", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 33, pp. 807-816, (2003).
 27. Liang, J., Srinivasan, P.B., Blawert, C., Dietzel, W., "Influence of chloride ion concentration on the electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy", *ElectrochimicaActa*, Vol.55, pp. 6802-6811, (2010).
 28. Shreir, R.A.J. L.L., Burstein, G.T., "CORROSION", Butterworth-Heinemann, Great Britain, (1994).
 29. Wang, L., Shinohara, T., Zhang, B.-P., "Corrosion behavior of Mg, AZ31, and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol.14, pp. 1897-1907, (2010).
-

بررسی اثر مقاوم‌ساز نانوذرات اکسید سیلیسیم بر خواص سایشی ماده‌ی مرکب پایه پلی‌اتیلن با وزن مُلکولی بسیار

بالا تقویت شده با الیاف کربن*

(یادداشت پژوهشی)

علیرضا خاوندی^(۱) محمدعلی ستاری^(۲) محمدرضا نعیمی جمال^(۳)

چکیده

در این تحقیق، رفتار سایشی ماده‌ی مرکب سه‌جزئی پلی‌اتیلن با وزن مُلکولی بسیار بالا تقویت شده با الیاف کوتاه کربن و نانوذرات سیلیکا در دمای اتاق ارزیابی شده است. برای ساخت ماده‌ی مرکب، روش مخلوط‌سازی در فاز مذاب انتخاب شد. به‌منظور غلبه بر گران‌روی بالای زمینه‌ی پلی‌مر با هدف نهایی تسهیل ساخت ماده‌ی مرکب، از روغن پارافین استفاده شد. در نهایت، آزمون‌های سایش انجام شد. آزمون‌های سایش نشان دادند که الیاف کربن باعث افزایش مقاومت به سایش می‌شوند. تأثیر نانوذرات سیلیکا با توجه به‌میزان ذرات، متفاوت بود. سطوح سایش توسط میکروسکپ الکترونی و نوری بررسی شدند.

واژه‌های کلیدی پلی‌اتیلن با وزن مُلکولی بسیار بالا، سایش، نانوسیلیکا، الیاف کربن، ماده‌ی مرکب، سه‌جزئی، ساخت، میکروسکپ الکترونی، روغن پارافین، پلی‌مر، الیاف تقویت کننده، ذرات تقویت کننده.

Investigating the Effect of Nano-Silica on Wear Behavior of UHMWPE Based Composite Reinforced with Short Carbon Fibers

A. R. Khavandi M. A. Sattari M. R. Naimi-Jamal

Abstract

In this study, the wear behavior of UHMWPE based hybrid composites reinforced with short carbon fibers and silica nano-particles at room temperature were investigated. The composite samples were fabricated by melt mixing process using the paraffin oil in order to overcome high viscosity of the polymer matrix. Finally, the wear tests were performed. The results of wear tests showed that the weight loss of the composite decreases noticeably in the presence of carbon fibers. It was also shown that the effect of nano-particles depends on their weight percent. The surfaces of the composite samples after the wear tests were investigated using a scanning electron microscope (SEM).

Key Word UHMWPE, Wear, Nano-Silica, Carbon fiber, Composite, Three components, Manufacturing, SEM, Paraffin oil, Polymer, Fiber reinforcement, Particle reinforcement.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۲/۴ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۱/۱۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) دانشیار دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

مواد مرکب زمینه پلی‌مری توجه زیادی را به دلیل نسبت بالای استحکام به وزن، مقاومت به خوردگی، هزینه‌ی پایین تولید و سهولت ساخت، به‌خود جلب کرده‌اند. در میان پلی‌مرهای موجود، پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE, Ultra High Molecular Weight Poly Ethylene)، به دلیل دارا بودن خواصی مانند مقاومت به سایش، ضریب اصطکاک کم، پایداری شیمیایی، جذب کم رطوبت و زیست‌سازگاری، در مرکز توجه بوده است. مواد مرکب ساخته شده بر پایه‌ی این پلی‌مر، در صنایع زیادی شامل مهندسی شیمی، مهندسی بافت، ساخت کاغذ، داروسازی، مهندسی حمل و نقل و مهندسی کشاورزی کاربرد دارند [1-5].

کاربردهای تریبولژیکی پلی‌مرها شامل چرخ دنده‌ها، یاتاقان‌ها، مفصل‌های مصنوعی انسان، کاربردهای هوافضا، پوشش‌ها، چرخ‌ها، لنت ترمز خودرو، ماهی‌تابه‌ی نجسب، کف پوش و مانند آن‌ها هستند و تعداد این کاربردها در حال افزایش است. به‌عنوان مثال، در دستگاه‌های میکروالکترومکانیکی (MEMS)، پلی‌مرهایی مانند پلی‌متیل متاکریلیت (PMMA) و پلی‌دی‌متیل سیلاکسن (PDMS) از محبوبیت زیادی نسبت به مواد سرامیکی سنتی مانند سیلیسیم برخوردارند. در این کاربرد، اغلب سیلیسیم به‌وسیله‌ی یک لایه‌پلی‌مری مناسب اصلاح می‌شود تا خواص اصطکاکی آن بهبود یابد [6,7].

تحقیقات گسترده‌ای بر روی بهبود خواص سایشی مواد مرکب پلی‌مری انجام شده است [8]. ملازم حسینی و همکاران [5]، تأثیر تقویت‌کننده‌ی نانوذرات سیلیکا بر روی خواص سایشی ماده‌ی مرکب سه‌جزئی PEEK/SCF/nano-SiO₂ را با استفاده از روش سوزن روی دیسک بررسی کرده‌اند. بر اساس نتایج این تحقیق، فشار عمودی تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر

نقش نانوذرات روی خواص سایشی دارد، به‌طوری‌که با افزایش فشار عمودی، ذرات سیلیکایی که در اثر سایش از ماده‌ی مرکب خارج شده‌اند، در اثر برخورد با یک‌دیگر و یا جسم ساینده خرد شده و باعث کاهش سایش سه‌جزئی و در نهایت، افزایش مقاومت به سایش می‌شوند. دانگ‌شینگ [9]، تأثیر حضور الیاف کربن بر خواص سایشی ماده‌ی مرکب پایه پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا را بررسی کرده است. براساس نتایج این تحقیق که با استفاده از روش بلوک روی حلقه انجام شده است، حضور الیاف کربن تا ۳۰ درصد وزنی باعث کاهش جرم از دست رفته در سایش در شرایط خشک و با حضور ماده‌ی روان‌ساز (آب) شده است. افزون بر این، حضور الیاف کربن باعث کاهش ضریب اصطکاک شده است. گائو و همکاران [10]، تأثیر حضور نانوذرات سیلیکا بر روی خواص سایشی ماده‌ی مرکب UHMWPE/SiO₂ را با استفاده از روش بلوک روی حلقه بررسی کرده‌اند. بر اساس نتایج این تحقیق، حضور ۱۰ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا باعث کاهش ضریب اصطکاک و بهبود خواص سایشی ماده‌ی مرکب می‌شود.

در این تحقیق، تأثیر نانوذرات سیلیکا و الیاف کربن بر خواص سایشی ماده‌ی مرکب پایه پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا بررسی شده است.

مواد و روش‌های تحقیق

در این تحقیق، از پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا به‌عنوان ماده‌ی پلی‌مری زمینه و از نانوذرات سیلیکا و الیاف کربن به‌عنوان تقویت‌کننده‌های ذره‌ای و الیافی، استفاده شده است. افزون بر این، از روغن پارافین به‌عنوان عاملی برای غلبه بر گرانروی بالای پلی‌مر استفاده شد. جزئیات مواد مورد استفاده و خواص آن‌ها، در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱ مواد مورد استفاده در این تحقیق به همراه مشخصات آنها

شرکت سازنده	خواص کلیدی	کد تجاری	ماده
Victrex-Germany	$\rho=0.94 \text{ g/cm}^3$ viscosity MW=4538730 g/mol particle size =150-180 μm	۴۲۹۰۱۵	پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا
Degussa- Germany	particle size=13 nm specific surface area=125-175m ² /g	Fumed silica- Aerosil R 7200	نانوذرات سیلیکا- اصلاح شده سطحی
Torayca- Japan	$\rho=1.78 \text{ gr/cm}$ original length=6mm thickness=5 μm	Chopped fiber T008-6	الیاف کوتاه کربن- اصلاح شده سطحی

جدول ۲ ترکیب مواد مرکب ساخته شده در مرحله ی ساخت

کد ماده ی مرکب	درصد وزنی نانوسیلیکا نسبت به ماده مرکب UHMWPE/20vol% SCF	درصد حجمی الیاف کربن نسبت به ماده ی مرکب UM UHMWPE/20vol% SCF
UH (پلی مر خام)	-	-
UM	۰	۲۰
UM1N	۱	۲۰
UM1.5N	۱/۵	۲۰
UM2N	۲	۲۰

ساخت ماده ی مرکب

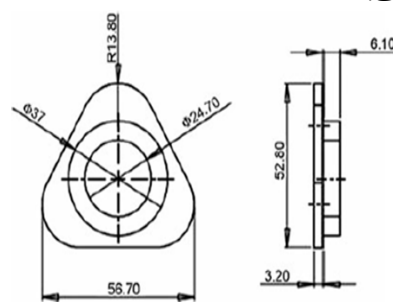
است که این روش برای ساخت مواد مرکب پایه پلی مرهای ترموپلاست استفاده می شود. دستگاه مخلوط کن داخلی، یکی از دستگاه های مورد استفاده برای این منظور است. برای تسهیل در ساخت ماده ی مرکب، از روغن پارافین استفاده شد. مواد مورد نظر مطابق با جدول (۲)، در دمای 190°C به مدت ۱۲ دقیقه مخلوط شدند. پس از خارج کردن روغن پارافین، عملیات ساخت قطعه به شیوه ی فشردن گرم در دمای 200°C انجام شد. قطعه هایی با مقطع مربعی به ضلع ۵۰ میلی متر و ضخامت ۴ میلی متر برای انجام

این مرحله از انجام تحقیق، مرحله ی ابتدایی برای ساخت نمونه های ماده ی مرکب بوده است. هدف نهایی از انجام این مرحله، مخلوط سازی پلی مر با الیاف کوتاه کربن (تقویت کننده ی الیافی) و نانوذرات سیلیکا (تقویت کننده ی ذره ای) به منظور ساخت مواد مرکب با توزیع یکنواخت بوده است. برای ساخت ماده ی مرکب، از روش اختلاط در فاز مذاب استفاده شد. این روش از بهترین روش های مخلوط سازی از نقطه نظر توزیع یکنواخت ماده ی مقاوم ساز می باشد. لازم به ذکر

آزمون‌های سایش ساخته شد.

آزمون سایش

به منظور انجام آزمون سایش، از دستگاه سایش دست ساز در آزمایشگاه پلیمر دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد. اطلاعات دقیق مربوط به این دستگاه، در تحقیق دیگری توسط کاشانی و همکاران [11]، بررسی شده است. در این دستگاه، نیروی عمودی توسط نیروسنج الکترونیکی داخلی اندازه گیری و توسط یک حلقه ی کنترل الکترونیکی به وسیله ی یک رایانه تثبیت می شود. محدوده ی پیوسته ی فشار از ۱/۰ MPa تا ۱/۲۵ MPa می باشد. محدوده ی پیوسته ی سرعت چرخشی موتور بین ۱ تا ۲۰۰۰ دور در دقیقه و سرعت خطی آن بین ۱ تا ۱۰۰۰ میلی متر بر ثانیه متغیر است. برد الکترونیکی تعبیه شده در دستگاه قادر است تا ۱۴۰ داده در هر ثانیه را بین دستگاه و رایانه منتقل کند [11]. این آزمون در شرایط خشک (بدون روان ساز) و در دمای محیط انجام گرفت. نمونه های آزمون به شکل مکعب مستطیل هایی با ضخامت ۴ میلی متر و سطح مقطع مربعی با ضلع ۵۰ میلی متر بودند. جسم ساینده از جنس چدن خاکستری با زبری سطح ۰/۳۳ بود. مشخصات ظاهری این جسم ساینده، در شکل (۱) آمده است.



شکل ۱ تصویری از جسم ساینده در آزمون سایش

نمونه ها تحت فشار عمودی ۱/۱ MPa قرار گرفتند. سرعت انجام آزمون، ۰/۶ متر بر ثانیه بود و هر آزمون پس از طی مسافت ۶۰۰ متر، به پایان رسید. نیرو، فشار و مسافت طی شده، با انجام آزمایش های متعدد

به صورت سعی و خطا و برای رسیدن به شرایطی که نمونه های ماده ی مرکب توان تحمل آن را داشته باشند و نیز، اختلاف قابل توجهی بین رفتار نمونه ها وجود داشته باشد، انتخاب شدند. لازم به ذکر است که قبل از انجام هر آزمون، برای حصول اطمینان از مسطح و تمیز بودن سطح، نمونه ها با سمباده ی شماره ی ۲۰۰۰ سمباده زنی شدند و پس از بررسی زاویه دار بودن سطح آن ها، آزمون مربوط انجام شد.

به منظور بررسی و ارزیابی سازوکارهای سایشی، سطوح سایشی نمونه های آزمون سایش با میکروسکپ بررسی شدند. سطوح نمونه های سایشی پس از انجام آزمون سایش، با لایه ای از طلا پوشش داده شد تا برای بررسی های میکروسکپ الکترونی روبشی (TESCAN) آماده شوند.

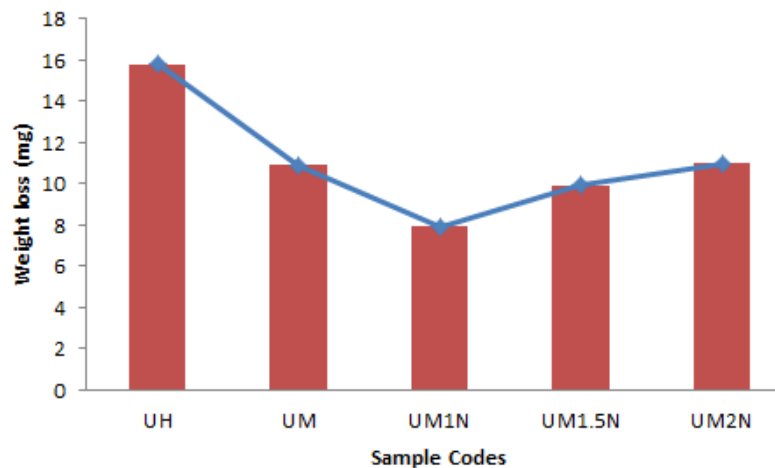
نتایج و بحث

آزمون سایش

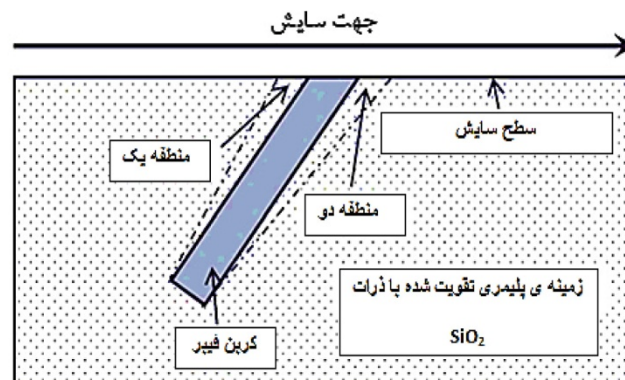
هر چه جرم از دست رفته که بیانگر کاهش جرم نمونه در اثر لغزش بر روی جسم ساینده است، کوچکتر باشد، مقاومت نمونه در مقابل سایش بیش تر خواهد بود. در جدول (۳)، جرم از دست رفته برای نمونه های ماده ی مرکب نشان داده شده است. برای بررسی دقیق تر روند تغییرات مقاومت به سایش، جرم از دست رفته برای تمامی نمونه ها در شکل (۲) نمایش داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در این شکل، حضور الیاف کربن باعث کاهش جرم از دست رفته شده است، به طوری که جرم از دست رفته از ۱۵/۸ میلی گرم برای پلیمر خام به ۱۰/۹ میلی گرم برای نمونه ی UHMWPE/20vol% SCF رسیده است. این اعداد نشان می دهند که حضور الیاف کربن باعث افزایش مقاومت به سایش نمونه ها شده است. این رفتار می تواند در اثر بهبود خواص مکانیکی زمینه ی نمونه ها در نتیجه ی حضور الیاف کربن باشد [5].

جدول ۳ جرم از دست رفته در آزمون سایش برای تمام نمونه‌ها

UM2N	UM1.5N	UM1N	UM	UH	
۱۱/۰	۹/۹	۷/۹	۱۰/۹	۱۵/۸	جرم از دست رفته (mg)



شکل ۲ جرم از دست رفته برای تمام نمونه‌ها



شکل ۳ اثر محافظتی نانوذرات بر روی سطح مشترک الیاف کوتاه کربن/پلی مر زمینه

رسیده است.

به‌طور کلی، تأثیر نانوذرات سیلسکا به دو شکل است و این دو اثرات معکوسی را بر نرخ فرسایش ماده‌ی مرکب دارند [5]. پدیده‌ی اول، به‌عنوان اثر محافظتی ذرات بر روی سطح مشترک الیاف کوتاه کربن/پلی مر شناخته می‌شود. طرح‌واره‌ی این اثر، در

در نتیجه‌ی افزودن نانوسیلیکا به ماده‌ی مرکب، رفتار پیچیده‌تری مشاهده شد. جرم از دست رفته ابتدا از ۱۰/۹ میلی‌گرم برای نمونه‌ی UHMWPE/20vol%SCF به ۷/۹ میلی‌گرم برای نمونه‌ی UM1N کاهش یافته است و سپس، با یک روند صعودی به ۱۱/۰ میلی‌گرم برای نمونه‌ی UM2N

برای نمونه ی UMIN اثر محافظتی ذرات سیلیکا غالب بوده است. در واقع، ذرات سیلیکا باعث بهبود خواص مکانیکی زمینه ی پلی مر شده اند و این باعث افزایش مقاومت به سایش ماده ی مرکب شده است. اما پس از آن، به دلیل افزایش میزان نانوذرات و حضور خوشه های درشت تر ذرات و کنده شدن ذرات از سطح نمونه و عمل کرد آن ها به عنوان جسم ساینده ی سوّم، سازوکار سایش سه جسمی حاکم شده است و ذرات سیلیکا که از ماده ی مرکب جدا شده اند، به شخم زدن سطح نمونه می پردازند و به این ترتیب، نرخ سایش را افزایش می دهند [5].

مشاهدات میکروسکپی سطوح سایش

در شکل (۴)، سطوح سایشی نمونه های ماده ی مرکب UM و UMIN نشان داده شده اند. با توجه به تصویرهای این شکل، می توان نتیجه گرفت که سازوکار حاکم در طول سایش، خراشیدگی بوده است (خراش های ایجاد شده در سطوح سایش به وضوح قابل مشاهده اند). این نتیجه، با توجه به زبری بالای سطح ساینده، قابل پیش بینی است.

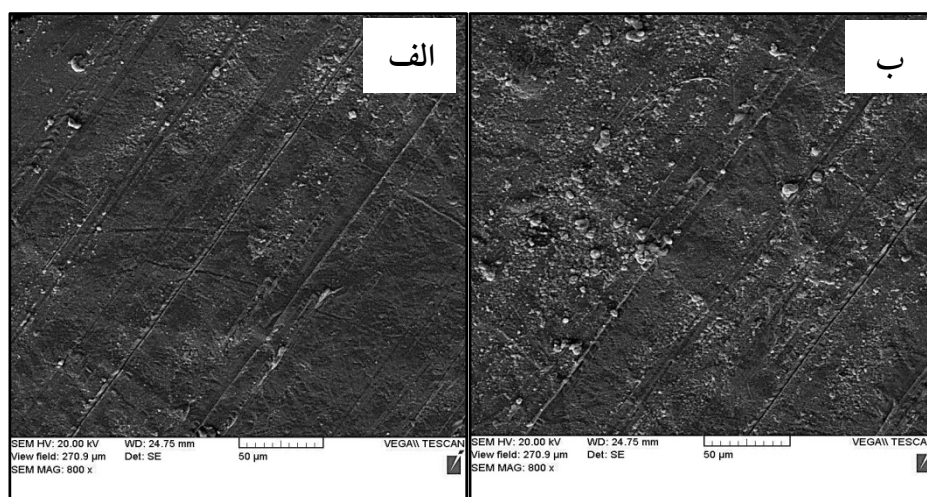
شکل (۵)، یکی از الیاف کربن در نمونه ی UMIN را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، در این نمونه تخریب فصل مشترک رخ داده است. همان طور که مشاهده می شود، ناحیه ی بین الیاف کربن و زمینه که فصل مشترک را تشکیل می دهد، تخریب شده است.

اگر نیروی اعمالی بر الیاف بیش از حد تحمل آن باشد، الیاف کربن می شکنند. این پدیده در شکل (۶) نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که نیروهای اعمالی به خوبی به الیاف کربن منتقل شده است. اگر نیروی اعمالی از حد تحمل الیاف بیش تر باشد، باعث تخریب آن ها می شود.

شکل (۳) آورده شده است. این اثر می تواند تمرکز تنش بر الیاف کوتاه کربن را که در لایه ی سطحی درگیر اصطکاک هستند، کاهش دهد. با توجه به شکل (۳)، در ناحیه ی یک، حضور نانوسیلیکا در شبکه ی پلی مری باعث افزایش ظرفیت تحمل بار توسط زمینه ی پلی مری می شود و تمرکز تنش بر روی فصل مشترک را کاهش داده است. در ناحیه ی دو، افزایش سخت پایی زمینه ی پلی مری در اثر حضور نانوذرات سیلیکا، باعث کاهش تغییر شکل الیاف کربن در نتیجه ی تنش کششی اعمالی به آن می شود. این دو سازوکار هم زمان باعث کاهش نرخ سایش ماده ی مرکب در اثر حضور نانوسیلیکا می شوند [12].

پدیده ی دیگری که در اثر حضور ذرات سیلیکا می تواند رخ دهد، تبدیل روند سایش دو جسمی به سه جسمی است. در این حالت، ابتدا سطح ماده ی مرکب پلی مری در تماس با سطح ساینده دچار سایش می شود، اما پس از گذشت زمان خوشه های نانوذرات از سطح ماده ی مرکب جدا می شوند و به صورت ذرات آزاد بین سطح پلی مر و ساینده قرار می گیرند. پس از جدا شدن این ذرات، سایش از نوع سه جسمی می شود و افزون بر سطح ساینده، خود خوشه ها و ذرات تقویت کننده هم تحت تأثیر فشار اعمالی، به شخم زدن سطح ماده ی مرکب می پردازند و به این ترتیب، باعث افزایش نرخ سایش می شوند. با توجه به سختی بالای خوشه های نانوسیلیکا که در حدود ۱۰۰۰ ویکرز (ریزسختی) است [13]، واضح است که حضور آن ها در سطح سایشی، باعث افزایش نرخ ساییدگی می شود. در واقع، این ذرات حین انجام آزمون از سطح نمونه کنده می شوند و به سطح مشترک صفحه ی ساینده و نمونه راه می یابند [5].

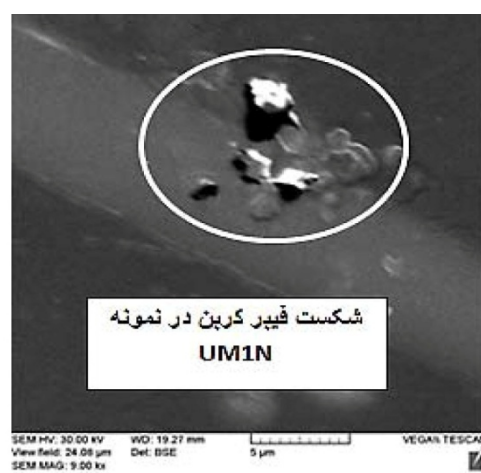
بر حسب این که کدام سازوکار در طول فرایند سایش حاکم است، رفتار نمونه قابل پیش بینی خواهد بود. با توجه به شکل (۲)، می توان نتیجه گرفت که



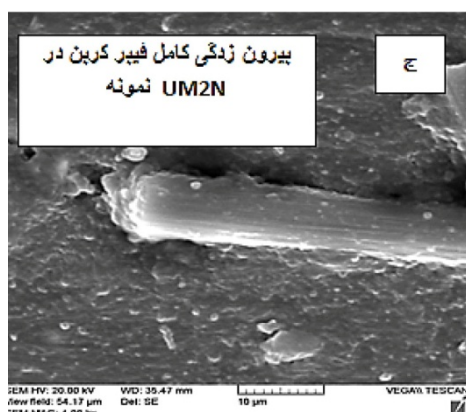
شکل ۴ سطوح سایش نمونه‌ی ماده‌ی مرکب؛ الف) UM (ب) UM1N



شکل ۵ تخریب فصل مشترک در کامپوزیت UM1N



شکل ۶ تخریب الیاف کربن در نمونه‌ی ماده‌ی مرکب UM1N



شکل ۷ سطوح سایش مربوط به نمونه‌ی ماده‌ی مرکب UM2N؛
(الف) شکست الیاف، (ب) تخریب فصل مشترک، (پ) بیرون زدگی
الیاف کربن

نتیجه گیری

۱- با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون سایش (شکل ۲)، حضور الیاف کربن باعث کاهش نرخ سایش شد. روند بهبود خواص سایشی و کاهش جرم از دست رفته، با افزودن یک درصد نانوسیلیکا ادامه یافته است، اما با افزودن مقادیر بیش تری از نانوذرات (در نمونه‌های ماده‌ی مرکب حاوی ۱/۵ و ۲ درصد وزنی نانوذرات)، جرم از دست رفته افزایش یافت.

۲- در این تحقیق، کم‌ترین میزان جرم از دست رفته متعلق به نمونه‌ی UM1N بود.

۳- بر اساس مطالعات انجام شده بر روی سطح سایشی نمونه‌ها، نتیجه گرفته شد که در طول فرایند سایش، سازوکار خراشیدگی حاکم بوده است. تخریب فصل مشترک و شکست الیاف، در نمونه‌ها دیده شد.

شکل (۷) مربوط به نمونه‌ی UM2N می‌باشد. در شکل (۷-الف)، الیاف کربن در اثر افزایش میزان نیروی اعمالی بر نمونه به‌طور کامل شکسته شده است. شکل (۷-ب)، نمونه‌ای از تخریب فصل مشترک را نشان می‌دهد. در شکل (۷-پ)، یک نمونه از الیاف کربن نشان داده شده است که در نتیجه‌ی سایش تمامی فصل مشترک زمینه/پلی‌مر از بین رفته است.



مراجع

1. Zhu, C., Jacobs, O., Jaskulka, R., Koller, W., and Wu, W., "Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear performance of crosslinked and non-crosslinked ultra high molecular weight polyethylene", Polymer testing, Vol. 23, no. 6, pp. 665-673, (2004).
2. Zhou J. and Yan, F., "Mechanical and tribological behavior of compatibilized ultra-high-molecular-weight polyethylene/liquid crystalline polymer composites", Polymer testing, Vol. 23, no. 7, pp. 827-

- 833, (2004).
3. Dos Santos Alves, A., Cassiano Nascimento, L. and M. Suarez, J., "Influence of weathering and gamma irradiation on the mechanical and ballistic behavior of UHMWPE composite armor", *Polymer testing*, Vol. 24, no. 1, pp. 104-113, (2005).
 4. P. Stephens, C., S. Benson R., Esther Martinez-Pardo, M., D. Barker, E., B. Walker, J., and P. Stephens, T., "The effect of dose rate on the crystalline lamellar thickness distribution in gamma-radiation of UHMWPE", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 236, no. 1, pp. 540-545, (2005).
 5. Molazemhosseini, A., Tourani, H., Khavandi, A. and E. Yekta, B., "Tribological performance of PEEK based hybrid composites reinforced with short carbon fibers and nano-silica", *Wear*, (2013).
 6. S. Tambe, N. and Bhushan, B., "Micro/nanotribological characterization of PDMS and PMMA used for BioMEMS/NEMS applications", *Ultramicroscopy*, Vol. 105, no. 1, pp. 238-247, (2005).
 7. Satyanarayana, N., K. Sinha, S. and H. Ong, B., "Tribology of a novel UHMWPE/PFPE dual-film coated onto Si surface", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 128, no. 1, pp. 98-108, (2006).
 8. Briscoe, B., "Wear of polymers: an essay on fundamental aspects. *TRIBOLOGY international*", Vol. 14(4), pp. 231-243, 1981.
 9. Dangsheng, X., "Friction and wear properties of UHMWPE composite reinforced with carbon fiber", *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 175-179, (2013).
 10. J. GUO, Y., L. XIAO, H., HU, H., L. HU, B., J. HUANG, W., "Study on the friction and wear properties of UHMWPE/SiO₂ composite materials", *Journal of Functional Materials*, Vol. 5, pp. 29-33, (2009).
 11. R. Kashan, M., Behazin, E., Fakhar, A., "Construction and evaluation of a new tribometer for polymers", *Polymer Testing*, Vol. 30(3), pp. 271-276, (2011).
 12. Zhang, G., Chang, L., and K. Schlarb, A., "The roles of nano-SiO₂ particles on the tribological behavior of short carbon fiber reinforced PEEK", *Composites science and technology*, Vol. 69, no. 7, pp. 1029-1035, (2009).
 13. Hedayati, M., Salehi, M., Bagheri, R., Panjepour, M. and Naeimi, F., "Tribological and mechanical properties of amorphous and semi-crystalline PEEK/SiO₂ nanocomposite coatings deposited on the plain carbon steel by electrostatic powder spray technique", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, no. 1, pp. 50-58, (2012).

سنتز ترکیب بین فلزی نانوبلورین Al_3Zr با آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی*

اسماعیل پورخورشید^(۱) محمدحسین عنایتی^(۲) فتح الله کریم زاده^(۳) محمدحسین پایدار^(۴)

چکیده

با توجه به پیشرفت‌های اخیر در صنایع امروزی مانند خودروسازی و هوافضا، نیاز به موادی که خواص مناسب مکانیکی خود را تا دماهای بالا حفظ می‌کنند، ضروری به‌نظر می‌رسد. توسعه‌ی روزافزون ترکیب‌های بین فلزی و کاربرد بیش از پیش این دسته از مواد، دلیلی برای این ادعا است. در این میان، ترکیب بین فلزی تری‌آلومیناید زیرکونیم به دلیل پایداری حرارتی، نسبت بالای استحکام به وزن، بسیار مورد توجه محققان بوده است. در این تحقیق، امکان تولید Al_3Zr به روش آلیاژسازی مکانیکی بررسی شد. نتایج نشان دادند که ترکیب بین فلزی Al_3Zr با انجام آلیاژسازی مکانیکی حتی به مدت زمان ۵۰ ساعت نیز تشکیل نمی‌شود، اما با انجام عملیات آسیاکاری به مدت ۱۰ ساعت و سپس، عملیات حرارتی در دمای $600^\circ C$ به مدت یک ساعت، ترکیب Al_3Zr تولید شد. با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون-هال، اندازه‌ی دانه‌های ترکیب Al_3Zr برابر با ۳۲ نانومتر محاسبه شد. این اندازه‌ی دانه تطابق خوبی با مشاهدات میکروسکپ الکترونی عبوری داشت.

واژه‌های کلیدی آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب بین فلزی، Al_3Zr ، عملیات حرارتی.

Synthesis of Nanocrystalline Al_3Zr Intermetallic Compound by Mechanical Alloying and Heat Treatment

E. Pourkhorshid

M.H. Enayati

F. Karimzadeh

M.H. Paydar

Abstract

According to the recent technological developments in modern industries such as automotive and aerospace industries, the use of materials which can retain their mechanical properties at elevated temperatures is essential. Considerable developments which have been made on intermetallic compounds and their applications show that such industries need to use these materials. Nowadays, Zirconium tri-Aluminide intermetallic has attracted much attention due to its good thermal stability and high specific strength. In this study, Al_3Zr compound was produced by mechanical alloying. The results showed that no new phase is produced in the powder mixtures after 50 hours of mechanical alloying. After heat treating the mechanically alloyed powder at $600^\circ C$ for 1 hour, the Al_3Zr compound was formed. The grain size of the Al_3Zr compound was measured to be 32 nm.

Key Word Mechanical alloying, Intermetallic compounds, Al_3Zr , Heat treatment.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۹/۶ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۵/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۲) استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۳) دانشیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۴) استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز.

مقدمه

در دهه‌های اخیر، تحقیقات و تلاش‌های زیادی برای توسعه‌ی مواد پیشرفته به‌خصوص آلیاژهای مورد استفاده در سازه‌های هواپیما، خودرو، بدنه‌ی موشک و مانند آن، صورت گرفته است. به‌دلیل قرارگیری آلیاژ در محدوده‌های دمایی بالا در برخی از این کاربردها، مشخصاتی نظیر حفظ استحکام بسیار مورد توجه بوده است. با این حال، در کنار این مشخصات، آنچه بیش از همه مورد توجه بوده است، رسیدن به نسبت بالای استحکام به وزن می‌باشد. تاکنون تلاش‌های فراوانی برای طراحی و تولید مواد پیشرفته با قابلیت کاربرد در دمای محیط و دماهای بالا شده است. این تلاش‌ها با هدف افزایش نسبت استحکام به وزن، گسترش فراوانی یافته‌اند. از جمله‌ی این مواد، می‌توان به سرامیک‌های پیشرفته و ترکیب‌های بین‌فلزی اشاره کرد. ترکیب‌های بین‌فلزی، مواد مهندسی نسبتاً جدیدی هستند که خواص ویژه و منحصر به فردی از جمله قابلیت کارکرد در دمای بالا، خواص مکانیکی مناسب، نسبت بالای استحکام به وزن و مقاومت به سایش مطلوب، دارند [1]. در بین ترکیب‌های بین‌فلزی، آلومینیدها جزو دسته‌ی موادی هستند که به‌دلیل خواص مطلوبی مانند چگالی بسیار کم، استحکام ویژه‌ی عالی و مقاومت به خوردگی بالا، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [2]. در این میان، تری آلومیناید زیرکونیوم (Al_3Zr) به‌دلیل خواص کم‌نظیری که دارد، بیش‌تر استفاده شده است. این ترکیب با خواصی نظیر نقطه‌ی ذوب بسیار بالا، چگالی پایین، مقاومت به خوردگی بسیار زیاد و پایداری حرارتی فوق‌العاده، دارای کاربردهای بسیار متنوعی در زمینه‌های مختلف می‌باشد [3]. از جمله عیب‌های این دسته از مواد، می‌توان به شکنندگی آن‌ها اشاره کرد. بنابراین، بسیاری از تحقیقات در زمینه‌ی بهبود این عیب متمرکز شده‌اند [4].

تولید مواد فوق‌الذکر در ابعاد نانو، یکی از مهم‌ترین کارهایی است که انجام می‌شود [5]. مواد نانوساختار نسبت به مواد معمولی، خواص منحصر به

فردی دارند و این خواص به ابعاد ساختار درونی آن‌ها وابسته است. از آنجا که در مواد نانوساختار کسر بالایی از اتم‌ها در نواحی فصل مشترک قرار دارند، پیش‌بینی می‌شود که خواص آن‌ها تا حد زیادی به فصل مشترک وابسته باشد. از طرف دیگر، در فضا‌های نانومتری سازوکارهای متعارف مرتبط با خواص فیزیکی و مکانیکی مواد فعال نیستند و به همین دلیل، رفتار آن‌ها اساساً دچار تغییر می‌شود [6]. برای تولید مواد نانوساختار، روش‌های بسیار متفاوتی ارائه شده‌اند. از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به روش‌های شیمیایی [7]، فیزیکی [8]، و مکانیکی اشاره کرد.

از آنجا که آلیاژسازی مکانیکی فرایندی بسیار ساده، کاربردی، بدون احتیاج به انجام دستورالعمل‌های گسترده می‌باشد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تولید گستره‌ی بزرگی از مواد از جمله محلول‌های جامد، فازهای بلورین بین‌فلزی، نانوبلورها و فازهای بی‌شکل، از قابلیت‌های این روش می‌باشد. از آنجا که این روش توانایی تولید آلیاژهای جدید با سنتز در حالت جامد و بدون نیاز به تبعیت از محدودیت‌های نمودارهای فازي تعادلی را داراست، بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [9,10]. افزون بر این، انجام فرایند تولید ترکیب‌های بین‌فلزی در حالت جامد در مقایسه با روش‌های متداول مانند ریخته‌گری، مزیت‌های بسیار زیادی دارد. از جمله مزیت‌های این روش، می‌توان به جلوگیری از تبخیر شدن و از دست رفتن عناصر با نقطه‌ی ذوب پایین مانند آلومینیم به‌دلیل فشار بخار بالا، عدم وجود مشکلات ناشی از تفاوت در چگالی و نقطه‌ی ذوب دو عنصر حین ریخته‌گری و جلوگیری از اکسایش عناصر فعال، اشاره کرد. رسیدن به این شرایط در ریخته‌گری، به تجهیزات فراوانی نیاز دارد [11]. هدف از انجام پژوهش حاضر، تولید ترکیب تری آلومیناید زیرکونیوم به‌صورت نانوبلورین با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی بوده است.

مواد و روش انجام پژوهش

در این پژوهش، از پودر فلزات آلومینیم و زیرکونیم به منظور تولید ترکیب بین فلزی نانوساختار Al_3Zr استفاده شد. مشخصات مواد اولیه، در جدول (۱) ارائه شده است. از آنجا که در مرحله آلیاژسازی مکانیکی پودرهای فلزی، به خصوص پودرهای فلزات نرم مانند آلومینیم، مواد به سطح گلوله‌ها و سطح درونی محفظه می‌چسبند، از اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل فرایند برای رفع این عیب و جلوگیری از اتلاف انرژی و پودر، استفاده شد. این ماده با ایجاد یک لایه روی سطح ذرات پودر، از به هم چسبیدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. در این پژوهش، از یک درصد وزنی اسید استتاریک در تمامی مراحل آلیاژسازی مکانیکی استفاده شد. فرایند آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای انجام شد. محفظه‌های آسیاکاری و گلوله‌ها از جنس فولاد پُرکروم انتخاب شدند. پنج عدد گلوله در آسیاکاری به کار رفت. برای جلوگیری از اکسایش پودرها حین آلیاژسازی مکانیکی در تمامی مراحل آلیاژسازی، از گاز آرگون خالص به عنوان گاز محافظ استفاده شد. جزئیات دستگاه و شرایط فرایند، در جدول (۲) آورده شده است. به منظور انجام عملیات حرارتی، از یک کوره‌ی لوله‌ای شکل با گاز آرگون استفاده شد. برای این منظور، پودرها درون لوله‌ی فولادی قرار داده شد و پس از درزبندی لبه‌ها و به‌دما رساندن کوره، پودرها به مدت یک ساعت درون کوره قرار گرفت. به منظور بررسی تحولات فازی حین آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی و تعیین اندازه‌ی دانه‌ها، از آزمون پراش پرتوی ایکس استفاده

شد. آزمون پرتوی ایکس با استفاده از دستگاه فیلیپس با پرتویی با طول موج $1/5405$ آنگستروم انجام گرفت. شناسایی فازهای موجود در هر نمونه با استفاده از نرم افزار ایکسپرت انجام شد. رفتار حرارتی نمونه‌ی آسیاکاری شده به وسیله‌ی دستگاه تحلیل حرارتی (DSC) مدل سیتارام بررسی شد. به منظور بررسی ریزساختار نمونه‌ها، از میکروسکپ الکترونی روبشی مدل Philips-XL30 و میکروسکپ الکترونی عبوری استفاده شد. برای محاسبه‌ی اندازه‌ی دانه‌ها، از رابطه‌ی ویلیامسون-هال استفاده شد. با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون-هال (رابطه‌ی ۱) و الگوی پراش پرتوی ایکس، اندازه‌ی دانه و کرنش در ذرات پودر آسیاکاری شده به دست آمد:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{d} + 2A\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه، β پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفاعی آن بر حسب رادیان، θ زاویه‌ی پراش، k مقدار ثابت و برابر با $0/9$ ، λ طول موج به کار رفته در آزمون ($1/5406$ آنگستروم)، ϵ کرنش کش‌سان میانگین، A ضریبی که به نحوه‌ی توزیع تغییر شکل کش‌سان بستگی دارد (برابر با یک برای نابجایی‌ها) و d اندازه‌ی متوسط دانه‌ها می‌باشند. اگر تغییرات $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ رسم شود، خطی به دست می‌آید که شیب آن کرنش میانگین شبکه خواهد بود و عرض از مبدا آن اندازه‌ی متوسط دانه‌ها را نشان می‌دهد. برای محاسبه‌ی اندازه‌ی ذرات پودر در مراحل مختلف آزمون، از نرم افزار ImageJ استفاده شد.

جدول ۱ مشخصات پودرهای آلومینیم و زیرکونیم مورد استفاده در این تحقیق

نوع پودر	آلومینیم	زیرکونیم
درصد خلوص	۹۹/۵	۹۹/۷
مُرفولوژی	نامنظم	زاویه‌دار
اندازه‌ی ذرات (میکرون)	۶۰-۱۰۰	۲۰-۱۰۰
محل تهیه	متالورژی پودر خراسان	زیرکونیم اصفهان

جدول ۲ جزئیات دستگاه و شرایط آلیاژسازی مکانیکی

۵۰۰	سرعت حرکت دستگاه (دور در دقیقه)
۹۰	قطر محفظه (میلی متر)
	جنس محفظه و جنس گلوله
۱۲۰	حجم محفظه (میلی متر)
۵	تعداد گلوله ها
۲۰	قطر گلوله ها (میلی متر)
۱۰:۱	نسبت گلوله به پودر
۱۶	جرم پودر (گرم)
آرگون	محیط

نتایج و بحث

آلیاژسازی مکانیکی

بنابراین، فاصله‌ی صفحه‌های بلوری در نقاط مختلف به میزان‌های متفاوت تغییر می‌کند و به دنبال آن، در آزمون پراش پرتوی ایکس، پهن‌شدگی پیک‌ها اتفاق می‌افتد [9,10].

افزون بر این، چگالی نابجایی‌ها حین آلیاژسازی مکانیکی افزایش می‌یابد. به منظور کاهش انرژی آزاد، این نابجایی‌ها به صورت مرزهای فرعی آرایش می‌یابند و یک ساختار سلولی تشکیل می‌دهند. با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی و تولید نابجایی‌های بیش‌تر، به تدریج مرزهای فرعی بیش‌تر می‌شوند و به مرزهایی با زاویه‌ی زیاد تبدیل می‌شوند [9,10]. ذکر این نکته ضروری است که هم‌زمان با تولید نابجایی‌ها و عیب‌های شبکه، به دلیل افزایش دمای موضعی در نمونه ناشی از برخورد، بازیابی و حذف عیب‌ها نیز رخ می‌دهد. در مراحل اولیه‌ی آلیاژسازی مکانیکی، نرخ تولید عیب‌ها بسیار بیش‌تر از حذف آن‌ها می‌باشد، اما با گذشت زمان، سرعت تولید عیب‌ها کاهش و در مقابل، سرعت حذف آن‌ها افزایش می‌یابد. پس از آلیاژسازی مکانیکی به مدت ۲۰ ساعت، ترکیب بین فلزی جدید تشکیل می‌شود. در واقع، تشکیل بین فلزی $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ که یک ترکیب بین فلزی شبه پایدار است، ناشی از حل شدن بسیار اندک زیرکونیم در شبکه‌ی آلومینیم می‌باشد. این ترکیب تا ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی ثابت باقی می‌ماند و در این مدت، ترکیب مورد نظر (Al_3Zr) تولید نمی‌شود.

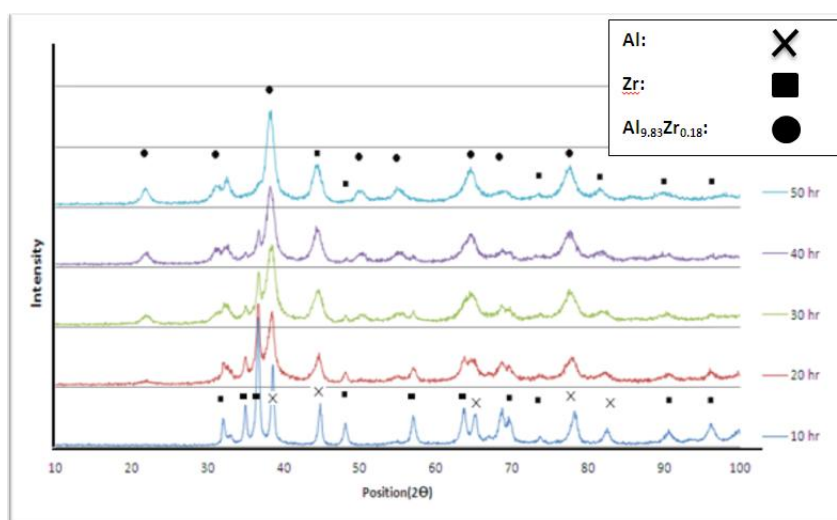
پیش‌بینی می‌شود که ترکیب $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ یک

در مرحله‌ی اول، به منظور تولید ترکیب بین فلزی Al_3Zr ، پودرهای آلومینیم و زیرکونیم خالص با نسبت اتمی معادل $Al_{75}Zr_{25}$ مخلوط شدند و به مدت زمان ۵۰ ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. آزمون پراش پرتوی ایکس پس از زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی، انجام شد.

شکل (۱)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به مخلوط پودر با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ را در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای مخلوط پودری که ۱۰ ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفته است، تنها پیک‌های مربوط به زیرکونیم و آلومینیم خالص مشاهده می‌شوند. با افزایش زمان آلیاژسازی، شدت پیک‌های مربوط به آلومینیم خالص به تدریج و تا زمان ۵۰ ساعت کاهش می‌یابد و پس از زمان ۵۰ ساعت، همه‌ی این پیک‌ها محو شده‌اند. از طرف دیگر، پیک‌های مربوط به زیرکونیم خالص تا ۵۰ ساعت باقی مانده‌اند و تنها با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی، پهن‌تر شده‌اند. علت این پدیده می‌تواند کاهش اندازه‌ی دانه‌ها و افزایش عیب‌های شبکه مانند نابجایی‌ها، جاهای خالی و به طور کلی، افزایش کرنش درونی باشد که حین آلیاژسازی مکانیکی رخ می‌دهند. به طور کلی، عیب‌های ایجاد شده در مرحله‌ی آلیاژسازی مکانیکی باعث تولید کرنش الاستیک در شبکه می‌شوند.

شناسایی و گزارش کرده‌اند که در مراحل ابتدایی انجام آلیاژسازی مکانیکی، یک ترکیب شبه پایدار تولید می‌شود که تولید محصول نهایی را به تأخیر می‌اندازد. آن‌ها مدعی شده‌اند که برای جلوگیری از تولید این ترکیب شبه پایدار ناخواسته در مراحل اولیه آلیاژسازی، انرژی بیش‌تری را می‌باید به مخلوط پودری وارد کرد [15]. بنابراین، پیش‌بینی می‌شود که برای تولید ترکیب Al_3Zr به زمان‌های بیش‌تر و یا افزایش انرژی دستگاه آسیاکاری نیاز است. از آنجا که استفاده از این دو روش چندان مقرون به صرفه نیست، روش‌های دیگری مورد نظر قرار گرفتند. راه دیگر، فعال‌سازی مخلوط پودرها با آسیاکاری آن‌ها به مدت زمان کافی و سپس، انجام عملیات حرارتی پودرهای فعال شده می‌باشد. به‌منظور تعیین دقیق دمای عملیات حرارتی، از تحلیل حرارتی استفاده شد.

ترکیب بین‌فلزی شبه پایدار در راستای تولید تری‌آلومیناید زیرکونیم باشد و تولید آن، تشکیل تری‌آلومیناید زیرکونیم را به تعویق می‌اندازد [12]. افزون بر این، نرخ نفوذ زیرکونیم در زمینه‌ی آلومینیم (جدول ۳) بسیار کم است. بنابراین، نفوذ بیش‌تر زیرکونیم در آلومینیم به‌کندی صورت می‌گیرد و تولید Al_3Zr به تعویق می‌افتد [13]. پیش از این، تشکیل فازهای شبه پایدار در مسیر تولید تری‌آلومینایدهای عناصر واسطه با فرایند آلیاژسازی مکانیکی گزارش شده است. یانگ و همکاران [14]، تولید تری‌آلومیناید نایوبیم را مطالعه و مشاهده کرده‌اند که در مراحل اولیه آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب شبه پایدار Al_2Nb تولید می‌شود و این ترکیب تا زمان‌های طولانی آسیاکاری ثابت باقی می‌ماند. افزون بر این، آن و همکاران فازهای تولید شده حین آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری آلومینیم به همراه ۱۰ درصد نایوبیم را



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس از مخلوط پودری با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی

جدول ۳ مقایسه‌ی سرعت نفوذ سیلیسیم و زیرکونیم در آلومینیم

عنصر	ضریب نفوذ در آلومینیم در دمای $400^\circ C$ (m^2/s)
زیرکونیم	$1/2 \times 10^{-10}$
سیلیسیم	$7/22 \times 10^{-6}$

تحلیل حرارتی

به منظور تعیین دقیق دمای تشکیل Al_3Zr ، آزمون تحلیل حرارتی بر روی مخلوط پودری که به مدت زمان ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و تا حدود زیادی به صورت همگن در آمده بود، انجام شد. این آزمون از دمای اتاق تا دمای $1200^{\circ}C$ و با نرخ گرمایش $10^{\circ}C$ بر دقیقه انجام شد. در نمودار حاصل از آزمون تحلیل حرارتی (شکل (۲))، چهار پیک مشاهده می شود که سه پیک اولیه گرمازا هستند و چهارمین پیک گرماگیر است. همان طور که مشاهده می شود، پیک چهارم که گرماگیر است، در دمای $650^{\circ}C$ پدیدار شده است. این پیک مربوط به پدیده ی ذوب آلومینیم موجود در ساختار است. از آنجا که حین گرم کردن ماده، سرعت گرمایش بر دمای واکنش ها مؤثر است و نیز، با انجام آسیاکاری دمای شروع واکنش ها به دلیل فعال شدن پودرها کاهش می یابد، وجود این میزان انحراف در دمای ذوب آلومینیم منطقی به نظر می رسد. از آنجا که در مخلوط پودری که به مدت زمان ۱۰ ساعت آسیا شده است، نسبت انرژی کرنشی ذخیره شده در شبکه به اندازه ی بلورک $\left(\frac{\epsilon}{d}\right)$ بسیار بالاست، این نسبت با قرارگیری نمونه در دمای بالا کاهش می یابد. پدیده ی مرتبط با این رخداد، به شکل یک پیک گرمازا در نمودار تحلیل حرارتی مشاهده می شود. برای مقایسه ی این نسبت با استفاده از رابطه ی ویلیامسون-هال، میزان کرنش و اندازه ی دانه ها قبل از تحلیل حرارتی و پس از آن به کمک الگوی پراش پرتوی ایکس محاسبه شد. این نسبت قبل از تحلیل حرارتی برابر با $\left(\frac{1}{m}\right) 126000$ بود که پس از آن تا دمای $600^{\circ}C$ به 48000 رسید. بنابراین، می توان گفت که اولین پیک در نمودار تحلیل حرارتی ناشی از حذف کرنش های درونی و رشد دانه ها است. تطابق این پیک با دمای بازیابی آلومینیم کارسرد شده که در محدوده دمایی $300^{\circ}C$ رخ می دهد، این موضوع را تأیید می کند.

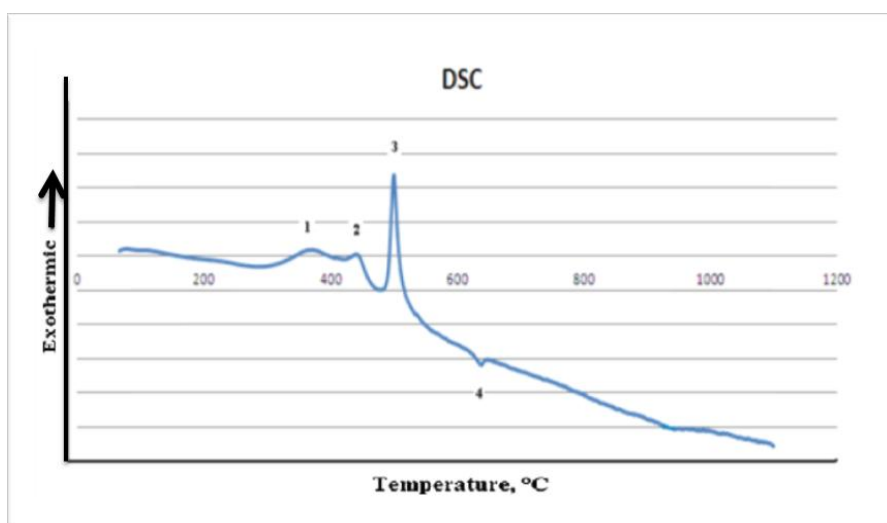
مستعان و همکاران [11]، در نتایج آزمون تحلیل حرارتی مربوط به مخلوط پودری آسیاکاری شده ی آلومینیم و نایوبیم، حضور پیک گرمازا در دمای کم تر از $400^{\circ}C$ را به آزاد شدن انرژی ذخیره شده در شبکه حین آلیاژسازی مکانیکی نسبت داده اند.

ترکیب تری آلومیناید زیرکونیم می تواند به دو شکل مجزا باشد، یکی مکعبی شبه پایدار و دیگری راست وجهی (تتراگونال) پایدار که تفاوت ناچیزی با ساختار مکعبی دارد. در مراحل جوانه زنی تری آلومیناید زیرکونیم از مخلوط پودری آلومینیم و زیرکونیم، ابتدا فاز شبه پایدار مکعبی با ساختار (LI_2) جوانه می زند و در ادامه، ساختار پایدار تری آلومیناید زیرکونیم از ساختار شبه پایدار آن جوانه می زند و رشد می کند. علت این پدیده آن است که به دلیل ساختار مکعبی فاز شبه پایدار، فصل مشترک آن تطابق خوبی با زمینه ی آلومینیم دارد و این باعث کاهش انرژی جوانه زنی می شود. در ادامه ی فرایند با تشکیل ترکیب تری آلومیناید با ساختار راست وجهی، انرژی کاهش بیش تری می یابد. در حقیقت، به نظر می رسد که پیک دوم در نمودار تحلیل حرارتی، مربوط به انرژی آزاد شده در اثر جوانه زنی تری آلومیناید شبه پایدار و پیک سوم در این نمودار، مربوط به تشکیل تری آلومیناید زیرکونیم پایدار باشد. مستعان و همکاران [11]، در تحقیق خود، حضور پیک گرمازا در دمای $450^{\circ}C$ را ناشی از تولید ترکیب نهایی تری آلومیناید نایوبیم و گرمای آزاد شده ی ناشی از آن گزارش کرده اند. افزون بر این، دس و شوارز [16]، نیز در تحقیق خود، موارد مشابهی را طی تولید تری آلومیناید زیرکونیم با استفاده از هیدرید زیرکونیم و آلومینیم با آلیاژسازی مکانیکی گزارش کرده اند. جوانه زنی فاز شبه پایدار مکعبی از مواد اولیه و در ادامه، تولید فاز پایدار راست وجهی از فاز شبه پایدار حین آزمون تحلیل حرارتی، از نتایج این تحقیق بوده است. این محققان، انتالپی تشکیل تری آلومیناید

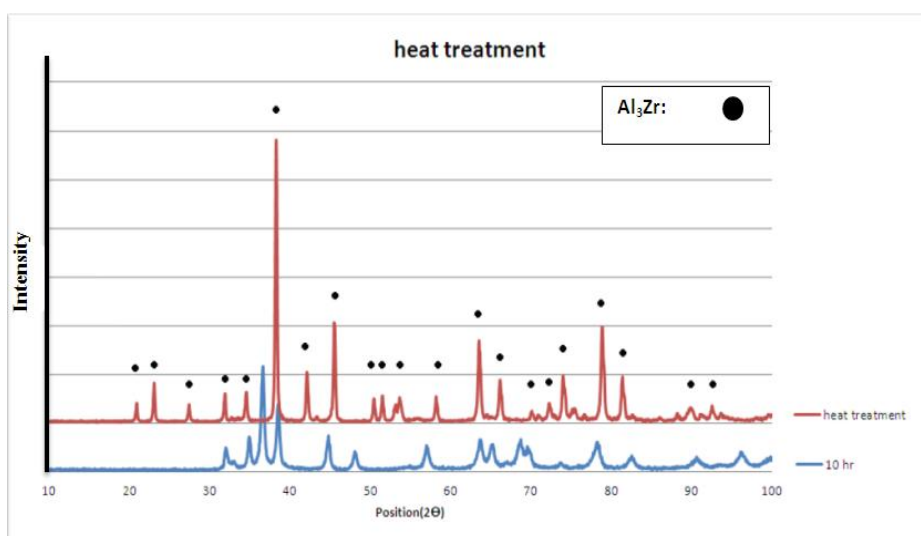
است. همان‌طور که دیده می‌شود، انجام این عملیات حرارتی باعث تولید ترکیب تری‌آلومیناید زیرکونیم به‌صورت کامل شده است و اثری از ترکیب شبه‌پایدار $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ دیده نمی‌شود. در واقع، آنچه که پس از پیک سوّم در شکل (۲) تولید شده است، ترکیب تری‌آلومیناید خالص می‌باشد.

زیرکونیم راست‌وجهی را به‌میزان ۱۴ کیلوژول بر مول گزارش کرده‌اند.

در ادامه، برای ارزیابی صحت نتایج به‌دست آمده، آزمون پراش پرتوی ایکس در مورد نمونه‌ای که تا دمای $600^{\circ}C$ تحت گاز محافظ حرارت دیده بود، انجام شد. نتایج این آزمون در شکل (۳) ارائه شده



شکل ۲ نتیجه‌ی آزمون تحلیل حرارتی از نمونه‌ی پودری با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ که به‌مدّت زمان ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده است



شکل ۳ الگوهای پراش پرتوی ایکس از نمونه‌ی ۱۰ ساعت آسیاکاری شده پس از عملیات حرارتی به‌مدّت ۱ ساعت در دمای $600^{\circ}C$

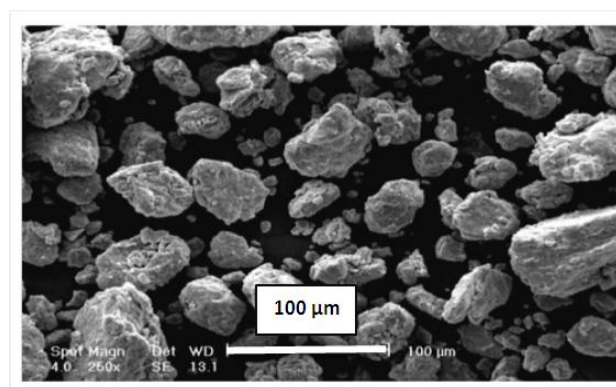
هم‌محور نمایان شده‌اند. در ادامه‌ی این پژوهش، اندازه‌ی بلورک‌های ترکیب نهایی تولید شده به‌روش مذکور، اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری دانه‌ها در ترکیب Al_3Zr

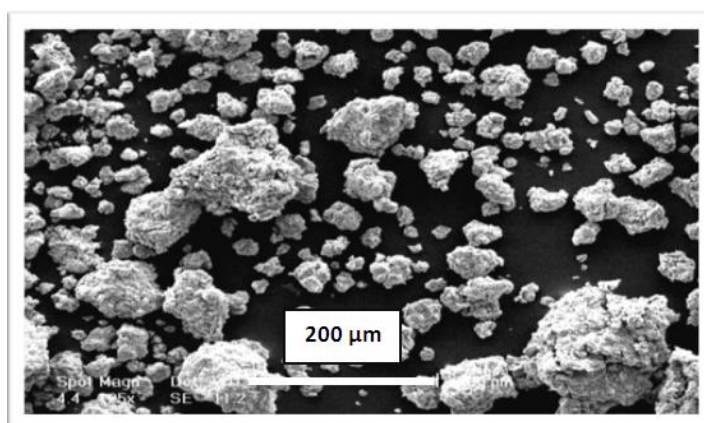
الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پودر حاصل از عملیات حرارتی و آسیاکاری مجدد، در شکل (۷) مشاهده می‌شود. با استفاده از این الگو و رابطه‌ی ویلیامسون-هال (رابطه‌ی (۱))، اندازه‌ی دانه‌های Al_3Zr در پودر تولیدی محاسبه شد. شکل (۸)، رابطه‌ی ویلیامسون-هال را بر اساس اطلاعات به‌دست آمده از الگوی پراش پرتوی ایکس در شکل (۷)، نشان می‌دهد. بر این اساس، اندازه‌ی دانه‌ی نهایی این ترکیب برابر با ۳۲ نانومتر تخمین زده شد. به‌منظور ارزیابی دقت تخمین‌زنی اندازه‌ی دانه، ساختار ذرات پودر به‌کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. شکل (۹)، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از محصول نهایی را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، اندازه‌ی دانه‌های موجود در ماده در گستره‌ی 35 ± 8 نانومتر قرار دارد که با نتایج حاصل از رابطه‌ی ویلیامسون-هال هم‌خوانی بسیار خوبی دارد. افزون بر این، در این تصویر، حلقه‌های پیوسته‌ی موجود در پراش الکترونی نمونه‌ی نهایی ساختار نانوبلورین محصول نهایی را تأیید می‌کند.

تغییرات شکل ذرات پودر حین آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی

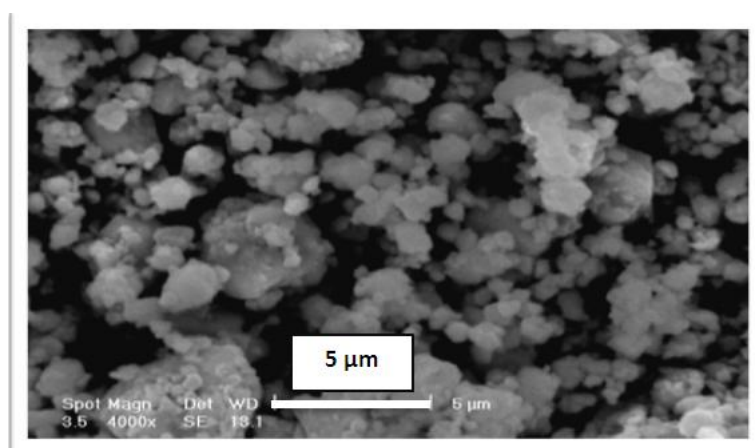
شکل (۴)، ذرات موجود در مخلوط پودر پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد. در اثر برخورد‌های متوالی بین ذرات پودر و گلوله‌ها که حین آسیاکاری اتفاق می‌افتد، شکل ذرات پودر اولیه تغییر کرده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری، شکل ذرات مخلوط نهایی تقریباً کروی با اندازه‌ی 30 ± 5 میکرون شده است. در شکل (۵)، شکل ذرات تری‌آلومیناید زیرکونیم پس از عملیات حرارتی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ذرات پودر خوشه‌ای شده‌اند و این به‌دلیل وقوع پدیده‌ی تف‌جوشی در دمای بالا رخ داده است. افزون بر این، توزیع اندازه‌ی ذرات بسیار غیریکنواخت است. اندازه‌ی ذرات در این حالت، در گستره‌ی ۳۹ تا ۸۹ به‌دست آمد. با توجه به شکل ذرات پودر در این حالت، پودر مورد استفاده باید برای کاربردهای عملی اصلاح شود. برای این منظور، پودر به‌دست آمده از عملیات حرارتی به‌مدت زمان ۱۰ ساعت در آسیای سیاره‌ای قرار گرفت و آسیاکاری انجام شد. شکل (۶)، شکل ذرات ترکیب Al_3Zr را پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. در این شکل، افزون بر این که اندازه‌ی ذرات ترکیب کوچک‌تر شده است (3 ± 2 میکرون)، توزیع اندازه‌ی آن‌ها یکنواخت‌تر شده است و ذرات با شکلی یکنواخت‌تر و



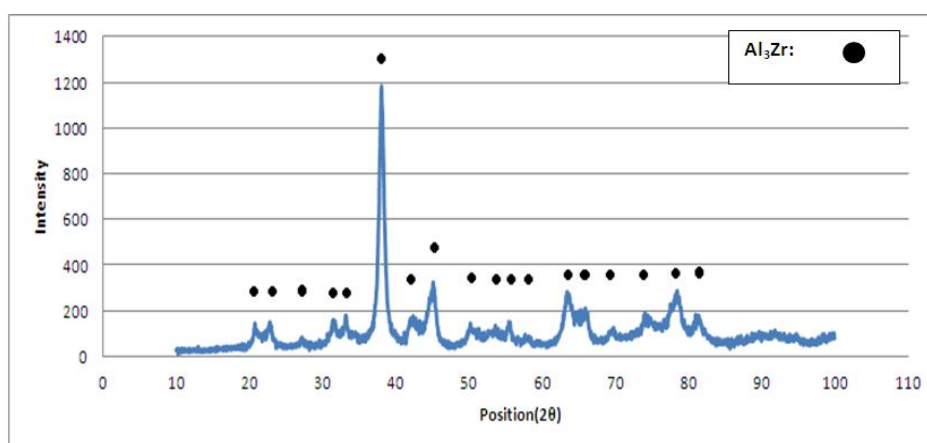
شکل ۴ شکل ذرات در مخلوط پودری با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی



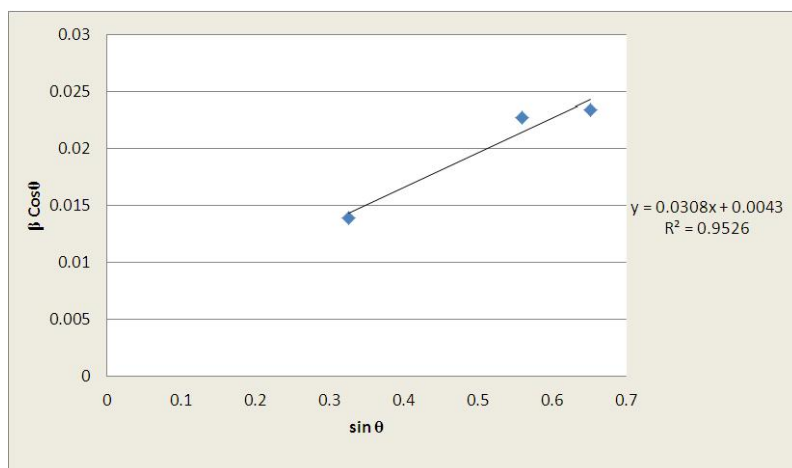
شکل ۵ ذرات پودر Al_3Zr پس از عملیات حرارتی به مدت زمان یک ساعت در دمای 600°C



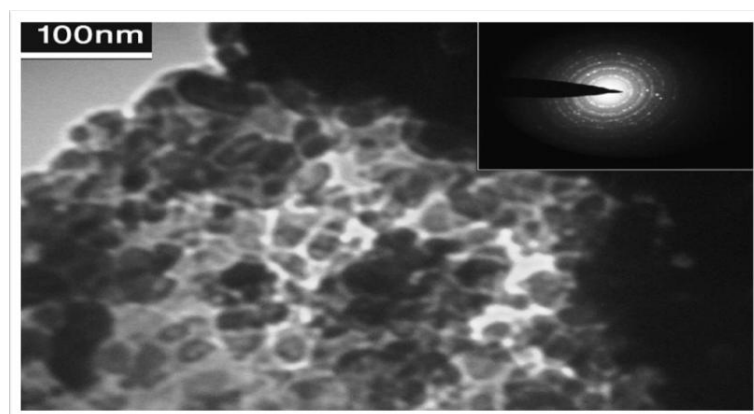
شکل ۶ ذرات پودر Al_3Zr پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری مجدد



شکل ۷ الگوهای پراش پرتوی ایکس از Al_3Zr پس از عملیات حرارتی در دمای 600°C به مدت زمان یک ساعت و پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری مجدد



شکل ۸ رسم رابطهی ویلیامسون- هال برای نمونهی Al_3Zr پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری مجدد



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ذرات پودر Al_3Zr به همراه الگوی پراش الکترونی

نتیجه گیری

۳- با استفاده از رابطهی ویلیامسون- هال، اندازهی دانهی ذرات پودر Al_3Zr پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری اولیه، عملیات حرارتی بهمدت زمان یکساعت در دمای $600^\circ C$ و آسیاکاری نهایی بهمدت ۱۰ ساعت، برابر با ۳۲ نانومتر محاسبه شد. تطابق مناسبی بین نتیجهی این اندازه گیری با مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری وجود داشت.

۱- ترکیب بین فلزی Al_3Zr با انجام آلیاژسازی مکانیکی تا ۵۰ ساعت تشکیل نشد و دلیل آن، تولید ترکیب شبه پایدار $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ و سرعت نفوذ اندک زیرکونیم در آلومینیم عنوان شد.

۲- با انجام عملیات آسیاکاری بهمدت زمان ۱۰ ساعت و سپس، عملیات حرارتی در دمای $600^\circ C$ بهمدت یکساعت، ترکیب Al_3Zr تولید شد.

مراجع

1. Soboyejo., "Advanced structural materials. Properties, design optimization & applications", tailor & fancies group., (2007).

2. Das, S.K., "Intermetallic Compounds : Principles and Practice", Chichester., (1994).
3. Ferreira, S.C., Rocha, L.A., Ariza, E., Sequeira, P.D., Watanabe, Y., and Fernandes, J.C.S., "Corrosion behaviour of Al/Al₃Ti and Al/Al₃Zr functionally graded materials produced by centrifugal solid-particle method: Influence of the intermetallics volume fraction", *Corrosion Science*, Vol. 53, NO. 6 ,pp. 2058-2065, (2011).
4. Xu, G.H., Zhang, K.F., and Huang, Z.Q., "The synthesis and characterization of ultrafine grain NiAl intermetallic", *Advanced Powder Technology*, Vol. 23, NO. 3, pp. 366-371, (2012).
5. Koch, C.C., "Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying—a review", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 244, NO. 1, pp. 39-48, (1998).
۶. کریم زاده، ف.، "نانومواد خواص، تولید و کاربرد، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان" (۱۳۸۴).
7. Zheng, G., Cui, X., Zhang, W., Tong, Z., and Li, F., "Preparation of nano-sized Al₂O₃–2SiO₂ powder by sol–gel plus azeotropic distillation method", *Particuology*, Vol. 10, NO. 1, pp. 42-45, (2012).
8. Fox-Rabinovich, G.S., Yamamoto, K., Aguirre, M.H., Cahill, D.G., Veldhuis, S.C., Biksa, A., Dosbaeva, G., and Shuster, L.S., "Multi-functional nano-multilayered AlTiN/Cu PVD coating for machining of Inconel 718 superalloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, NO. 15, pp. 2465-2471, (2010).
9. H, B., "Mechanically alloyed metals", *Materials Science and Technology*, Vol. 16, NO., pp. 1405-1411, (2000).
10. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, NO. 1–2, pp. 1-184, (2001).
11. Mostaan, H., Karimzadeh, F., and Abbasi, M.H., "Synthesis and formation mechanism of nanostructured NbAl₃ intermetallic during mechanical alloying and a kinetic study on its formation", *Thermochimica Acta*, Vol. 529, NO. 0, pp. 36-44, (2012).
12. Jena A.K , C.M.C., "Phase transformations in materials", Englewood Cliffs., New Jersey., (1994).
13. Knipling, K.E., "Development of a Nano scale Precipitation-Strengthened Creep-Resistant Aluminum Alloy Containing Trialuminide Precipitates", *materials Science and engineering northwestern university*, (2006).
14. Yang, H.-U., and Lee, K.-M., "Effects of ma processing variables on the fabrication of nanocrystalline Al₃Nb powders", *Metals and Materials*, Vol. 5, NO. 2, pp. 171-174, (1999).
15. Ahn, I.S., Kim, S.S., Park, M.W., and Lee, K.M., "Phase characteristics of mechanically alloyed Al-۱۰wt.%Nb alloy", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 19, NO. 22, pp. 2015-2018, (2000).

16. Desch, P.B., Schwarz, R.B., and Nash, P., "Formation of metastable L12 phases in Al_3Zr and Al-12.5%X-25%Zr ($X \equiv Li, Cr, Fe, Ni, Cu$)", *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 168, NO. 1, pp. 69-80, (1991).
-

تحلیل عوامل ترمودینامیکی مؤثر بر تشکیل محلول جامد فوق اشباع نانوساختار در دستگاه آلیاژی مس-آهن با آلیاژسازی مکانیکی*

میلاذ مجتهدی^(۱) مسعود گودرزی^(۲) محمدرضا ابوطالبی^(۳)

چکیده

در این پژوهش، عوامل ترمودینامیکی مؤثر در تشکیل محلول‌های غیرتعادلی در فرایند آلیاژسازی مکانیکی تحلیل شده‌اند. انرژی فصل مشترک، انرژی فصل مشترک و انرژی ذخیره شده در فاز بی‌شکل، عواملی هستند که در این پژوهش بررسی شده‌اند. برای این منظور، ابتدا یک مدل هندسی-آماری برای تحلیل مجموعه‌های نانوساختار دوفازی ارائه شد. سپس، نمونه‌هایی با نسبت وزنی برابر از مس و آهن به روش مکانیکی آلیاژسازی شدند و نتایج بررسی‌های عملی XRD و TEM با مدل‌سازی انجام شده ادغام شدند. به این ترتیب، عوامل فوق‌الذکر در دستگاه آلیاژی مس-آهن تحلیل و مقایسه شدند. نشان داده شد که مقدار بالای حد حلالیت در این دستگاه، با تشکیل مداوم مناطق چند نانومتری بی‌شکل و تبدیل آن‌ها به محلول جامد امکان‌پذیر است.

واژه‌های کلیدی آلیاژسازی مکانیکی، ترمودینامیک، محلول جامد فوق اشباع، فصل مشترک، فاز بی‌شکل.

Analysis of Thermodynamic Factors Affecting the Formation of Nanostructured Supersaturated Solution in Mechanical Alloying of Cu-Fe System

M. Mojtahedi M. Goodarzi M.R. Aboutalebi

Abstract

In this study, the thermodynamic factors with effects on the formation of non-equilibrium solutions in mechanical alloying have been investigated. The analyzed factors were the interface energy, the interface curvature and the stored energy of amorphous phase. For this purpose, a geometrical model with statistical considerations was first developed in order to investigate the dual-phase nanostructured systems. The mechanically alloyed Cu-Fe samples with the same weight percents were then prepared. The results of experimental XRD and TEM investigations were combined with those obtained from modeling. A comparative study was conducted for the effects of the mentioned factors. It was shown that the high solubility limit in the Cu-Fe system can be obtained by the continuous formation of amorphous nanometric regions and their subsequent transformation to solid solutions.

Key Word Mechanical alloying, Thermodynamics, Supersaturated solid solution, Interface, Amorphous phase.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۹/۱۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱/۱۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، دانش آموخته‌ی دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

در چند دهه‌ی گذشته، آلیاژسازی مکانیکی به‌عنوان روشی ساده با قابلیت‌هایی پیچیده شناخته شده است. شکست و جوش سرد پی‌درپی ذرات فلزی در این روش، موجب انباشته شدن تعداد زیادی از عیب‌های ساختاری می‌شود که به نوبه‌ی خود می‌تواند تشکیل فازهای دور از تعادل را تسهیل نماید [1]. اگر چه سنتز مواد دور از تعادل مانند فلزات و آلیاژهای نانوساختار، مواد بی‌شکل و آلیاژهای فوق اشباع با این روش توسعه‌ی قابل توجهی یافته است، اما دلایل و سازوکارهای تشکیل برخی از این مواد هم‌چنان قابل بحث است.

تشکیل محلول جامد در مجموعه‌هایی با انتالپی انحلال مثبت، یکی از پدیده‌هایی است که از نظر ترمودینامیک مواد سؤال‌برانگیز بوده است. نظرات گوناگونی در باره‌ی دلیل تشکیل محلول‌های جامد فوق اشباع در آلیاژسازی مکانیکی مطرح شده است. شوارز [2]، ابتدا با بررسی دستگاه آلیاژی Ni-Ti اعلام کرد که تشکیل فاز بی‌شکل در فرایند آسیاکاری موجب تغییر مماس مشترک بین نمودارهای انرژی آزاد فازها می‌شود و به این ترتیب، محدوده‌ی پایداری محلول جامد افزایش می‌یابد. پس از آن، سوریانارایانا [3]، تشکیل محلول جامد فوق اشباع در دستگاه Ti-Mg را ناشی از افزایش عیب‌های ساختاری و انرژی ذخیره شده در ساختار دانست. از سوی دیگر، یاورى [4]، به تشکیل گلوبی‌ها و نقاط تیز از فاز BCC در دستگاه آلیاژی مس-آهن اشاره کرده است و نشان داده است که تأثیر فشار موینگی در نقاطی با شعاع انحنای یک نانومتر می‌تواند دلیل افزایش حد حلالیت باشد. دوروفی‌یف [5,6]، نیز با بررسی روند تغییرات فازی در دستگاه Fe-Sn اعلام نموده است که تشکیل ترکیبات بین فلزی می‌تواند از نقطه نظر ترمودینامیکی به‌عنوان یک مرحله‌ی واسطه برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع عمل کند. در نهایت، کالوشکین [7]، مرزهای دانه را به‌عنوان فاز بی‌شکل در نظر گرفته

است و استدلال کرده است که فرایند انحلال در مرز دانه‌ها و از طریق تبدیل فاز پرانرژی بی‌شکل به محلول جامد انجام می‌گیرد.

می‌توان گفت که برخی از این نظریات، هم‌چون تأثیر ترکیبات بین فلزی، عمومیت ندارند، زیرا در دستگاه‌های آلیاژی که چنین تحولاتی رخ نمی‌دهند نیز افزایش حد حلالیت مشاهده شده است. در مقابل، عواملی هم‌چون انرژی ذخیره شده در فصل مشترک‌ها و تأثیر انحنای ذرات حالت کلی‌تر دارند و می‌توانند در تمامی دستگاه‌های آلیاژی مؤثر باشند، اما در باره‌ی مقدار تأثیر این عوامل، در پژوهش‌های انجام شده اختلاف وجود دارد. بنابراین، نیاز به انجام یک بررسی مقایسه‌ای بین عوامل احتمالی انحلال در یک دستگاه آلیاژی واحد به چشم می‌خورد.

از سوی دیگر، محاسبات انجام شده در پژوهش‌های موجود حاوی فرض‌های مهم ساده کننده هستند. به‌عنوان نمونه، برای محاسبه‌ی مساحت فصل مشترک، دانه‌ها به‌شکل ساده‌ی مکعب [8]، یا کره [9-11]، در نظر گرفته شده‌اند. این موجب ایجاد مقداری خطا نسبت به حالت واقعی شده است. در پژوهش دیگر، انرژی فصل مشترک برابر با انرژی مرز دانه‌ی جزء حلال در نظر گرفته شده است [10,12-14]. از سوی دیگر، مرز دانه‌ها به‌صورت صفحه‌های دو بعدی تصور شده‌اند و به تغییرات ضخامت و حجم فصل مشترک در مواد نانوساختار توجه نشده است. از جنبه‌ی عملی نیز عمدتاً در هر پژوهش از یک روش تحلیل پراش پرتوی ایکس (XRD) برای تعیین اندازه‌ی بلورک‌ها استفاده شده است، در حالی که استفاده از روش‌های گوناگون تحلیل پراش می‌تواند منجر به محاسبه‌ی اندازه‌های متفاوتی از بلورک‌های یک ماده‌ی واحد شود. با توجه به وابستگی توانی مساحت مرز دانه به اندازه‌ی بلورک‌ها، تفاوت در اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر مقدار محاسبه شده برای فصل مشترک‌های موجود داشته باشد و در نتیجه، محاسبه‌ی انرژی ذخیره

شده را دچار تغییر کند.

در میان دستگاه‌های آلیاژی که از دیدگاه ترمودینامیک انحلال بررسی شده‌اند، دستگاه مس-آهن مورد توجه نسبتاً زیادی بوده است. در این دستگاه آلیاژی، تحولات فازی خاص نظیر تشکیل ترکیبات بین فلزی و فاز بی‌شکل، گزارش نشده است. از سوی دیگر، حلالیت آهن در فاز FCC تا بیش از ۵۰ درصد گزارش شده است [15-17]. بنابراین، این دستگاه آلیاژی به‌عنوان نمونه‌ای جالب توجه برای بررسی افزایش حد حلالیت در دسترس است.

هدف از انجام این پژوهش، بررسی دلایل ترمودینامیکی محتمل برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع در آلیاژسازی مکانیکی آلیاژهای مس-آهن بوده است. برای این منظور، ابتدا انرژی آزاد انحلال و بی‌شکل شدن در این دستگاه آلیاژی با استفاده از روابط و مدل‌های موجود محاسبه شد. سپس، مدلی هندسی-آماری از ذرات پودر و فصل مشترک‌های آن‌ها تهیه شد که فرض‌های ساده‌کننده‌ی پیشین در آن تا اندازه‌ای اصلاح شده است تا مدل به واقعیت نزدیک‌تر باشد. پس از تهیه‌ی محلول جامد فوق اشباع مس-آهن، به کمک مدل‌سازی انجام شده و متغیرهای ریزساختاری به دست آمده، تأثیرگذاری هر یک از عوامل محتمل برای انحلال تحلیل شد. به این ترتیب، دلایل گوناگون برای انحلال در یک دستگاه آلیاژی واحد سنجیده شد و در نهایت، شرایط ترمودینامیکی تشکیل محلول جامد تشریح شد.

روش تحقیق

پودرهای عنصری مس و آهن با خلوص ۹۹/۸ درصد با نسبت وزنی برابر مخلوط و آسیا شدند. عملیات آلیاژسازی مکانیکی در آسیای ماهواره‌ای با محفظه و گلوله‌های فولادی تحت محیط گاز آرگون انجام گرفت. نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۲۰/۱

و سرعت چرخش آسیا، ۳۷۰ دور در دقیقه انتخاب شد. افزون بر این، از یک درصد وزنی اسید استئاریک برای جلوگیری از ایجاد جوش سرد بین ذرات پودر و گلوله‌ها استفاده شد. مدت زمان‌های آسیاکاری مخلوط‌های پودری، در جدول (۱) آمده‌اند.

نمونه‌های تهیه شده، با انجام آزمون پراش پرتوی ایکس از نقطه نظر ریزساختاری و فازی بررسی شدند. برای این منظور، از دستگاه PHILIPS-Xpert با لامپ پرتوی ایکس CoK_α با طول موج ۱/۷۸۹ آنگستروم، فاصله‌ی پرتو دهی ۰/۲۰ و زمان پرتو دهی چهار ثانیه در هر تابش استفاده شد. سپس، به منظور حذف خطای دستگاهی، یک نمونه‌ی استاندارد از آلومینای خالص در شرایط تابکاری شده تهیه شد. خطای دستگاهی با استفاده از پیک‌های این نمونه اندازه‌گیری شد و سپس، مقدار به دست آمده در هر یک از زاویه‌های پراش مس-آهن، به روش کالیبراسیون [18]، محاسبه شد. برای کم کردن خطا از پهنای پیک در نصف ارتفاع، از رابطه‌ی هالدر-واگنر [19]، که مربوط به پیک‌های مختلط (گوسی-لورنتزی) است، استفاده شد. پس از آن، اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از چهار روش تحلیل پراش [20]، ویلیامسون-هال [21]، ریتولد [22]، و کیچسر [23]، محاسبه شد.

به منظور مشاهده و بررسی ریزساختار، از میکروسکوپ الکترونی عبوری با بزرگ‌نمایی بالا (HRTEM) مدل Tecnai G2 F30 با اختلاف پتانسیل ۳۰۰ kV استفاده شد. از مشاهدات انجام شده، برای تکمیل بررسی‌های ریزساختاری و فازی مبتنی بر تحلیل پراش، استفاده شد.

در انتها، از اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده با تحلیل پراش، برای تعیین سطوح فصل مشترک استفاده شد. برای این منظور، در مدل هندسی-آماری ارائه شده، از اندازه‌ی بلورک‌ها و انرژی فصل مشترک‌های موجود استفاده شد.

جدول ۱ مدت زمان آسیاکاری و اندازه‌ی بلورک فازهای FCC و BCC به‌دست آمده از چهار روش تحلیل پراش

کد نمونه	E6	E12	E24	E48	E96
مدت زمان آسیاکاری (ساعت)	۶	۱۲	۲۴	۴۸	۹۶
اندازه‌ی بلورک فاز FCC (نانومتر)	۱۱/۳	۸/۵	۶/۷	۶/۴	۶/۹
	۱۳/۷	۸/۸	۸/۶	۸/۶	۱۰/۰
	۹/۱	۶/۷	۵/۳	۵/۰	۵/۳
	۱۵/۷	۱۲/۱	۸/۸	۸/۳	۸/۶
اندازه‌ی بلورک فاز BCC (نانومتر)	۵/۶	۵/۵	۵/۸	۶/۲	---
	۱۴/۷	۱۱/۲	۶/۵	---	---
	۴/۸	۴/۷	۴/۹	---	---
	۴/۹	۶/۳	---	---	---

واسطه به تبلور در یک شبکه‌ی بلوری است و عمدتاً قابل صرف‌نظر فرض می‌شود.

در مدل میدما [26]، سهم شیمیایی انتالپی انحلال در فلزات واسطه برابر است با:

$$\Delta H_C = f(C^S) \left(X_A H_{A \text{ in } B}^{\text{sol}} + X_B H_{B \text{ in } A}^{\text{sol}} \right) \quad (۳)$$

$$H_{A \text{ in } B}^{\text{sol}} = \frac{2P(V_A^m)^{2/3}}{\left\{ (n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3} \right\}} \times \left[-(\Delta\phi^*) + \frac{Q}{P} (\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right]$$

$$H_{B \text{ in } A}^{\text{sol}} = \frac{2P(V_B^m)^{2/3}}{\left\{ (n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3} \right\}} \times \left[-(\Delta\phi^*) + \frac{Q}{P} (\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right]$$

که در آن‌ها، V_A^m و V_B^m حجم مولی اجزای A و B، ϕ^* تابع کار و n_{WS} چگالی الکترونی است. P، Q و R ثابت‌هایی مرتبط با اجزای تشکیل دهنده‌ی مجموعه هستند [26]. $f(C^S)$ تابع غلظت نام دارد و به‌شکل زیر تعریف می‌شود:

$$f(C^S) = C_A^S C_B^S \quad (۴)$$

محاسبه‌ی انرژی آزاد انحلال و بی‌شکل شدن در دستگاه آلیاژی مس-آهن

به‌منظور بررسی تأثیر انرژی‌های ذخیره شده در ماده بر افزایش حد حلالیت، ابتدا لازم است تا انرژی آزاد تشکیل محلول جامد و فاز بی‌شکل در دستگاه آلیاژی مس-آهن محاسبه شود. در مدل محلول‌های باقاعده، برای محاسبه‌ی انرژی آزاد گیبس انحلال (ΔG^M) در یک دستگاه دوتایی می‌توان نوشت [24]:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^{\text{Ideal}}$$

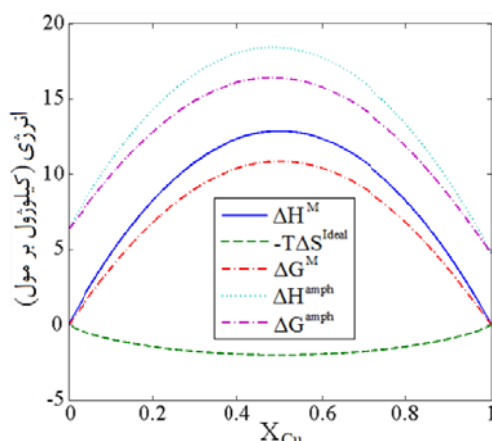
$$\Delta S^{\text{Ideal}} = R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (۱)$$

که در آن، ΔH^M انتالپی انحلال، X_A و X_B به‌ترتیب کسر اتمی اجزای تشکیل دهنده‌ی A و B، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق می‌باشند. عوامل مؤثر بر مقدار ΔH^M نیز عبارتند از [25]:

$$\Delta H^M = \Delta H_C + \Delta H_E + \Delta H_S \quad (۲)$$

ΔH_C انرژی شیمیایی ناشی از تفاوت در انرژی پیوندها و ΔH_E انرژی کش‌سان ناشی از ناهمخوانی ابعاد اتم‌ها هستند. ΔH_S بخش ساختاری ناشی از تمایل فلزات

استفاده، در جدول (۲) آورده شده‌اند. بیشینه‌ی انتالپی محاسبه شده مربوط به ترکیب ۵۰-۵۰، برابر با ۵۰ kJ/mol می‌باشد. این مقدار با میزان‌های اندازه‌گیری شده توسط تورچانین (۱۰/۶ kJ/mol به‌ازای ۵۰ درصد آهن) و الکسن (۱۲/۷ kJ/mol به‌ازای ۴۸ آهن) [28]، تطابق خوبی دارد.



شکل ۱ انتالپی و انرژی آزاد تشکیل فازهای بی‌شکل و محلول جامد در دستگاه آلیاژی مس-آهن

جدول ۲ ثابت‌های مورد استفاده در محاسبه‌ی انرژی‌های انحلال و بی‌شکل شدن در دستگاه آلیاژی مس-آهن [26,29]

عامل	مس	آهن
$nws1/3 (4 \times 10^{22} \text{ el/cm}^3)1/3$	۱/۴۷	۱/۷۷
$*(\text{Volt})\emptyset$	۴/۴۵	۴/۹۳
$V_m (\text{cm}^3)$	۷/۱۱	۷/۰۹
$T_m (\text{K})$	۱۳۵۷/۶	۱۸۱۱/۱
$K (10^{10} \text{ N.m}^2)$	۱۳/۸	۱۷/۰
$G (10^{10} \text{ N.m}^2)$	۴/۸	۸/۲

$$P=14/1 \text{ kJ.V}^{-2}, Q/P=9/4$$

مدل‌سازی مجموعه‌ی نانو ساختار دوفازی

کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها تا کم‌تر از ده نانومتر، موجب قرار گرفتن حجم قابل توجهی از ماده در مرز بلورک‌ها می‌شود. بنابراین، مدلی هندسی-آماري ساخته شد تا بتوان کسر اتم‌های قرار گرفته در فصل مشترک را با در نظر گرفتن شرایطی نزدیک‌تر به

$$C_B^S = \frac{X_B V_B^{m/3}}{X_A V_A^{m/3} + X_B V_B^{m/3}}$$

$$C_A^S = \frac{X_A V_A^{m/3}}{X_A V_A^{m/3} + X_B V_B^{m/3}}$$

برای محاسبه‌ی ΔH_E ، رابطه‌ی (۵) ارائه شده است

[27]:

$$\Delta H_E = X_A X_B (\Delta E_{A \text{ in } B}^{\text{elastic}} + X_B \Delta E_{B \text{ in } A}^{\text{elastic}}) \quad (5)$$

که در آن:

$$\Delta E_{A \text{ in } B}^{\text{elastic}} = \frac{2K_A G_B (V_B^m - V_A^m)^2}{3K_A V_B^m + 4K_B V_A^m} \quad (6)$$

$$\Delta E_{B \text{ in } A}^{\text{elastic}} = \frac{2K_B G_A (V_A^m - V_B^m)^2}{3K_B V_A^m + 4K_A V_B^m}$$

در این رابطه‌ها، K مدول کش‌سان و G مدول برشی هستند.

به‌دلیل نبود نظم بلوری در فاز بی‌شکل، انرژی کش‌سان و انرژی ناهمخوانی شبکه‌ی بلوری در محاسبه‌ی انتالپی بی‌شکل شدن تأثیری ندارند. در مقابل، عبارت دیگری در کنار ΔH_c وارد می‌شود که نشان‌گر بی‌نظمی اتم‌هاست و مقدار آن توسط میدما و همکاران، برابر با ۳/۵ برابر میانگین مولی دمای ذوب عناصر تشکیل دهنده تخمین زده شده است [25]:

$$\Delta H^{\text{amph}} = \Delta H_c + 3.5 T_{\text{fuse}} \quad (7)$$

$$T_{\text{fuse}} = X_A T_{mA} + X_B T_{mB}$$

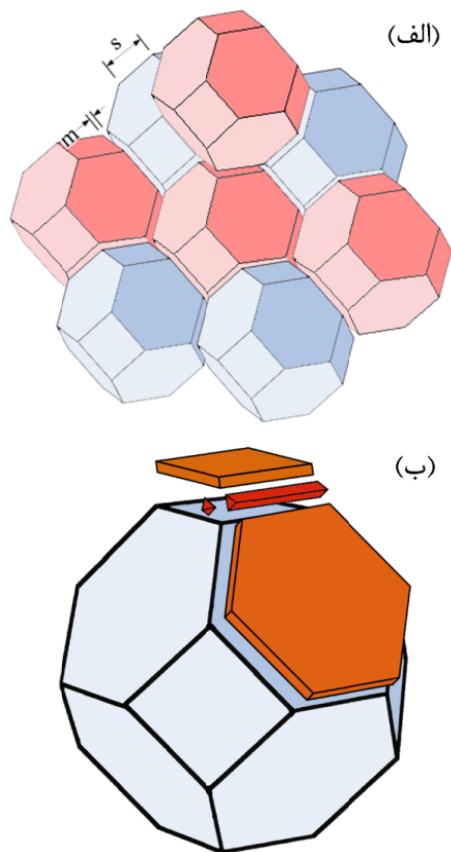
T_{mA} و T_{mB} دماهای ذوب عناصر A و B هستند.

در نهایت، انرژی آزاد بی‌شکل شدن مطابق با رابطه‌ی (۸) محاسبه می‌شود:

$$\Delta G^M = \Delta H^{\text{amph}} - T \Delta S^{\text{Ideal}} \quad (8)$$

با استفاده از رابطه‌های ارائه شده، انرژی آزاد انحلال و انرژی آزاد گیبس بی‌شکل شدن در دستگاه آلیاژی مس-آهن را می‌توان بر حسب ترکیب شیمیایی محاسبه کرد. نمودارهای مربوطه در دمای ۳۵۰ درجه‌ی کلین، در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. ثابت‌های مورد

به ترتیب حجم یک بلورک A و B، و V_A^f و V_B^f کسر حجمی این اجزاء هستند.



شکل ۲ طرح‌واره‌ای از بلورک‌های هشت‌وجهی پخ‌دار، (الف) چیدمان اتفاقی بلورک‌های دو فاز در کنار یک‌دیگر و (ب) مناطق قرارگرفته بین دو یا چند بلورک در فصل مشترک‌های سه‌بعدی

در یک مجموعه‌ی دوفازی، سه نوع فصل مشترک A-A، B-B و A-B وجود دارند. برای محاسبه‌ی انرژی فصل مشترک، ابتدا لازم است تا تعداد هر نوع از فصل مشترک‌های موجود تعیین شود. برای این منظور، نسبت تعداد بلورک‌های A و B به کل بلورک‌های مجموعه را به ترتیب با f_A^{TO} و f_B^{TO} نشان می‌دهیم. می‌توان نوشت:

$$f_A^{TO} = \frac{n_A^{TO}}{n^{TO}}, f_B^{TO} = \frac{n_B^{TO}}{n^{TO}} \quad (10)$$

واقعیت، محاسبه کرد. برای این منظور، بلورک‌های دو جزء A و B به شکل هشت وجهی پخ دار (Truncated octahedral) در نظر گرفته شدند (شکل ۲-الف). در نظر گرفتن مرزها به صورت صفحه‌های دوبعدی یک فرض منطقی در مواد مهندسی متداول است، اما در مواد نانو ساختار کسر قابل توجهی از مرزها به صورت خطوط برخورد سه‌گانه و نقاط گردابی (Vortex points) هستند که در میان لبه‌ها و گوشه‌های وجوه قرار گرفته‌اند و در صورت استفاده از صفحه‌های دو بعدی، در نظر گرفته نمی‌شوند. بنابراین، فضاهای سه‌بعدی فصل مشترک مطابق با شکل (۲-ب) در نظر گرفته شدند.

یک مول ماده متشکل از ذرات A و B که آسیاکاری شده است، به عنوان مجموعه‌ی مورد بررسی در نظر گرفته شد. تعداد کل ذرات هشت‌وجهی پخ‌دار در یک مول ماده، با n^{TO} نشان داده می‌شود. افزون بر این، تعداد ذرات A با n_A^{TO} و تعداد ذرات B با n_B^{TO} مشخص می‌شود. بنابراین، می‌توان نوشت:

$$n^{TO} = n_A^{TO} + n_B^{TO} \quad (9)$$

به منظور محاسبه‌ی تعداد ذرات A یا B در یک مول ماده، لازم است تا حجم اجزاء بر حجم یک بلورک تقسیم شود. حجم یک بلورک هشت‌وجهی با طول ضلع s برابر است با $V^{TO} = 8\sqrt{2}s^3$. از سوی دیگر، اندازه‌ی بلورک در اجزای A و B حین آسیاکاری یکسان نیستند. در صورت استفاده از شکل‌های منظم با اندازه‌ی متفاوت، فضاهایی خالی بین بلورک‌ها ایجاد خواهند شد و امکان محاسبه‌ی صحیح حجم فصل مشترک از بین می‌رود. بنابراین، از یک تقریب استفاده می‌شود و اندازه‌ی بلورک به صورت میانگین حجمی اندازه‌ی بلورک‌های A و B در نظر گرفته خواهد شد. در اینجا، حجم میانگین بلورک به صورت $V_A \cdot V_A^f + V_B \cdot V_B^f$ تعریف می‌شود و در ادامه، از اندازه‌ی بلورکی با این حجم استفاده خواهد شد. V_A و V_B

$$6 \times \frac{1}{2} \times s^2 \frac{2m}{\sqrt{3}} = 2\sqrt{3}s^2m$$

$$8 \times \frac{1}{2} \times \frac{3\sqrt{3}}{2} s^2m = 6\sqrt{3}s^2m$$

$$36 \times \frac{1}{3} \times \frac{0.8165}{\sqrt{3}} m^2s = 3.266\sqrt{3}m^2s$$

$$24 \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{2\sqrt{6}} m^3 = \sqrt{\frac{3}{2}} m^3$$

بنابراین، حجم فضای فصل مشترک به ازای یک بلورک هشت وجهی پخدار (V_{IS}^{TO})، برابر است با:

$$V_{IS}^{TO} = 2\sqrt{3}s^2m + 6\sqrt{3}s^2m + 3.266\sqrt{3}m^2s + \sqrt{\frac{3}{2}}m^3 \quad (12)$$

و حجم کل فضای فصل مشترک ایجاد شده در یک مول ماده (V_I^{TO})، عبارت است از:

$$V_I^{TO} = (n^{TO}) \times \left(2\sqrt{3}s^2m + 6\sqrt{3}s^2m + 3.266\sqrt{3}m^2s + \sqrt{\frac{3}{2}}m^3 \right) \quad (13)$$

پس از محاسبه‌ی حجم فصل مشترک، لازم است تا انرژی فصل مشترک در واحد حجم نیز مشخص شود تا بتوان انرژی ذخیره شده را محاسبه کرد. مقدار انرژی مرز دانه‌های مس و آهن در دمای محیط و مقدار انرژی فصل مشترک مس-آهن به ترتیب برابر با ۷۱۶، ۸۲۶ [30]، و ۱۳۷۰ mJ/m² [4]، گزارش شده است. با توجه به آن که این مقادیر به فصل مشترک‌های تعادلی و تاب‌کاری شده مربوطند، و با فرض این که ضخامت فصل مشترک متناظر با آن‌ها معادل ۰/۵ nm است، انرژی واحد حجم مرز دانه‌های مس و آهن و فصل مشترک مس-آهن به ترتیب برابر با ۱/۴۳×۱۰^۹، ۱/۶۵×۱۰^۹ و ۲/۷۴×۱۰^۹ J/m³ محاسبه شدند.

در نهایت، با داشتن حجم فصل مشترک، انرژی واحد حجم فصل مشترک و احتمال ایجاد هر یک از

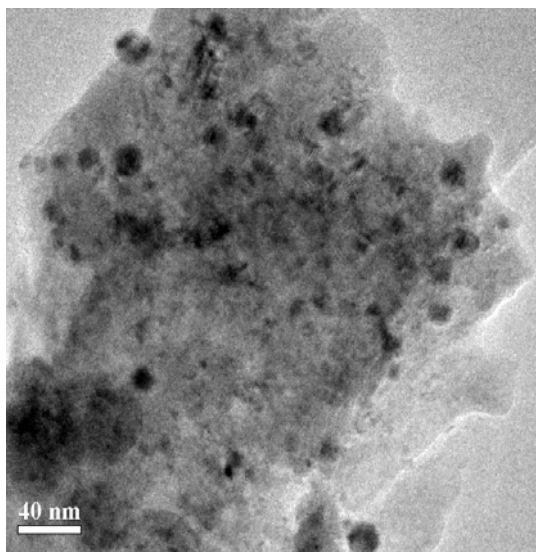
حال، دو مکان مجاور هم را در فضای سه بعدی در نظر می‌گیریم. احتمال آن که این دو مکان هم‌زمان توسط بلورک‌های A پر شده باشند، برابر با $f_A^{TO} \cdot f_A^{TO}$ می‌باشد و احتمال آن که هم‌زمان توسط دانه‌های B پر شده باشند، برابر با $f_B^{TO} \cdot f_B^{TO}$ خواهد بود. احتمال آن که یک جفت A-B ایجاد شود، برابر با $2f_A^{TO} \cdot f_B^{TO}$ است.

از سوی دیگر، هم‌چنان که در شکل (۲-ب) نشان داده شده است، چهار گونه فضای مختلف در اطراف هر یک از بلورک‌ها وجود دارند که بین بلورک‌های همسایه به اشتراک گذاشته شده‌اند. این فضاها عبارت‌اند از مناطقی قرار گرفته بین دو وجه مربعی (شش عدد)، بین دو وجه شش ضلعی (هشت عدد)، بین سه یال (سی و شش عدد) و بین چهار رأس (بیست و چهار عدد). تعداد بلورک‌ها در یک مول ماده، عبارت است از حجم مولی (V^m) تقسیم بر حجم یک بلورک به علاوه‌ی حجم فصل مشترک مرتبط با آن. در شکل (۲-الف)، مشاهده می‌شود که بین وجه شش ضلعی، فصل مشترکی به ضخامت m ایجاد شده است. در صورتی که بلورک‌های هشت وجهی پخدار کمی بزرگ‌تر شوند و مجدداً با یک دیگر مماس شوند، طول ضلع جدید را می‌توان برابر با $s+m/\sqrt{6}$ محاسبه کرد. بنابراین، تعداد بلورک‌ها در یک مول ماده برابر است با:

$$n^{TO} = \frac{V^m}{8\sqrt{2}(s+m/\sqrt{6})^3} \quad (11)$$

به منظور محاسبه‌ی فضای مرز دانه‌ی قرار گرفته در اطراف هر بلورک، باید تعداد هر یک از فضاها ذکر شده در حجم آن ضرب شود. افزون بر این، در کسری از هر فضای مرز دانه‌ی که متعلق به هر بلورک است نیز باید ضرب شود. ضرب این سه مقدار برای هر یک از چهار فضای موجود در فصل مشترک‌ها، به صورت زیر انجام می‌گیرد:

نتیجه داده‌اند.



شکل ۳ یک ذره‌ی آلیاژسازی شده به‌روش مکانیکی مربوط به نمونه‌ی E48، شامل نانوذرات باقی‌مانده از آهن که در زمینه پخش شده‌اند

پس از تعیین فازهای موجود و محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌های آن‌ها، دلایل احتمالی برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع بررسی خواهد شد.

تأثیر عامل انرژی فصل مشترک. با توجه به تفاوت موجود در مقادیر قابل محاسبه برای اندازه‌ی بلورک‌ها، در مورد هر نمونه از حداقل و حداکثر اندازه‌های محاسبه‌شده استفاده شد. در این شرایط، به‌ترتیب حداکثر و حداقل مقدار ممکن برای حجم فصل مشترک و انرژی ذخیره‌شده در آن قابل محاسبه بود، اما پیش از محاسبه‌ی انرژی، یک مقدار منطقی را باید برای ضخامت فصل مشترک‌های غیرتعادلی موجود در نمونه‌های آسیاکاری شده در نظر گرفت. ضخامت فصل مشترک در مس نانوساختار با استفاده از شبیه‌سازی چیدمان اتم‌ها، برابر با ۰/۸ nm محاسبه شده است [32]. از سوی دیگر، با استفاده از تحلیل طیف‌سنجی مازباور، ضخامت فصل مشترک در آلیاژ مس-کرم با شبکه‌ی BCC در حالت آلیاژسازی شده

انواع فصل مشترک‌ها، انرژی ذخیره شده را می‌توان در مجموعه‌ی دوفازی A-B را محاسبه کرد.

$$\Delta H_l^{TO} = V_l^{TO} \times \left[(f_A^{TO})^2 \cdot H_{AA} + (f_B^{TO})^2 \cdot H_{BB} + (2f_A^{TO} f_B^{TO}) \cdot H_{AB} \right] \quad (14)$$

H_{AB} و H_{BB} ، H_{AA} در رابطه‌ی (۱۴)، به‌ترتیب انرژی واحد حجم برای فصل مشترک‌های A-A، B-B و A-B می‌باشند.

نتایج و بحث

پس از تهیه‌ی نمونه‌های آلیاژسازی شده، از تحلیل نمودارهای XRD و روش‌های تحلیل مبتنی بر TEM به‌منظور بررسی تشکیل محلول جامد استفاده شد. هم‌چنان که در مقاله‌ی پیشین بررسی شد [31]، عنصر آهن به‌تدریج در مس حل می‌شود، اما پس از ۹۶ ساعت آسیاکاری هنوز تمامی آهن موجود در نمونه وارد فاز FCC نشده است. در شکل (۳)، تصویری از یک ذره در نمونه‌ی E48 مشاهده می‌شود که در آن، نانوذرات پراکنده و تقریباً هم‌محور از فاز در حال حل شدن به‌رنگ تیره‌تر مشخص می‌باشند.

به‌منظور تعیین مشخصات ریزساختاری نمونه‌ها، یک تابع سودو-ویت برای نمودارهای پراش در نظر گرفته شد. به‌این ترتیب، متغیرهایی مانند زاویه‌های پراش و عرض پیک در نصف ارتفاع با دقت کافی تعیین شدند. هم‌چنان‌که گفته شد، روش‌های گوناگونی برای تحلیل داده‌های XRD در دسترس است که استفاده از آن‌ها منجر به محاسبه‌ی اندازه‌های متفاوت بلورک‌ها می‌شود. بنابراین، اندازه‌ی بلورک فازهای FCC و BCC با استفاده از چهار روش تحلیل پراش محاسبه شد. نتایج مربوطه در جدول (۱) آورده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، روش ریتولد اندازه‌ی بلورک‌های کوچک‌تر و روش‌های کیچسر و ویلیامسون-هال اندازه‌ی بلورک‌های بزرگ‌تری را

کسر انرژی شیمیایی از فصل مشترک بلورک‌های غیرهم‌جنس شود، تشکیل محلول جامد منجر به کاهش انرژی ذخیره‌شده خواهد شد. به‌منظور محاسبه‌ی این کاهش، مقدار جدید انرژی فصل مشترک را می‌توان با کاهش سهم شیمیایی از مقدار پیشین (1370 mJ/m^2) محاسبه کرد. این مقدار برابر با 990 mJ/m^2 به‌دست آمد. در مرحله‌ی بعدی، H_{AB} در رابطه‌ی (۱۴) مجدداً محاسبه شد و با استفاده از آن، انرژی فصل مشترک ذخیره‌شده در ماده پس از تشکیل محلول جامد محاسبه‌ی شد. با کم کردن مقدار این انرژی ذخیره‌شده‌ی جدید از مقدار پیشین، حداقل و حداکثر مقادیر انرژی آزادشده در اثر تشکیل محلول جامد قابل محاسبه خواهد بود. مقادیر این انرژی آزاد شده، در جدول (۳) آمده است.

با مقایسه‌ی نتایج در جدول (۳) و شکل (۱)، مشاهده می‌شود که انرژی آزاد شده در اثر تشکیل محلول جامد به‌اندازه‌ی یک مرتبه‌ی اعشار کم‌تر از انرژی تشکیل محلول جامد است. با فرض مقادیر بیش‌تر برای ضخامت فصل مشترک نیز این انرژی به‌مقدار کافی افزایش نمی‌یابد. بنابراین، انرژی ذخیره شده در فصل مشترک‌های ماده‌ی نانوساختار نمی‌تواند به‌عنوان دلیل تشکیل محلول جامد در نظر گرفته شود.

به‌روش مکانیکی، برابر با $1/2 \text{ nm}$ گزارش شده است [33]. افزون بر این، ضخامت فصل مشترک پس از آلیاژسازی مکانیکی در نمونه‌های Mo-Fe، Cr-Fe و Fe-Ti(BCC) برابر با $1/2 \text{ nm}$ و در آلیاژهای Ni-Fe و Fe-Mn(FCC) برابر با $0/5 \text{ nm}$ گزارش شده است [34]. در این پژوهش، مقدار $0/8 \text{ nm}$ به‌عنوان میانگینی برای ضخامت فصل مشترک‌های موجود در نظر گرفته شد. مقادیر محاسبه‌شده‌ی انرژی ذخیره‌شده، در جدول (۳) آورده شده‌اند.

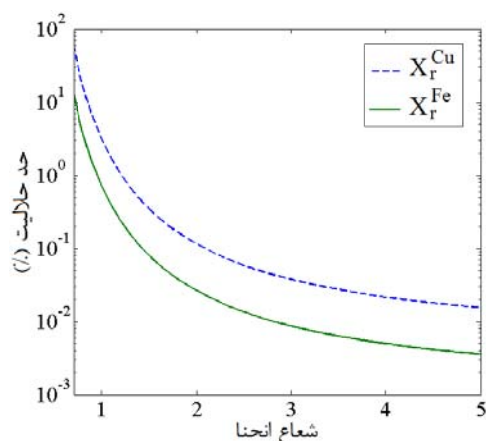
توجه به این نکته لازم است که اگر چه ایجاد یک مخلوط نانوساختار منجر به افزایش سطوح فصل مشترک می‌شود، اما محلول جامد حاصل نیز نانوساختار خواهد بود. بنابراین، تشکیل محلول جامد منجر به کاهش فصل مشترک نمی‌شود و انرژی ذخیره شده در فصل مشترک به خودی خود نمی‌تواند به‌عنوان نیروی محرکه برای تشکیل محلول جامد در نظر گرفته شود. از سوی دیگر، انرژی مرزهای بلورک از دو بخش ساختاری و شیمیایی تشکیل شده است. در مرزهای مس-مس و آهن-آهن، تنها جزء ساختاری موجود ناشی از به‌هم ریختگی اتم‌ها است، اما در مرزهای مس-آهن، سهم شیمیایی نیز موجود است که مقدار آن برابر با 380 mJ/m^2 محاسبه شده است [4]. در صورتی که تشکیل محلول جامد منجر به حذف

جدول ۳ حداقل و حداکثر انرژی ذخیره‌شده‌ی فصل مشترک به‌همراه انرژی آزاد شده پس از کسر سهم شیمیایی انرژی مرزدانه (ژول بر مول)

کد نمونه	E6	E12	E24	E48	E96
حداقل ذخیره‌ی انرژی	۲۵۵۰	۳۴۴۷	۳۸۵۶	۳۵۰۷	۳۰۲۲
حداکثر ذخیره‌ی انرژی	۴۱۷۵	۵۰۸۲	۵۴۳۶	۵۱۹۵	۴۸۷۳
حداقل انرژی آزاد شده	۴۴۶	۵۹۶	۶۰۲	۴۳۵	۳۴۹
حداکثر انرژی آزاد شده	۷۳۰	۸۷۸	۸۴۹	۶۴۴	۵۴۹

آهن در این دما، برابر با 4×10^{-3} درصد اتمی محاسبه شد. در مرحله‌ی بعدی، حد حلالیت غیرتعادلی این دو فلز با در نظر گرفتن عامل انحنا محاسبه شد. تغییرات حد حلالیت بر حسب شعاع انحنا، در شکل (۴) رسم شده است.

همان‌گونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، برای آن‌که حد حلالیت تا مقداری که در عمل رخ می‌دهد افزایش یابد، لازم است تا شعاع انحنا کم‌تر از یک نانومتر باشد. این شعاع انحنا، به‌اندازه‌ی سه فاصله‌ی اتمی یا کم‌تر است. بنابراین، هر چند که عامل انحنا همواره وجود دارد، اما در نقاط محدودی از ساختار امکان تأثیرگذاری کافی را خواهد داشت. از سوی دیگر، حد حلالیت غیرتعادلی محاسبه شده برای مس در آهن بیش از حد حلالیت غیرتعادلی آهن در مس است، در حالی‌که در عمل چنین حالتی مشاهده نمی‌شود. بنابراین، تأثیرگذاری این عامل خصوصاً در مقادیر پایین‌تری از حد حلالیت، به‌صورت کامل متفی نیست، اما به‌دلیل دشواری تشکیل نقاطی با انحنا کافی، نمی‌توان آن را به‌عنوان عامل اصلی افزایش حد حلالیت در نظر گرفت.



شکل ۴ تغییرات حد حلالیت مس در آهن (X_r^{Cu}) و آهن در مس (X_r^{Fe}) با تغییر شعاع انحنا

تأثیر تشکیل فاز بی‌شکل در فصل مشترک. در این حالت، ابتدا فرض شده است که لایه‌ای از فاز بی‌شکل در فصل مشترک بین بلورک‌ها تشکیل می‌شود.

تأثیر عامل انحنا فصل مشترک. بلورک‌های ایجاد شده در آلیاژسازی مکانیکی دارای شکل‌های غیرمنظم هستند و می‌توانند دارای گوشه‌های تیز با شعاع انحنا بسیار کوچک باشند. وجود انحنا، موجب افزایش کشش سطحی می‌شود که خود باعث افزایش انرژی اتم‌ها در این نقاط می‌شود. در یک ذره‌ی کروی β غنی از B به‌شعاع r که در زمینه‌ی α غنی از A قرار گرفته است، مقدار انرژی افزوده شده در نتیجه‌ی انحنا عبارتست از [35]:

$$\Delta G_r = \frac{2\gamma V_B^m}{r} = RT \ln \left(\frac{a_B^a(r)}{a_B^a(\infty)} \right) \quad (15)$$

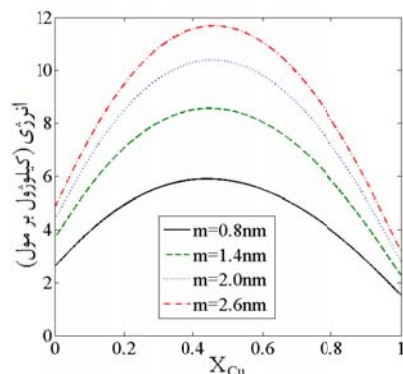
که در آن، γ انرژی فصل مشترک A-B و r شعاع انحنا است. $a_B^a(r)$ اکتیویته‌ی عنصر B در فاز آلفا در مجاورت با یک ذره‌ی B به‌شعاع r و $a_B^a(\infty)$ اکتیویته‌ی تعادلی B می‌باشد (مربوط به شعاع بی‌نهایت). تغییر اکتیویته منجر به تغییر حد حلالیت می‌شود:

$$\ln \frac{X_B^a(r)}{X_B^a(\infty)} = \frac{2\gamma V_B^m}{RT r} \quad (16)$$

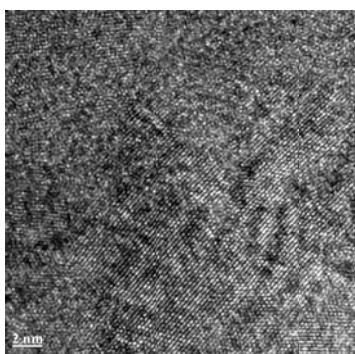
رابطه‌ی (۱۶)، به رابطه‌ی گیبس-تامسون موسوم است و در آن، $X_B^a(r)$ حد حلالیت B در آلفا در مجاورت با ذره‌ای به‌شعاع r از عنصر B و $X_B^a(\infty)$ حد حلالیت تعادلی B است. این نظریه در مورد تشکیل ذرات فاز دوم (β غنی از B) در فاز زمینه (α غنی از A) به‌کار رفته است. مشابه با چنین انحلالی را می‌توان در مورد نانوبلورک‌های تشکیل شده در آلیاژسازی مکانیکی نیز در نظر گرفت.

حد حلالیت تعادلی مس و آهن در یک‌دیگر در دماهای نزدیک به دمای محیط در منابع در دسترس نیست و عمدتاً نزدیک به صفر فرض شده است. بنابراین، برای به‌دست آوردن تخمینی از حد حلالیت این دو عنصر، کلّیه‌ی اطلاعات در دسترس از حد حلالیت مس در آهن [36-40]، و آهن در مس [36,37,41]، تا دمای محیط برون‌یابی شد. به‌این ترتیب، حد حلالیت تعادلی آهن در مس در دمای K ۳۵۰ برابر با $9/5 \times 10^{-4}$ و حد حلالیت تعادلی مس در

جلوگیری شده است. این نقطه نظر با بحث تشکیل محلول جامد از فاز بیشکل مطابقت دارد.



شکل ۵ تغییرات انرژی ذخیره شده در فصل مشترک بی شکل بر حسب تغییر ضخامت این ناحیه



شکل ۶ در هم ریختگی خطوط شبکه و تشکیل فاز بی شکل در نمونه‌ی E48 (ناحیه‌ی سمت چپ و بالای تصویر)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، عوامل ترمودینامیکی احتمالی برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع در دستگاه آلیاژی مس- آهن بررسی شدند. از آنجا که در این دستگاه آلیاژی، عوامل خاصی مانند ترکیبات بین‌فلزی تأثیرگذار نمی‌باشند، عوامل کلّی موثر در انحلال با یکدیگر مقایسه شدند. برای این منظور، یک مدل هندسی- آماری ارائه شد. نشان داده شد که انرژی مرز دانه‌های ایجاد شده در ماده‌ی نانو ساختار نمی‌تواند به‌عنوان نیروی محرکه‌ی انحلال عمل کند. با وجود آن‌که انحنا فصل مشترک می‌تواند موجب ایجاد محلول جامد فوق اشباع شود، اما رسیدن حد حلالیت

بنابراین، به‌جای انرژی‌های فصل مشترک قبلی، از انرژی آزاد تشکیل فاز بی شکل به‌عنوان انرژی فصل مشترک استفاده شد. به این ترتیب، انرژی ذخیره شده در فصل مشترک‌های بی شکل یک مول پودر مس- آهن محاسبه شد و نتایج در شکل (۵) نشان داده شده است. از اندازه‌ی بلورک‌های فرضی هفت و پنج نانومتر به ترتیب برای فازهای FCC و BCC استفاده شد.

با رسیدن ضخامت میانگین فصل مشترک به مقدار نسبتاً زیاد ۲/۶ nm، انرژی ذخیره شده به بیش از انرژی تشکیل محلول جامد می‌رسد، اما در این حالت حدود ۷۰ درصد از ماده در فصل مشترک قرار می‌گیرد که عملاً به معنی بی شکل شدن پودر می‌باشد. بنابراین، هر چند که تشکیل فاز بی شکل امکان ایجاد نیروی محرکه‌ی انحلال را فراهم می‌کند، امکان ایجاد این فاز به مقدار مورد نظر در تمامی فصل مشترک‌ها وجود ندارد. از سوی دیگر، در برخی از بررسی‌های XRD و TEM، به تشکیل مقادیر اندکی از فاز بی شکل اشاره شده است [42-44]. در تصویرهای HRTEM در گزارش‌های منتظر شده نیز می‌توان تشکیل مناطق بی شکل چند نانومتری را مشاهده کرد. یک نمونه از این مناطق، در شکل (۶) نشان داده شده است. با توجه به آن‌که انرژی آزاد فاز بی شکل بیش از انرژی آزاد محلول جامد است، در هر منطقه‌ی موضعی بی شکل، مقدار انرژی بیش از انرژی تشکیل همان مقدار محلول جامد نهفته است و تبدیل این مناطق به محلول جامد از نظر ترمودینامیکی قابل توجیه است. بنابراین، تشکیل محلول جامد با مقادیر بالای حلالیت را می‌توان ناشی از تبدیل مناطق بی شکل موضعی به محلول جامد دانست.

از سوی دیگر، اگر چه که تشکیل فاز بی شکل در این دستگاه آلیاژی قابل مشاهده است، ولی افزایش زمان آسیاکاری منجر به ایجاد مقدار قابل توجهی از آن نمی‌شود. این موضوع می‌تواند نشان‌گر آن باشد که مناطق بی شکل تشکیل شده به فاز پایدارتری تبدیل شده‌اند و به این ترتیب، از انباشت و افزایش فاز بی شکل

عبوری با بزرگ‌نمایی بالا مشاهده شد. از آنجا که تشکیل فاز بی‌شکل به محلول جامد بلورین، از نظر ترمودینامیکی قابل توجیه است، پیشرفت فرایند انحلال تا مقادیر بالای حد حلالیت می‌تواند به‌صورت موضعی و با تشکیل و تبدیل مداوم مناطق بی‌شکل انجام شود.

به مقادیر مشاهده شده در عمل دشوار است. بنابراین، این عامل در مراحل ابتدایی تشکیل محلول جامد مؤثر است، اما نمی‌تواند به‌عنوان دلیل اصلی در افزایش قابل توجه حد حلالیت در این دستگاه در نظر گرفته شود. از سوی دیگر، تشکیل مناطق بی‌شکل در حد چند نانومتری، در بررسی‌های میکروسکپ الکترونی

مراجع

1. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", Marcel Dekker, New York, (2004).
2. Schwarz, R.B., Petrich, R.R. and Saw, C.K., "The synthesis of amorphous NiTi alloy powders by mechanical alloying", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 76, pp. 281-302, (1985).
3. Suryanarayana, C. and Froes, F.H., "Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying", *Journal of Materials Research*, Vol 5, pp. 1880-1886, (1990).
4. Yavari, A.R., Desré, P.J. and Benameur, T., "Mechanically driven alloying of immiscible elements", *Physical Review Letters*, Vol 68, pp. 2235-2238, (1992).
5. Dorofeev, G.A. and Elsukov, E.P., "Thermodynamic modeling of mechanical alloying in the Fe-Sn system", *Inorganic Materials*, Vol 36, pp. 1228-1234, (2000).
6. Dorofeev, G.A., Yelsukov, E. P., Ulyanov, A. L. and Konygin, G. N., "Thermodynamic simulation of mechanically alloyed solid solution formation in Fe-Sn system", *Proceedings of the Materials Science Forum*, Vol 343, pp. 585-590, Trans Tech Publ, (2000).
7. Kaloshkin, S., "Thermodynamic description of the phase transformation mechanism during mechanical alloying process", *Proceedings of the Materials Science Forum*, Vol 343, pp. 591-596, Trans Tech Publ, (2000).
8. Aguilar, C., Martínez, V., Navea, L., Pavez, O. and Santander, M., "Thermodynamic analysis of the change of solid solubility in a binary system processed by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 471, pp. 336-340, (2009).
9. Aguilar, C., Martínez, V. P., Palacios, J. M., Ordoñez, S., Pavez, O., "A thermodynamic approach to energy storage on mechanical alloying of the Cu-Cr system". *Scripta Materialia*, Vol 57, pp. 213-216, (2007).
10. Sheibani, S., Heshmati-Manesh, S. and Ataie, A., "Structural investigation on nano-crystalline Cu-Cr supersaturated solid solution prepared by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 495 pp. 59-62, (2010).
11. Mula, S., Bahmanpour, H., Mal, S., Kang, P. C., Atwater, M., Jian, W., Scattergood, R. O. and Koch, C. C., "Thermodynamic feasibility of solid solubility extension of Nb in Cu and their thermal stability", *Materials Science and Engineering A*, Vol 539, pp. 330-336 (2012).
12. Xi, S., Zuo, K., Li, X., Ran, G. and Zhou, J., "Study on the solid solubility extension of Mo in Cu by

- mechanical alloying Cu with amorphous Cr(Mo)". *Acta Materialia*, Vol 56, pp. 6050-6060, (2008).
13. Sheibani, S., Heshmati-Manesh, S. and Ataie, A., "Influence of Al₂O₃ nanoparticles on solubility extension of Cr in Cu by mechanical alloying", *Acta Materialia*, Vol 58, pp. 6828–6834, (2010).
 14. Shi, K., Shen, T., Xue, L., Chen, C. and Yan, Y., "Thermodynamic analysis of the extension of solid solubility of the Cu-Cr system processed by mechanical alloying", *Advanced Materials Research*, Vol 311-313, pp. 392-39, (2011).
 15. Huang, J.Y., He, A. Q., Wu, Y. K., Ye, H. Q. and Li, D. X., "Structure evolution in the Cu-Fe system during mechanical alloying", *Journal of Materials Science*, Vol 31, pp. 4165-4169, (1996).
 16. Yang, Y., Ma, X. and Dong, Y., "Extension of Solid Solubility by Mechanical Alloying in Fe-Cu System", *Acta Metallurgica Sinica-Chinese Edition*, Vol 28, pp. 403-403 (1992).
 17. Huang, X. and Mashimo, T., "Metastable BCC and FCC alloy bulk bodies in Fe-Cu system prepared by mechanical alloying and shock compression", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 288, pp. 299-305, (1999).
 18. Caglioti, G., Paoletti, A. and Ricci, F.P., "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction", *Nuclear Instruments*, Vol 3, pp. 223-228 (1958).
 19. Halder, N.C. and Wagner, C.N.J., "Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements", *Acta Crystallographica*, Vol 20, pp. 312-313, (1966).
 20. Langford, J.I. and Wilson, A.J.C., "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size", *J. Appl. Cryst.*, Vol 11, p p. 102-113, (1978).
 21. Williamson, G.K. and Hall, W.H., "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol 1, pp. 22-31, (1953).
 22. Rietveld, H.M., "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", *Acta Crystallographica*, Vol 22. pp. 151-152, (1967).
 23. de Keijser, T., Mittemeijer, E.J. and Rozendaal, H.C.F., "The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures", *Journal of Applied Crystallography*, Vol 16, p. 309-316, (1983).
 24. Gaskell, D.R., "Introduction to the Thermodynamics of Materials", Taylor & Francis Group, (2003).
 25. Loeff, P.I., Weeber, A.W. and Miedema, A.R., "Diagrams of formation enthalpies of amorphous alloys in comparison with the crystalline solid solution", *Journal of the Less Common Metals*, Vol 140, pp. 299-305, (1988).
 26. Miedema, A., De Chatel, P. and De Boer, F., "Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model", *Physica B+C*, Vol 100, pp. 1-28, (1980).
 27. Bakker, H., Zhou, G. and Yang, H., "Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys", *Progr. Mater. Science*, Vol 39, pp. 159-241 (1995).
 28. Turchanin, M.A., Agraval, P.G. and Nikolaenko, I.V., "Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system", *Journal of Phase Equilibria*, Vol 24, pp. 307-319, (2003).
-

29. Mohamed, F.A., "A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling.", *Acta Materialia*, Vol 51, pp. 4107-4119 (2003).
30. Zhao, Y.H., "Thermodynamic model for solid-state amorphization of pure elements by mechanical-milling", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 352, pp. 5578-5585, (2006).
31. Mojtahedi, M., Goodarzi, M., Aboutalebi, M. R., Ghaffari, M. and Soleimani, V., "Investigation on the formation of Cu-Fe nano crystalline super-saturated solid solution developed by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 550, pp. 380-388 (2013).
32. Li, M. and Xu, T., "Topological and atomic scale characterization of grain boundary networks in polycrystalline and nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, Vol 56, pp. 864-899 (2011).
33. Kuwano, H., Ouyang, H. and Fultz, B., "A Mössbauer spectrometry study of nanophase Cr-Fe synthesized by mechanical alloying: A measurement of grain boundary width", *Nanostructured Materials*, Vol 1, pp. 143-148, (1992).
34. Fultz, B. and Frase, H.N., "Grain boundaries of nanocrystalline materials - Their widths, compositions, and internal structures", *Hyperfine Interactions*, Vol 130, pp. 81-108 (2000).
35. Cahn, R.W. and Haasen, P., "Physical metallurgy" 4th ed. Vol. 1, North-Holland, (1996).
36. Chen, Q. and Jin, Z., "The Fe-Cu system: A thermodynamic evaluation", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 26, pp. 417-426, (1995).
37. Turchanin, M., "Thermodynamics of Liquid Alloys, and Stable and Metastable Phase Equilibria in the Copper-Iron System", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol 40, pp. 337-353, (2001).
38. Kaufman, L., "Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-III", *Calphad*, Vol 2, pp. 117-146, (1978).
39. Salje, G. and Feller-Kniepmeier, M., "The diffusion and solubility of copper in iron", *Journal of Applied Physics*, Vol 48, pp. 1833-1839, (1977).
40. Perez, M., Perrard, F., Massardier, V., Kleber, X., Deschamps, A., De Monestrol, H., Pareige, P and Covarel, G., "Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe", *Philosophical Magazine*, Vol 85, pp. 2197-2210, (2005).
41. Salje, G. and Feller-Kniepmeier, M., "The diffusion and solubility of iron in copper", *Journal of Applied Physics*, Vol 49, pp. 229-232 (1978).
42. Jiang, J.Z., Gente, C. and Bormann, R., "Mechanical alloying in the Fe-Cu system", *Materials Science and Engineering A*, Vol 242, pp. 268-277, (1998).
43. He, L. and Ma, E. "Processing and microhardness of bulk Cu-Fe nanocomposites", *Nanostructured Materials*, Vol 7, pp. 327-339 (1996).
44. Huang, J.Y., Yu, Y. D., Wu, Y. K., Li, D. X. and Ye, H. Q., "Microstructure and nanoscale composition analysis of the mechanical alloying of $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$ ($x = 16, 60$)", *Acta Materialia*, Vol.45, pp. 113-124, (1997).

مطالعه‌ی رفتار سایشی پوشش‌های کامپوزیتی آلومینا-تیتانیا تولید شده به روش پاشش پلاسمایی*

محمد غیرتی^(۱) محمد حسین فتحی^(۲) علیرضا احمدی^(۳)

چکیده

سایش و فرسایش، عامل انهدام بسیاری از قطعات صنعتی است. پوشش‌های سرامیکی تهیه شده به روش پاشش پلاسمایی، اغلب باعث بهبود عملکرد سایشی و فرسایشی قطعات صنعتی می‌شود. در این پژوهش، تلاش شد تا با طراحی و ایجاد پوشش ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا به روش پاشش پلاسمایی در شرایط متفاوتی از توان ورودی پلاسمای، مرفولوژی، ریزسختی و چقرمگی پوشش و رفتار فرسایشی محصول مطالعه شود. مشخصه‌یابی و ارزیابی پوشش به کمک پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. خواص کش‌سانی پوشش با ارزیابی میزان تخلخل و میزان فاز آلومینای گاما در ساختار پوشش بررسی شد. افزون بر این، آزمون سختی سنجی ویکرز برای اندازه‌گیری ریزسختی پوشش انجام شد. نتایج نشان دادند که خواص کش‌سانی بیش‌ترین تأثیر را بر عملکرد فرسایشی پوشش دارند. برای توان ورودی ۲۸ کیلووات، افزایش ریزسختی و بهبود خواص کش‌سانی پوشش به صورت همزمان ملاحظه شد.

واژه‌های کلیدی عمل‌کرد فرسایشی؛ پاشش پلاسمایی؛ آلومینا-تیتانیا؛ ریزساختار؛ خواص کش‌سانی.

The Study of Wear Behaviour of Alumina-Titania Composite Coating Produced by Plasma Spraying Technique

M. Gheirati M. H. Fathi A. R. Ahmadi

Abstract

Wear and erosion are the main reasons for destruction of many industrial components. In many cases, ceramic coatings produced by plasma spraying technique improve wear and erosion performance of industrial components. In this study, it was attempted to design and prepare an optimized composite coating of Alumina-Titania via plasma spraying technique using various parameters of plasma input power, and to study the influence of morphology, microhardness and elastic properties of prepared coatings on their erosion behaviour. Characterization of prepared coatings was performed using X-ray diffraction (XRD) technique and scanning electron microscope (SEM). The elastic properties of coatings and the porosity and gamma alumina phase in their structure were also investigated. Vickers hardness test was performed in order to measure the microhardness of coatings. The results showed that the elastic properties have the greatest influence on the erosion performance of coatings. It was also shown that the input power of 28 kW causes an increase in both the microhardness and elastic properties of coatings simultaneously.

Key Word Erosion performance; Plasma sprayed coatings; Alumina-Titania; Microstructure; Elastic properties

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۰/۱۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۴/۱۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، مربی دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان.

(۲) استاد گروه پژوهشی بیومواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۳) استادیار گروه مهندسی مکانیک، دانشکده برق و کامپیوتر، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته.

مقدمه

سایش و فرسایش، عوامل انهدام بسیاری از قطعات مهندسی می‌باشند و کنترل و کاهش آن‌ها، از چالش‌های اصلی در صنعت است [1]. روش‌های اصلاح سطح به‌خصوص پوشش‌دهی، از روش‌های کارآمد برای مقابله با آن‌ها در طول شرایط بارگذاری قطعه می‌باشند.

پوشش‌های سرامیکی تولید شده به‌روش پاشش حرارتی به‌طور گسترده‌ای در گستره‌ی وسیعی از برنامه‌های کاربردی، برای ایجاد مقاومت به سایش، فرسایش، حفاظت در برابر خوردگی و عایق حرارتی، استفاده می‌شوند [2]. در میان روش‌های پاشش حرارتی، پاشش پلاسمایی اتمسفری فرایندی تجاری از قابلیت پوشش‌دهی طیف وسیعی از مواد صنعتی برخوردار است [2,3]. در این روش، از انرژی حرارتی یک قوس الکتریکی و ایجاد یک جت پلاسما برای ذوب و پرتاب ذرات مذاب با سرعت بالا بر روی زیرلایه استفاده می‌شود. دمای گاز پلاسما در این مرحله بسیار بالا می‌رود و حتی می‌تواند به حدود ۳۰۰۰۰ درجه کلوین نیز برسد [4,5].

پوشش‌های پایه آلومینا به‌روش پاشش پلاسمایی تولید می‌شوند [6,7]. شکنندگی این پوشش‌ها و حضور نقص‌های ساختاری از جمله ریزترک‌ها، ذرات جامد و نیمه جامد، چسبندگی ضعیف بین لایه‌های پوشش و حفره‌های تشکیل شده در مرز ذرات تخت شده، خواص پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهند [8-10]. عمل‌کرد سایشی و فرسایشی پوشش، متأثر از مرفولوژی پوشش و شرایط و ویژگی‌های ذرات ساینده است [1].

افزودن تیتانیا به پوشش آلومینا، باعث بهبود چقرمگی پوشش و چسبندگی بهتر لایه‌های پوشش می‌شود. اکسید تیتانیوم با دمای ذوب پایین‌تر نسبت به آلومینا، باعث کاهش دمای ذوب پودر ماده‌ی مرکب می‌شود [7,11,12]. نتایج چنگ و همکاران مشخص

کرده است که چقرمگی پوشش تأثیر زیادی بر ساختار لایه‌ای و خواص فرسایشی پوشش دارد. نتایج عددی و تجربی آن‌ها نشان می‌دهد که با کنترل چقرمگی پوشش، رفتار فرسایشی پوشش را می‌توان کنترل کرد [1]. افزون بر این، پژوهش‌های قبلی نشان می‌دهند که انتخاب درست و مناسب متغیرهای پوشش‌دهی همراه با کنترل ریزساختار نهایی پوشش و دمای شعله‌ی پلاسما، خواص پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهند [13-15]. برای رسیدن به یک ریزساختار مناسب، متغیرهای قابل کنترل زیادی وجود دارند [16]. این متغیرها شامل توان ورودی پلاسما، نوع گاز پلاسما و گاز کمکی پلاسما، فاصله‌ی پوشش‌دهی، گاز حامل پودر، نرخ تغذیه‌ی پودر و زاویه‌ی برخورد ذرات می‌باشند [11]. ایجاد تغییرات اندک در متغیرهای قابل کنترل و غیرقابل کنترل، تأثیرات زیادی می‌تواند بر ریزساختار و در نتیجه، عمل‌کرد سطحی، سایشی و فرسایشی پوشش داشته باشد [16]. با توجه به ضریب انتقال حرارت پایین مواد سرامیکی، ارزیابی توان ورودی پلاسما و نرخ ورودی گاز پلاسما از مؤثرترین متغیرهای کنترل‌کننده‌ی شرایط نهایی ذرات و مرفولوژی پوشش و در نتیجه، عمل‌کرد فرسایشی پوشش می‌باشند [11].

در پژوهش حاضر، به‌منظور ارزیابی عمل‌کرد فرسایشی پوشش‌های پاشش پلاسما، پوشش ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا تحت شرایط متفاوتی از توان ورودی پلاسما تهیه شد. توان ورودی پلاسما و زمان ماندگاری ذرات در شعله‌ی پلاسما، از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر ذوب و سرعت دادن به ذرات قبل از برخورد به سطح زیرلایه می‌باشند [17]. افزون بر این، تأثیر حضور فازهای آلفا و گامای آلومینا، ریزسختی و مرفولوژی پوشش، به‌عنوان متغیرهای مؤثر بر چقرمگی پوشش، ارزیابی شدند. برای بهبود رفتار کش‌سانی پوشش و دستیابی به توزیع مناسب ذرات تیتانیا در ساختار پوشش، از ذرات نانومتری تیتانیا استفاده شد.

$k\alpha$ مس با طول موج $1/0.406$ آنکستروم استفاده شد. به منظور ارزیابی مرفولوژی پوشش، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\\TESCAN-LMU مجهز به طیف سنج انرژی پرتوی ایکس (EDS) ساخت کشور جمهوری چک استفاده شد. نمونه‌ها قبل از قرارگیری در دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی، توسط لایه‌ای از طلا پوشش داده شد. دلیل این کار، رسانایی کم پوشش آلومینا-تیتانیا بود. در ادامه‌ی کار، تصویرهایی با بزرگ‌نمایی مناسب برای ارزیابی و مطالعه مرفولوژی سطح تهیه شد.

جدول ۱ متغیرهای اجرایی پاشش پلاسمایی برای تولید پوشش‌های ماده‌ی مرکب کامپوزیتی آلومینا-تیتانیا

متغیر	مقدار
توان ورودی پلاسما (kW)	۲۴، ۲۸، ۳۲
فاصله (mm)	۱۱۵
نرخ تغذیه ($\frac{gr}{min}$)	۲۰
زاویه‌ی پاشش (deg)	۹۰
سرعت حرکت تفنگ پاشش ($\frac{mm}{s}$)	۲۵
سرعت خروج گاز حامل ($\frac{m}{s}$)	۳۰

میزان فاز آلومینای آلفا و گامای موجود در ساختار پوشش، به‌طور نسبی و با استفاده از طول پیک‌های اصلی این فازها در الگوی پراش پرتوی ایکس آن‌ها و به‌کمک رابطه‌ی (۱) محاسبه شد [18]. تعیین فازهای آلومینای آلفا و گاما، با کارت مرجع نرم‌افزار X pert انجام گرفت (کارت مرجع شماره‌ی ۱۲۴۲-۴۶ برای آلومینای آلفا و کارت مرجع شماره‌ی ۰۴۲۵-۱۰ برای آلومینای گاما).

$$DOC(\%) = \frac{I_i}{(I_i + I_j)} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه‌ی (۱)، I_i طول پیک اصلی فاز آلومینای آلفا در الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش و I_j طول پیک اصلی فاز آلومینای گاما در الگوی پراش پرتوی

حضور ذرات تیتانیا در پودر ماده‌ی مرکب باعث رسیدن به خواص چسبندگی بهتر پوشش می‌شود [12]. چگونگی توزیع تیتانیا و تأثیر آن بر رفتار فرسایشی پوشش‌های تهیه شده نیز ارزیابی شد.

مواد و روش انجام تحقیق

نمونه‌هایی از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به‌شکل استوانه به قطر ۲۵ میلی‌متر به‌عنوان زیرلایه برای تهیه‌ی پوشش ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا استفاده شد. نمونه‌های تهیه شده پس از آماده‌سازی سطح، با ذرات آلومینا Al_2O_3 با مش ۳۶ ذره‌پاشی شدند تا زبری معادل ۳/۵۱ میکرومتر ایجاد شود. سپس نمونه‌ها برای چربی زدایی با استون شسته شدند و پس از آن، با آب مقطر تمیز و خشک شدند.

پوشش آلومینا-تیتانیا با ۳ درصد وزنی تیتانیا، به‌عنوان پوشش ماده‌ی مرکب برای پوشش‌دهی به‌روش پاشش پلاسمایی اتمسفری بر روی زیرلایه‌ای از فولاد مورد نظر انتخاب شد. ذرات آلومینا (۱-۲۸-۱۳۴۴)، شرکت شارلو با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به‌شکل کروی و با اندازه‌ی دانه‌ی ۵۰ میکرون و ذرات تیتانیا (۹-۴۹-۱۲۱۸۸، شرکت زیگماآلد ریچ) با اندازه‌ی دانه‌ی ۱۰۰ نانومتر استفاده شد. ضخامت تقریبی پوشش ۱۵۰ میکرون انتخاب و پوشش در پنج مرحله‌ی متوالی اعمال شد.

پوشش‌دهی با استفاده از تفنگ پاشش مدل Metallization PS50M (شرکت پودر افشان، شهرک علمی تحقیقاتی، اصفهان، ایران) انجام شد. به‌علت قدرت یونش بالا و قیمت پایین‌تر، از گاز آرگون به‌عنوان گاز پلاسما استفاده شد. برای افزایش رسانایی گرمایی پلاسما و افزایش آنتالپی فرایند، گاز نیتروژن هم به‌عنوان گاز کمکی به محیط افزوده شد [11]. متغیرهای اجرایی پاشش پلاسمایی برای تولید پوشش ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا، در جدول (۱) آمده است. از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) برای شناسایی ساختار فازی پوشش‌ها استفاده شد. از پرتوی

ایکس پوشش می‌باشند.

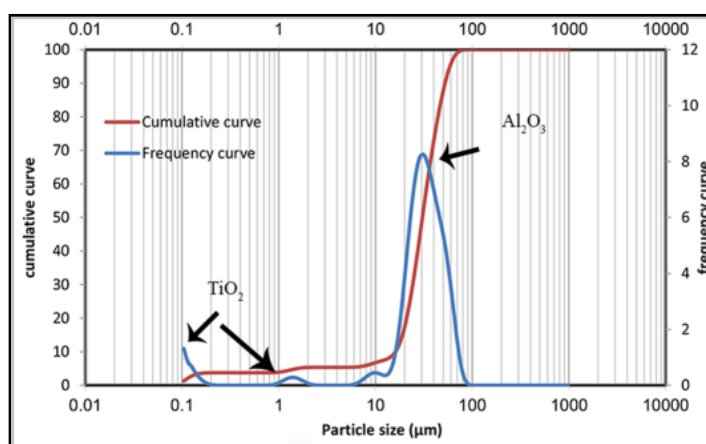
از آزمون ریزسختی سنج ویکرز برای اندازه‌گیری سختی پوشش استفاده شد. این آزمون با دستگاه سختی‌سنج استروارس مدل دورامین ۲۰ ساخت کشور آلمان و با اعمال نیروی ۱/۹۶۱ نیوتن به مدت ۱۵ ثانیه، انجام شد. اندازه‌گیری‌ها در ۵ نوبت متوالی تکرار و مقدار میانگین گزارش شد. برای اندازه‌گیری اندازه‌ی دانه‌های پودر ماده‌ی مرکب، از دستگاه تعیین اندازه‌ی دانه‌ی لیزری مدل آنالی‌سیت ۲۲ ساخت شرکت فریش استفاده شد.

به منظور ارزیابی رفتار فرسایشی پوشش، از یک محفظه‌ی بسته که درون آن با دوغابی از ذرات آلومینا با اندازه‌ی متوسط دانه‌ی ۶۰ میکرون و درصد وزنی ۱۵ درصد آلومینا پر شده بود، استفاده شد. نمونه‌های پوشش داده شده توسط یک محفظه‌ی نگه‌دارنده درون محلول ثابت نگه داشته شد و سطح پوشش در تماس با دوغاب قرار گرفت. سرعت چرخش دستگاه ۷۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. کاهش وزن نمونه‌ها با دستگاه مخصوص اندازه‌گیری وزن و با دقت ۰/۰۱ میلی‌گرم اندازه‌گیری شد. قبل و بعد از اندازه‌گیری، نمونه‌ها با استون تمیز شد و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. برای ثابت ماندن غلظت دوغاب، محلول داخل دستگاه بعد از هر دو ساعت تعویض و محلول تازه جای‌گزین آن شد. نتایج به صورت نمودار کاهش وزن بر حسب مدت زمان سپری شده برای هر یک از نمونه‌ها رسم شد.

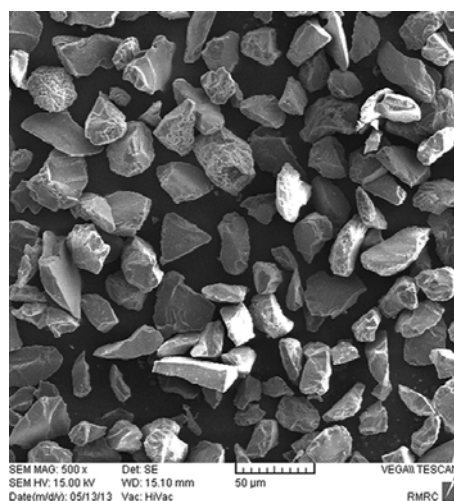
نتایج و بحث

شکل (۱)، توزیع ذرات پودر ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا تهیه شده به روش دانه‌بندی لیزری را نشان می‌دهد. پیک‌های مربوط به حضور ذرات آلومینا و تیتانیا، در شکل مشخص شده‌اند. اندازه‌ی ذرات آلومینا با استانداردهای پاشش پلاسمایی که برای سرامیک‌ها بین ۶۰ تا ۷۰ میکرون را توصیه می‌کند،

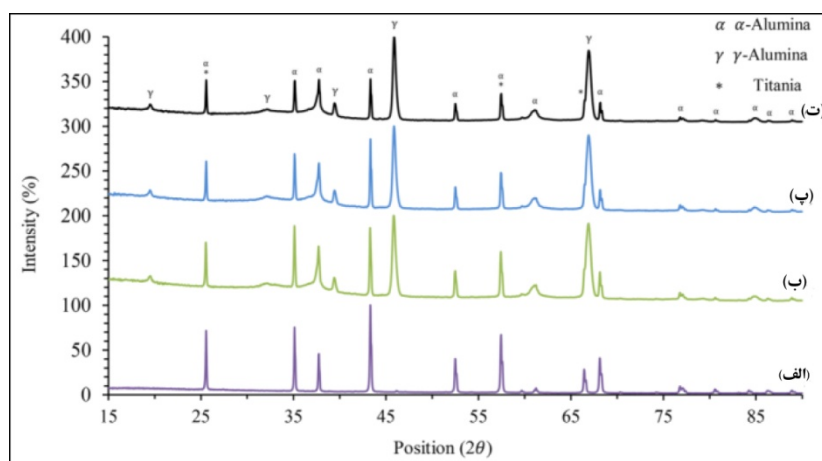
تطابق خوبی دارد [19,20]. در شکل (۲)، تصویری از پودر ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا مورد استفاده در دستگاه پاشش پلاسمایی را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پوشش‌های ماده‌ی مرکب تهیه شده با توان‌های ورودی مختلف، در شکل (۳) مشخص شده‌اند. افزون بر این، میزان فازهای آلومینای آلفا و گامای موجود در ساختار پوشش‌های ماده‌ی مرکب، در شکل (۴) نشان داده شده است. نتایج الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پودر ماده‌ی مرکب، نشان می‌دهند که پودر ماده‌ی مرکب اولیه به صورت ۱۰۰ درصد فاز آلومینای آلفا بوده است. با توجه به پایداری شیمیایی زیاد ذرات آلومینا، تنها تغییر ساختاری برای توان‌های ورودی متفاوت پاشش، تبدیل فاز آلومینای آلفا به گاما است. تغییر در دمای شعله‌ی پلاσμα، میزان فاز آلفا و گامای موجود در ساختار پوشش را تغییر داده است. این تغییرات ساختاری می‌تواند بر خواص پوشش مؤثر باشد. برای توان‌های ورودی ۲۴ و ۲۸ کیلووات، شرایط از نظر حضور فازهای آلفا و گاما تقریباً یکسان بوده است. با ادامه‌ی افزایش توان ورودی و برای شرایطی با توان ۳۲ کیلووات، افزایش چشم‌گیری در فاز گاما مشاهده می‌شود. افزایش فاز گاما در این حالت، با سرعت زیاد سرد شدن ذرات و همچنین، از دست دادن مقدار زیادی از گرمای پوشش مرتبط است [21]. افزایش فاز گاما باعث بهبود چقرمگی پوشش می‌شود [22]. بهبود چقرمگی پوشش، تأثیر مستقیمی بر رفتار فرسایشی پوشش دارد. با توجه به ساختار فشرده‌ی فاز آلفا، سختی این فاز بیش‌تر از فاز گاما می‌باشد و کاهش فاز آلفا و افزایش فاز گاما می‌تواند باعث کاهش ریزسختی پوشش شود. برای توان ورودی ۲۸ کیلووات، میزان فاز گاما و آلفا در ساختار پوشش به شکلی است که افزون بر چقرمگی مناسب، توانایی ایجاد ریزسختی مناسب را نیز دارا می‌باشد.



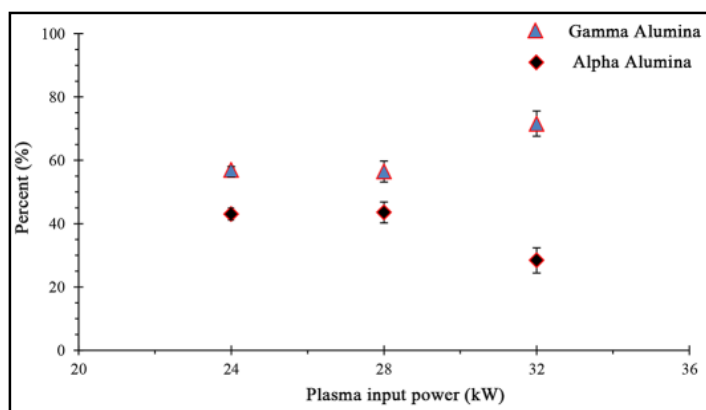
شکل ۱ اندازه‌ی ذرات پودر ماده‌ی مرکب آلومینا- تیتانیای مصرفی در دستگاه پاشش پلاسمایی به منظور تهیه‌ی پوشش‌های ماده‌ی مرکب



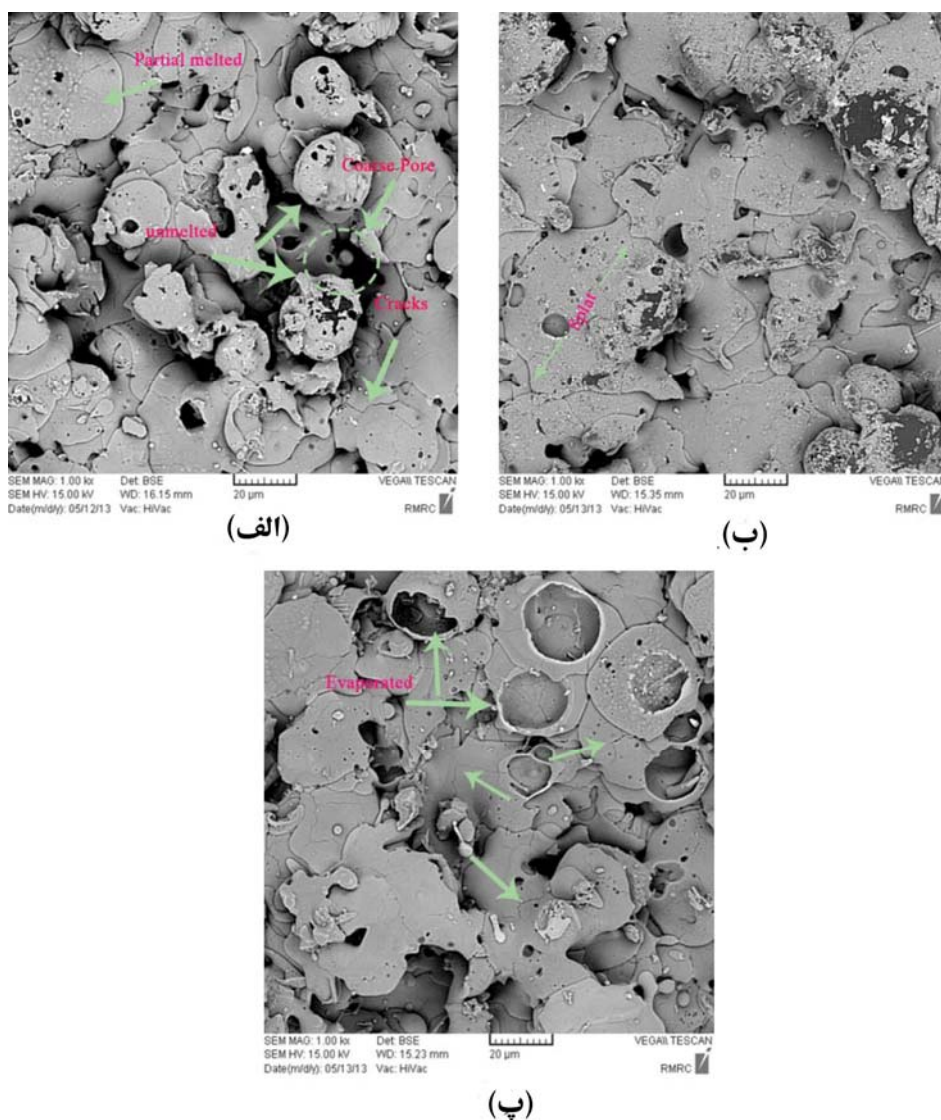
شکل ۲ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از ذرات پودر ماده‌ی مرکب آلومینا- تیتانیا



شکل ۳ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پوشش‌های ماده‌ی مرکب آلومینا- تیتانیا تهیه شده با شرایط: (الف) پودر خام اولیه، (ب) توان ورودی ۲۴ کیلووات، (پ) توان ورودی ۲۸ کیلووات، (ت) توان ورودی ۳۲ کیلووات



شکل ۴ میزان فازهای آلومینای آلفا و گاما در ساختار پوشش‌های ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا تهیه شده در شرایط متفاوتی از توان ورودی پلاسما



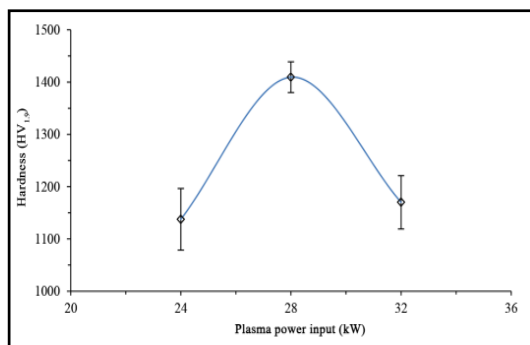
شکل ۵ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا تهیه شده تحت شرایط: (الف) توان ورودی ۲۴ کیلووات، (ب) توان ورودی ۲۸ کیلووات و (پ) توان ورودی ۳۲ کیلووات.

شکل (۵)، مرفولوژی پوشش ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا در شرایط متفاوتی از توان ورودی پلاسما را نشان می‌دهد. تأثیر تغییر توان ورودی پلاسما بر خواص پوشش را می‌توان با تغییر میزان تخلخل پوشش و تأثیر بر مرفولوژی پوشش ارزیابی کرد. این نقص‌های ساختاری تا حدود زیادی خواص پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهند. ریزساختار تأثیر زیادی بر چقرمگی پوشش و در نتیجه، خواص فرسایشی آن دارد. کاهش تخلخل و توزیع همگن آن می‌تواند بدون تأثیر کاهشی بر ریزسختی پوشش، خواص کش‌سانی پوشش را تا میزان زیادی افزایش دهد [23]. با اعمال توان ورودی ۲۴ کیلووات، اغلب ذراتی که به سطح رسیده‌اند، به‌صورت جامد و یا نیمه‌جامد هستند. دمای پایین شعله‌ی پلاسما، از دلایل اصلی حضور این‌گونه ذرات در سطح پوشش است. برای این توان ورودی، چگالی پلاسما و انرژی منتقل شده به ذرات موجود در شعله کم‌تر از آن است که بتواند تمام ذرات را ذوب کند. حضور این ذرات در ساختار پوشش باعث افزایش میزان تخلخل در سطح پوشش شده است. بیش اعظم تخلخل، در فصل مشترک ذرات جامد با اسپلیت‌ها تشکیل شده است. به دلیل حضور این ذرات، تشکیل یک پوشش شکننده با خواص مکانیکی نامطلوب دور از انتظار نیست. در این حالت، حضور ذرات جامد و نیمه‌جامد در ساختار پوشش، چسبندگی لایه‌های میانی پوشش را با مشکل مواجه می‌کند. تأثیر نامطلوب حضور ذرات جامد و نیمه‌جامد بر چسبندگی لایه‌های میانی و همچنین، افزایش شکنندگی پوشش، عمل کرد فرسایشی پوشش را نامناسب می‌کند. انتظار می‌رود که در اثر برخورد ذرات آلومینای موجود در دوغاب، سازوکار فرسایشی این پوشش، رشد ریزترک‌ها و شکست ترد آن باشد [24]. افزون بر این، سرعت پایین برخورد ذرات به سطح زیرلایه و یا لایه‌های قبلی پوشش باعث کاهش تراکم پوشش می‌شود. در مقابل، مرفولوژی پوشش برای توان

ورودی ۲۸ کیلووات به‌علت دمای مناسب شعله‌ی پلاسما، از ساختار متراکم‌تر و با تخلخل سطحی کم‌تری نسبت به توان ۲۴ کیلووات برخوردار است. افزایش توان ورودی پلاسما با افزایش یونش محیط پلاسما، باعث افزایش دما و سرعت حرکت ذرات موجود در این محیط می‌شود [25]. در این حالت، بیش‌تر ذرات رسیده به سطح پوشش به‌صورت کامل ذوب شده‌اند. این ذرات، توانایی مناسبی برای شکل‌پذیری و پهن‌شدگی بر روی سطح پوشش را دارند. دما و سرعت حرکت ذرات، تأثیر زیادی بر میزان پهن‌شدگی و ساختار نهایی پوشش دارند [25]. شرایط مناسب برخورد ذرات به سطح با افزایش فصل مشترک بین اسپلیت‌ها، باعث چسبندگی مؤثرتر پوشش می‌شود و افزون بر این، باعث کاهش تخلخل و ذرات جامد و نیمه‌جامد در ساختار پوشش می‌شود. بهبود کیفیت سطح از نقطه نظر حضور حداقل میزان تخلخل و ریزترک در ساختار پوشش برای این توان ورودی پلاسما، عمل کرد فرسایشی مناسبی را ایجاد می‌کند. همچنین، انتظار می‌رود که بیش‌تر فاز آلومینای آلفای موجود در ساختار این پوشش با ذراتی مرتبط باشند که در شرایط شعله‌ی پلاسما ذوب شده‌اند و در ادامه و پس از برخورد با سطح، با ساختار بلوری فاز آلفا در پوشش سرد شده‌اند. این حالت می‌تواند به سرعت مناسب حرکت تفنگ پلاسما بر روی سطح زیرلایه مربوط باشد که با تمرکز بر سطح پوشش، مانع از دست رفتن سریع گرما برای پوشش شده است. مقایسه‌ی فاز آلومینای آلفا برای توان‌های ۲۴ و ۲۸ کیلووات، مشخص می‌کند که فاز آلفا برای توان ورودی ۲۴ کیلووات به ذرات ذوب نشده در ساختار پوشش مربوط می‌باشد که می‌تواند خواص کش‌سانی پوشش را تضعیف کند، در حالی که فاز آلفا برای توان ۲۸ کیلووات به شرایط مناسب برای تشکیل فاز آلفا از ذرات ذوب شده مربوط است. این ذرات علاوه بر افزایش چقرمگی پوشش به‌علت شکل‌پذیری مناسب

لایه‌های قبلی پوشش، باعث افزایش ریزسختی پوشش برای توان‌های ۲۸ و ۳۲ کیلووات در مقایسه با حالت ۲۴ کیلووات شده است.

انحراف معیار مشخص شده در شکل (۶) را می‌توان معیاری از چگونگی توزیع تخلخل در سطح پوشش دانست. این مقدار برای توان ورودی ۲۸ کیلووات، کمینه است. برای این توان ورودی پلاسما، توزیع تخلخل یکنواخت‌تر و کم‌تر است. توزیع یکنواخت تخلخل می‌تواند منجر به بهبود خواص کش‌سانی پوشش شود و رفتار فرسایشی آن را تحت تأثیر قرار دهد.



شکل ۶ تغییرات ریزسختی پوشش‌های ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیای تهیه شده در شرایط متفاوتی از توان ورودی پلاسما

در این پژوهش و به منظور بهبود خواص کش‌سانی پوشش، از ذرات نانوتیتانیا با اندازه‌ی ۱۰۰ نانومتر استفاده شده است. ذرات تیتانیا با قرارگیری بین ذرات آلومینا که از چسبندگی ضعیف‌تری برخوردارند، باعث تقویت چسبندگی این ذرات به یک‌دیگر می‌شوند [12]. افزون بر این، افزودن تیتانیا به ذرات آلومینا باعث کاهش دمای ذوب پودر ماده‌ی مرکب و تولید پوشش‌هایی با کارایی بهتر و تخلخل کم‌تر می‌شود [21]. با توجه به این واقعیت که دمای ذوب ذرات تیتانیا کم‌تر از آلومینا می‌باشد، این ویژگی توانایی تشکیل محلولی از ذرات تیتانیا با آلومینا را افزایش می‌دهد و موجب کاهش دمای ذوب پودر می‌شود.

در سطح پوشش، باعث افزایش ریزسختی هم می‌شوند. این در حالی است که انتظار می‌رود که با افزایش چقرمگی پوشش، ریزسختی کاهش یابد. افزایش ریزسختی و بهبود خواص کش‌سانی پوشش در این حالت، با بهبود هم‌زمان ریزساختار و ساختار بلورین پوشش مرتبط بوده است.

برای توان ورودی ۳۲ کیلووات، دمای بالای شعله‌ی پلاسما بیش‌تر ذرات رسیده به سطح را تبخیر کرده است. بقایای این ذرات (ذرات میان‌تهی)، در شکل (۵-ب) قابل مشاهده‌اند. برای این توان ورودی از پلاسما نیز سطحی با تخلخل زیاد تولید شده است، ولی کیفیت پوشش مناسب‌تر از توان ورودی ۲۴ کیلووات است. افزایش میزان فاز آلومینای گاما و بالا رفتن کیفیت پوشش، عمل‌کرد فرسایشی پوشش را در مقایسه با توان ورودی پلاسما ۲۴ کیلووات بهبود داده است.

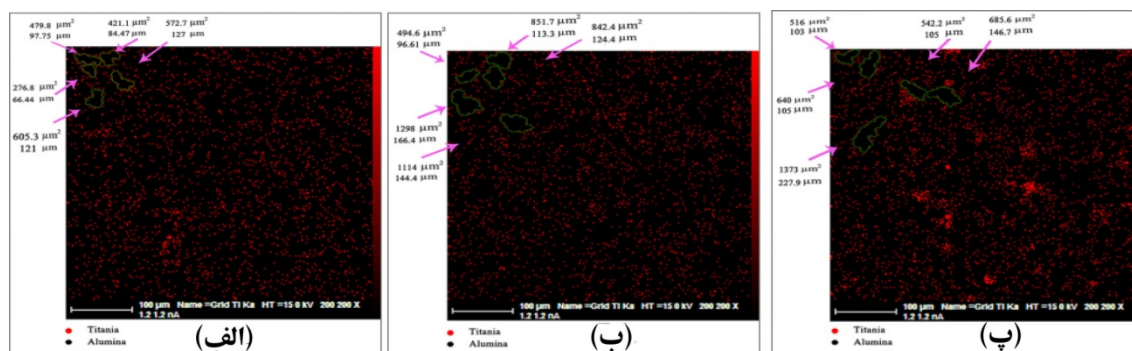
ارزیابی تأثیر ریزساختار پوشش شامل اسپلیت‌ها، حفره‌ها، نواحی جزئی ذوب شده و نواحی ذوب نشده، بر خواص فرسایشی پوشش کار پیچیده‌ای است، زیرا این نقص‌های ساختاری به صورت مستقل بر رفتار فرسایشی مؤثر نیستند. ارزیابی دقیق تأثیر این عوامل بر رفتار فرسایشی پوشش نیازمند ارزیابی نقش عوامل دیگر از جمله خواص مکانیکی پوشش، می‌باشد [11]. تأثیر توان ورودی پلاسما بر رفتار ریزسختی پوشش، در شکل (۶) نشان داده شده است. در توان ورودی پلاسمای ۲۸ کیلووات، ریزسختی به مقدار بیشینه‌ی خود رسیده است. خواص مکانیکی پوشش از جمله ریزسختی آن، متأثر از ریزساختار پوشش است [26]. پوشش ایجاد شده در توان ورودی پلاسمای ۲۸ کیلووات، عاری از ریزترک و تخلخل است، در صورتی‌که در پوشش‌های ایجاد شده با توان‌های ورودی ۲۴ و ۳۲ کیلووات، تخلخل و ریزترک در سطح پوشش مشاهده می‌شود. افزون بر این، سرعت بالای ذرات در لحظه‌ی برخورد با سطح زیرلایه و یا

ذرات با هر زاویه‌ای وجود دارد [24]. در این حالت، آنچه عمل کرد فرسایشی را تغییر می‌دهد، ریزساختار، جقرمگی و ریزسختی پوشش است.

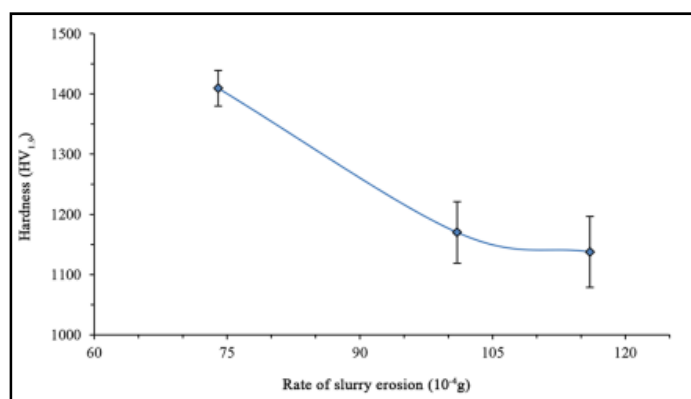
افزایش ریزسختی پوشش، با ممانعت از رشد ریزترک‌ها، باعث بهبود عمل کرد فرسایشی می‌شود. ریزترک‌های موجود در سطح پوشش، مکان‌های مناسبی برای شروع فرایند فرسایش هستند [27]. شکل (۸)، ارتباط بین ریزسختی و خواص فرسایشی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش ریزسختی خواص فرسایشی پوشش بهبود یافته است. کم‌ترین ریزسختی مربوط به توان ۲۴ کیلووات است که در آن، ضعیف‌ترین رفتار فرسایشی مشاهده شده است. افزون بر ریزسختی، عوامل دیگر از جمله مُرفولوژی پوشش نیز بر رفتار فرسایشی پوشش مؤثرند. حضور ذرات جامد و نیمه‌جامد در ساختار پوشش باعث کاهش چسبندگی ساختار لایه‌ای پوشش می‌شود. افزون بر این، حضور این ذرات در فصل مشترک پوشش و زیرلایه می‌تواند چسبندگی پوشش به زیرلایه را تحت تأثیر قرار دهد. این ذرات به دلیل عدم توانایی کافی در شکل‌پذیری مناسب حین برخورد به سطح زیرلایه و یا لایه‌های قبلی پوشش، باعث ایجاد حفره‌ها و فضاهای خالی در لایه‌های میانی پوشش می‌شوند و با کاهش فصل مشترک بین لایه‌های پوشش، باعث کاهش چسبندگی پوشش به زیرلایه می‌شوند. سازوکار فرسایش برای پوشش‌هایی که درصد بالایی از این ذرات دارند، به صورت شکست ترد و لایه‌ای شدن می‌باشد. برای توان‌های ۲۴ و ۳۲ کیلووات، حضور این ذرات، تخلخل و در نتیجه آن، خواص فرسایشی را افزایش داده است. رفتار فرسایشی پوشش‌ها بر حسب کیفیت سطح، در شکل (۹) آمده است. از آنجا که افزایش نقص‌های ساختاری رابطه‌ی مستقیمی با تخلخل موجود در سطح پوشش دارد، تخلخل سطحی معیاری برای ارزیابی کیفیت سطح در نظر گرفته شده است.

افزون بر این، ذرات تیتانیا با رسانایی حرارتی بهتر خود باعث انتقال حرارت بهتر از محیط پلاسما به پودر ماده‌ی مرکب می‌شوند. فرایند آماده‌سازی پودر به شکلی انجام شد که ذرات آلومینا و تیتانیا در یک آسیای مکانیکی پرانرژی و در حالت بدون گلوله قرار گرفتند. این فرایند باعث شد تا ذرات تیتانیا با سطح ذرات آلومینا پیوند مکانیکی برقرار کنند و به این ترتیب، ذرات تیتانیا بر روی سطح ذرات آلومینا پوشش خوردند. همان‌گونه که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، توزیع یکنواخت تیتانیا در ساختار تمام پوشش‌های تهیه شده، این واقعیت را تأیید می‌کند. افزون بر این، با مقایسه‌ی تصویرهای این شکل مشخص می‌شود که برای حالت استفاده از توان ورودی ۳۲ کیلووات، کلوخه‌ای شدن جزئی رخ داده است و این می‌تواند با سرعت بالای ذرات در این حالت مرتبط باشد. سرعت بالای پودر ماده‌ی مرکب، احتمال برخورد ذرات را افزایش داده و باعث کلوخه‌ای شدن ذرات پودر شده است. با مقایسه‌ی دقیق‌تر شکل (۷)، الف و ب، می‌توان شکل‌گیری اسپلیت‌ها را نیز مشاهده کرد، با توجه به این واقعیت که امکان نفوذ ذرات تیتانیا به سمت فاز آلومینای آلفا به دلیل ساختار متراکم آن، امکان‌پذیر نیست [22]. در شکل (۷-الف)، ذرات تیتانیا در فاصله‌های بیش‌تری نسبت به یک‌دیگر قرار دارند و این پهن‌شدگی اسپلیت‌ها را نشان می‌دهد. نواحی که در آن‌ها ذرات تیتانیا حضور ندارند را می‌توان فاز آلومینای آلفا در نظر گرفت.

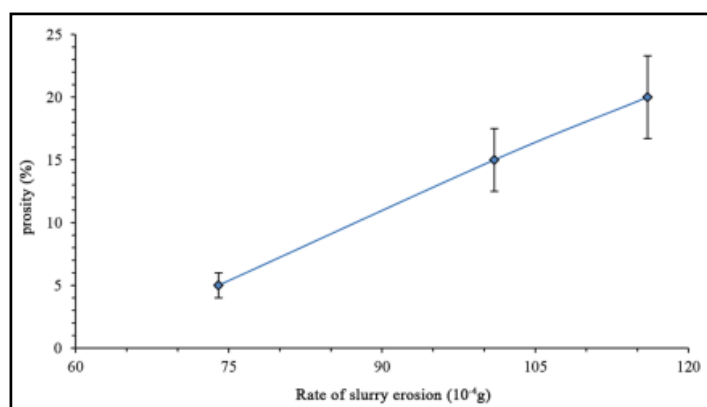
آزمون فرسایش برای پوشش‌های سرامیکی، آزمونی استاندارد برای تخمین عمر پوشش می‌باشد. سایش از نوع فرسایشی، به زاویه‌ی برخورد ذرات به سطح پوشش وابسته است. برای زاویه‌های کم برخورد، ذرات با سازوکار سایشی از سطح پوشش جدا می‌شوند و برای زاویه‌های زیاد، رشد ریزترک‌ها و حفره‌های موجود در سطح پوشش باعث تضعیف عمل کرد فرسایشی پوشش می‌شوند. برای سایش از نوع فرسایشی درون دوغاب ذرات آلومینا، احتمال برخورد



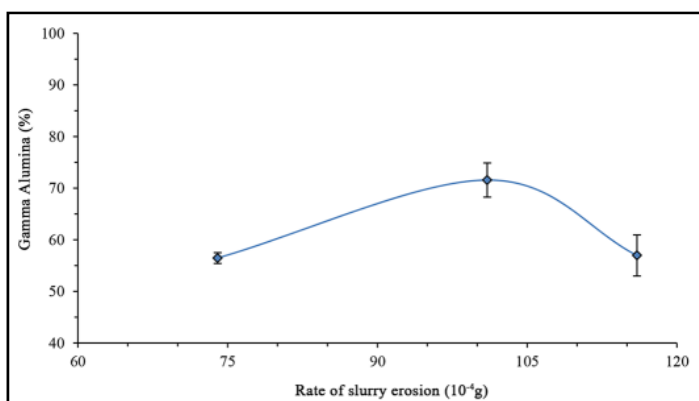
شکل ۷ نحوه‌ی توزیع تیتانیا در ساختار پوشش‌های ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا تهیه شده با الف) توان ورودی ۲۴ کیلووات، ب) توان ورودی ۲۸ کیلووات و پ) توان ورودی ۳۲ کیلووات



شکل ۸ نمودار تغییرات ریزسختی با نرخ فرسایش پوشش‌های ماده‌ی مرکب تهیه شده

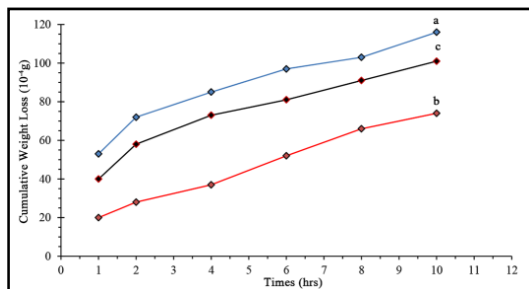


شکل ۹ نمودار تغییرات کیفیت سطح با نرخ فرسایش پوشش‌های ماده‌ی مرکب تهیه شده



شکل ۱۰ تغییرات میزان فاز آلومینای گامای موجود در پوشش بر حسب نرخ سایش پوشش‌های ماده‌ی مرکب تهیه شده

ارتباط دارد. همان‌طور که گفته شد، با انتخاب درست و مناسب توان ورودی پلاسما، شرایط مناسبی از دما و سرعت ذرات فراهم شده است و در این شرایط، با کاهش تخلخل، افزایش ریزسختی و بهبود خواص کش‌سانی پوشش، عمل‌کرد فرسایشی آن بهبود چشم‌گیری داشته است.



شکل ۱۱ عمل‌کرد فرسایشی پوشش‌های ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیای تولید شده با شرایط الف) توان ورودی ۲۴ کیلووات، ب) توان ورودی ۲۸ کیلووات و پ) توان ورودی ۳۲ کیلووات

نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر که با هدف ایجاد پوشش ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیا توسط فرایند پاشش پلاسمایی و ارزیابی و مشخصه‌یابی پوشش و بررسی تأثیر توان ورودی پلاسما بر مرفولوژی، ریزسختی و عمل‌کرد فرسایشی پوشش انجام شد، نشان دادند که انتخاب درست و مناسب توان ورودی پلاسما با ایجاد

خواص کش‌سانی پوشش، عامل عمده در ارزیابی رفتار فرسایشی آن است. حضور درصد مناسبی از فاز گاما در ساختار پوشش و تولید پوشش با خواص همگن می‌تواند کش‌سانی پوشش را بهبود دهد. افزون بر این، کیفیت سطح نیز از نظر حضور ذرات جامد، تخلخل و پهن‌شدگی ذرات رسیده به سطح نیز بر خواص کش‌سانی مؤثرند. در شکل (۱۰)، ارتباط بین میزان فاز آلومینای گامای موجود در پوشش با نرخ سایش پوشش‌های ماده‌ی مرکب نشان داده شده است. افزایش فاز گاما در ساختار پوشش موجب بهبود عمل‌کرد فرسایشی شده است، ولی حضور حداکثری فاز گاما تنها عامل مؤثر بر رفتار فرسایشی نیست. عوامل دیگر از جمله میزان و نوع تخلخل، موجب شده‌اند تا با وجود حضور درصد بیش‌تری از فاز گاما در ساختار پوشش، پوشش ایجاد شده با توان ورودی ۳۲ کیلووات عمل‌کرد فرسایشی ضعیف‌تری نسبت به توان ورودی ۲۸ کیلووات داشته باشد.

شکل (۱۱)، رفتار فرسایشی پوشش‌های ماده‌ی مرکب آلومینا-تیتانیای تهیه شده در شرایط متفاوتی از توان ورودی پلاسما را نشان می‌دهد. در تمام مراحل آزمون، روند فرسایش پوشش‌ها تقریباً مشابه بوده است. اختلاف موجود در رفتار فرسایشی در شکل (۱۱-الف) و شکل‌های (۱۱-الف و پ)، با تأثیر هم‌زمان ریزسختی، مرفولوژی و خواص کش‌سانی

ورودی، افزایش ریزسختی و بهبود خواص کش‌سانی به شکل هم‌زمان صورت پذیرفت.

تشکر و قدردانی

از مساعدت‌های بی‌شائبه‌ی جناب آقای دکتر علیرضا گنجویی، ریاست محترم پژوهشکده‌ی فتونیک و کلیه‌ی استادان و کارمندان محترم دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته تشکر و قدردانی می‌شود.

دما و سرعت مناسب برای ذرات، خواص کش‌سانی، ریزسختی و فازهای موجود در ساختار پوشش تحت تأثیر قرار می‌گیرند. بهترین عمل‌کرد فرسایشی در این حالت، با بهترین رفتار کش‌سانی پوشش مرتبط بود. حضور میزان مناسبی از فاز آلومینای گاما و توزیع یکنواخت تخلخل در ساختار پوشش، بیش‌ترین تأثیر را بر خواص کش‌سانی داشت. برای توان ورودی ۲۸ کیلووات، افزون بر خواص کش‌سانی مناسب پوشش، ریزسختی نیز افزایش یافت. افزایش ریزسختی در این حالت، با کاهش تخلخل متناسب بود. برای این توان

مراجع

1. Li, C.-J., Yang, G.-J. and Ohmori, A., "Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings", *Wear*, Vol. 260, pp. 1166-1172 (2006).
2. Psyllaki, P.P., Jeandin, M. and Pantelis, D.I., "Microstructure and wear mechanisms of thermal-sprayed alumina coatings", *Materials Letters*, Vol. 47, pp. 77-82, (2001).
3. Santa, J.F., Baena, J.C. and Toro, A., "Slurry erosion of thermal spray coatings and stainless steels for hydraulic machinery", *Wear*, Vol. 263, pp. 258-264, (2007).
4. Fauchais, P., "Understanding plasma spraying", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 37, pp. 86-110, (2004).
5. Pawlowski, L., "The science and engineering of thermal spray coatings", John Wiley & Sons, (2008).
6. Rico, A., Poza, P. and Rodríguez, J., "High temperature tribological behavior of nanostructured and conventional plasma sprayed alumina-titania coatings", *Vacuum*, Vol. 88, pp. 149-154, (2013).
7. Rico, A., Garrido, M.A., Otero, E. and Rodríguez J., "An energetic approach to the wear behaviour of plasma-sprayed alumina-13% titania coatings", *Acta Materialia*, Vol. 58, pp. 5858-5870, (2010).
8. Bhandari, S., Singh, H., Kansal, H. and Rastogi, V., "Slurry Erosion Behaviour of Detonation Gun Spray Al_2O_3 and Al_2O_3 -13 TiO_2 -Coated CF8M Steel Under Hydro Accelerated Conditions", *Tribology Letters*, Vol. 45, pp. 319-331, (2012).
9. Osorio, J.D., Maya, D., Barrios, A.C., Lopera, A., Jiménez, F., Meza, J.M., and et al., "Correlations Between Microstructure and Mechanical Properties of Air Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings Exposed to a High Temperature", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 96, pp. 3901-3907, (2013).
10. Vijayakumar, K., Sharma, A.K., Mayuram, M.M. and Krishnamurthy, R., "Response of plasma-sprayed alumina-titania ceramic composite to high-frequency impact loading", *Materials Letters*, Vol. 54, pp. 403-413, (2002).

11. Song, E.P., Ahn, J., Lee, S. and Kim, N.J., "Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al_2O_3 -8 wt.% TiO_2 coatings plasma-sprayed with nanopowders", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 3625-3632, (2008).
12. Rico, A., Rodriguez, J., Otero, E., Zeng, P. and Rainforth, W.M., "Wear behaviour of nanostructured alumina-titania coatings deposited by atmospheric plasma spray", *Wear*, Vol. 267, pp. 1191-1197, (2009).
13. Hashemi, S.M., Enayati, M.H. and Fathi, M.H., "Plasma Spray Coatings of Ni-Al-SiC Composite", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 18, pp. 284-291, (2009).
14. Enayati, M.H., Fathi, M.H. and Zomorodian A., "Characterisation and corrosion properties of novel hydroxyapatite niobium plasma sprayed coating", *Surface Engineering*, Vol. 25, pp. 338-342, (2009).
۱۵. غیرتی م، فتحی م. ح، احمدی ع.ر، "بررسی اثر جریان ورودی پلاسما بر مورفولوژی پوشش کامپوزیتی آلومینا-تیتانیا تولیدی به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری"، چهاردهمین سمینار ملی مهندسی سطح، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۲).
16. Lima, R.S., Kucuk, A. and Berndt C.C., "Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 327, pp. 224-232, (2002).
17. Yin, Z., Tao, S., Zhou, X. and Ding, C., "Particle in-flight behavior and its influence on the microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1143-1148, (2008).
18. Venkataraman, R. and Krishnamurthy, R., "Evaluation of fracture toughness of as plasma sprayed alumina-13 wt.% titania coatings by micro-indentation techniques", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 3075-3081, (2006).
19. Mostaghimi J. and Chandra S., "Heat Transfer in Plasma Spray Coating Processes", *Advances in Heat Transfer*, Vol. 40, pp. 143-204, (2007).
20. Fauchais, P., Rat, V., Delbos, C., Coudert, J.F., Chartier, T. and Bianchi, L., "Understanding of suspension DC plasma spraying of finely structured coatings for SOFC, Plasma Science", *IEEE Transactions on*, Vol. 33, pp. 920-930, (2005).
21. Yugeswaran, S., Selvarajan, V., Vijay, M., Ananthapadmanabhan, P.V. and Sreekumar, K.P., "Influence of critical plasma spraying parameter (CPSP) on plasma sprayed Alumina-Titania composite coatings", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 141-149, (2010).
22. Venkataraman, R., Pabla Singh, S., Venkataraman, B., Das, D.K., Pathak, L.C., Ghosh Chowdhury S. and et al., "A scanning electron microscopic study to observe the changes in the growth morphology of the α phased Alumina-13 wt.% titania coatings during plasma spraying", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 5074-5083, (2008).
23. Lv, H., Zhao, W., An, Q., Nie, P., Wang, J. and Chu, P.K., "Nanomechanical properties and microstructure of $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plasma sprayed coatings", *Materials Science and Engineering: A*, Vol.

- 518, pp. 185-189, (2009).
24. Singh, V.P., Sil A. and Jayaganthan R., "A study on sliding and erosive wear behaviour of atmospheric plasma sprayed conventional and nanostructured aluminacoatings", *Materials & Design*, Vol. 32, pp. 584-591, (2011).
25. Fang, J.C., Xu, W.J., Zhao, Z.Y. and Zeng, H.P., "In-flight behaviors of ZrO_2 particle in plasma spraying", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 5671-5675, (2007).
26. Nakamura, T., Qian, G. and Berndt, C.C., "Effects of Pores on Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, pp. 578-58, (2004).
27. Hawthorne, H.M., Arsenault, B., Immarrigeon, J.P., Legoux, J.G. and Parameswaran, V.R., "Comparison of slurry and dry erosion behaviour of some HVOF thermal sprayed coatings", *Wear*, Vol. 229-225, pp. 825-83, (1999).
-

توالی و سازوکار واکنش‌ها در دستگاه ایلمنیت و آلومینیم*

راضیه خوشحال^(۱) منصور سلطانیه^(۲) محمدعلی بوتراپی^(۳)

چکیده

در این تحقیق، واکنش‌های بین ایلمنیت و آلومینیم به منظور تعیین اولین مرحله از واکنش‌های دستگاه ایلمنیت، آلومینیم و گرافیت با هدف تولید مواد مرکب Al_2O_3-TiC/Fe بررسی شده است. برای این منظور، ایلمنیت خالص تهیه شد. سپس، ایلمنیت و آلومینیم با نسبت مولی ۱ به ۲ مخلوط شدند و پس از فشرده شدن، در دماهای بحرانی به دست آمده از آزمون DTA عملیات حرارتی شدند. مشخص شد که ابتدا آلومینیم ذوب می‌شود و در ادامه، با ایلمنیت وارد واکنش می‌شود. در مراحل ابتدایی واکنش ایلمنیت و آلومینیم، آهن، تیتانیم و آلومینا تشکیل می‌شوند. با گذشت زمان، ذرات کروی Fe_2Ti در ساختار زمینه‌ی آلومینا و تیتانیا ایجاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی ایلمنیت، آلومینیم، مواد مرکب $Fe-TiC/Al_2O_3$.

Sequence and Mechanism of Reactions in Ilmenite and Aluminum System

R. Khoshhal M. Soltanieh M. A. Boutorabi

Abstract

In this research, the first step of reactions in ilmenite-aluminum-graphite system for the formation of Al_2O_3-TiC/Fe composites was investigated by the study of the binary system of aluminum and ilmenite. The milled and pressed samples prepared by the synthesized ilmenite and aluminum powders having the molar ratio of 1:2 were heat treated at the critical temperatures obtained from DTA analysis. It was found that a transient Fe phase is formed along with TiO_2 . The spherical shaped Fe_2Ti phase was then formed in the matrix consisting of TiO_2 and Al_2O_3 .

Key Word Ilmenite, Aluminum, $Fe-TiC/Al_2O_3$ Composites.

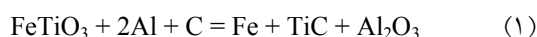
* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۱/۴ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۰۳/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، ستادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی بیرجند.

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران.

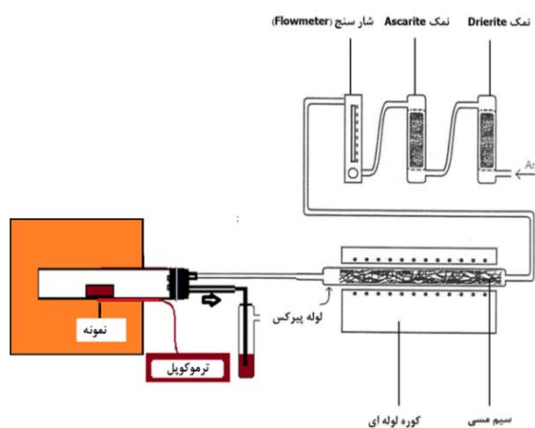
(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه



سازوکار روشنی برای واکنش ایلمنایت، آلومینیم و کربن با نسبت مولی واکنش (۱) برای تولید ماده‌ی مرکب $\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ موجود نیست. از یک طرف، تحقیقات بسیار محدودی بر روی سازوکار این فرایند انجام شده است و از طرف دیگر، در بین سازوکارهای مطرح شده نیز تناقضات و ابهاماتی وجود دارد. برای مثال، در سازوکار ارائه شده توسط ژو [12]، که سنتز دما بالای خود پیش‌رونده (SHS, self propagating high temperature synthesis) را بر روی مجموعه‌ی سه‌تایی ایلمنایت، آلومینیم و گرافیت اعمال کرده است، اثری از نقش و نحوه‌ی حضور آهن موجود نیست و هم‌چنین، اسمی از آلومینای تولیدی به میان نیامده است. افزون بر این، در این تحقیق به مراحل میانی توجهی نشده است و تمامی نتیجه‌گیری‌ها تنها بر اساس نتایج نمونه قبل و بعد از واکنش انجام شده است. تانگ [15]، نیز با انجام عملیات حرارتی در دماهای 700°C تا 1400°C در دستگاه فوق‌الذکر، نتایجی را به‌دست آورده است که در مواردی صحیح به‌نظر نمی‌رسند. برای مثال، احتمالاً در تشخیص نوع فازهای میانی دچار اشتباه شده است. هم‌چنین، با وجود اتمام آلومینیم، ادامه‌ی برخی از فرایندها را ناشی از واکنش بعضی ترکیب‌ها با آلومینیم می‌داند. بنابراین، احتمالاً نمی‌توان به نتیجه‌گیری‌های انجام شده در این تحقیق نیز به‌طور کامل اعتماد کرد. سایر محققین نیز چندان به سازوکار این دستگاه نپرداخته‌اند. در چنین شرایطی، لزوم پرداختن با جزئیات و دقت بیش‌تر به سازوکار موجود درک می‌شود. از طرف دیگر، از مطالعات انجام شده این‌گونه برداشت می‌شود که اولین مرحله از واکنش ایلمنایت، آلومینیم و گرافیت، واکنش ایلمنایت و آلومینیم است. بنابراین، هدف از انجام این پژوهش، تعیین روند و توالی نسبتاً دقیق واکنش‌ها و سازوکار و عوامل و علل انجام آن‌ها در دستگاه دوتایی ایلمنایت و آلومینیم تعریف شده است.

امروزه مواد مرکب $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ به‌عنوان ابزار برش برای ماشین‌کاری سریع فولاد و چدن، مورد توجه قرار گرفته‌اند [1]. این دسته از مواد، قابلیت ماشین‌کاری با سرعت‌های بالا و تولید سطحی مناسب از ماده‌ی برش یافته را ایجاد می‌کنند [2]. افزودن TiC به Al_2O_3 ، موجب افزایش چقرمگی محصول می‌شود [3]. با این وجود، پایین بودن چقرمگی مواد مرکب $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ [4,5]، هم‌چنان از معایب آن‌ها به‌حساب می‌آید. مشخص شده است که افزودن فلزی چون آهن به این مواد مرکب، افزایش استحکام کششی و چقرمگی را به‌همراه خواهد داشت [6,7]. مواد مرکب $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ را با روش‌های مختلفی مانند سنتز احتراقی Al ، TiO_2 و C [8]، استفاده از پودرهای تیتانیم در کنار آلومینیم و کربن [9,10]، و تفجوشی پودرهای TiC و Al_2O_3 [3] تولید می‌کنند. از آنجا که روش‌های سنتی تهیه‌ی این مواد مرکب مستلزم صرف هزینه و انرژی زیادی است، اگر بتوان از روش و یا مواد اولیه‌ی ارزان قیمت برای تولید این نوع مواد مرکب استفاده کرد، هزینه‌ی تمام شده‌ی محصول نهایی به‌شدت کاهش خواهد یافت. برای این منظور، تولید درجای این مواد مرکب به‌روش سنتز احتراقی ایلمنایت، آلومینیم و کربن بررسی شده است [11-16]. روش سنتز احتراقی به‌علت مصرف کم انرژی، روشی مقرون به صرفه به‌حساب می‌آید [17]. از طرف دیگر، ایلمنایت ماده‌ی اولیه‌ی ارزان قیمتی است که تیتانیم و آهن را به‌صورت درجا در خود دارد. افزون بر این، مطابق با واکنش (۱)، امکان تولید ماده‌ی مرکب $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC-Fe}$ به‌صورت درجا وجود دارد، چرا که دمای آدیاباتیک آن، برابر با $2472/7^\circ\text{C}$ است که بالاتر از حد دمای مِرژانف (T_{ad}) 1527°C است. در نتیجه، این واکنش می‌تواند به‌صورت سنتز احتراقی خود پیش‌رونده انجام شود [17].



شکل ۱ مجموعه‌ی طراحی شده برای استفاده به منظور تهیه‌ی ایلمنایت خالص

انجام آزمون (Differential Thermal Analysis) DTA

در این بخش از تحقیق، برای نسبت مولی ۲:۱ از ایلمنایت و آلومینیم آزمون ((Differential thermal analysis (DTA انجام شد. برای این منظور، ایلمنایت سنتز شده پس از آسیاکاری به مدت زمان ۲۰ دقیقه در آسیای سریع با ۴۰۰ دور بر دقیقه با ظرف آلومینایی با حجم ۴۰۰ میلی‌لیتر حاوی ۱۶ گلوله‌ی آلومینایی با اندازه‌ی متوسط ۲۰ میلی‌متر، با پودر آلومینیم (با خلوص ۹۹/۵ درصد و اندازه ذره‌ی کمتر از ۴۵ μm) مخلوط شد و بار دیگر در آسیای سریع فوق‌الذکر به مدت زمان ۱۰ دقیقه با نسبت گلوله به پودر برابر با (۱:۵) قرار گرفت.

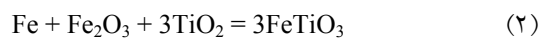
از مخلوط‌های پودری با نسبت‌های مولی فوق‌الذکر که تحت آسیاکاری قرار گرفته بودند، ۳۰ میلی‌گرم نمونه‌ی فشرده شده با فشار 40 ton/cm² تهیه شد و در دستگاه DTA (NETZSCH STA 409) قرار داده شد. از محیط گاز آرگون و نرخ گرمایش ۱۰ °C.min⁻¹ تا رسیدن به دمای ۱۲۰۰ °C استفاده شد (شکل ۲).

روش انجام تحقیق

روش انجام تحقیق به دو مرحله تقسیم می‌شود:

تولید ایلمنایت خالص

تولید ایلمنایت بر اساس واکنش (۲) انجام گرفت:



برای رسیدن به این هدف، ۳/۷۸ گرم پودر آهن (با خلوص ۹۹/۵ درصد و اندازه ذرات کمتر از ۴۵ μm) ۱۰ تهیه شده از شرکت مرک (با ۵/۴۱ گرم پودر TiO₂) (با خلوص ۹۸ درصد و اندازه ذرات کمتر از ۴۵ μm) تهیه شده از شرکت Crimea Titan PJSC و ۱۰/۸۱ گرم پودر Fe₂O₃ (با خلوص ۹۶/۵ درصد و اندازه ذرات کمتر از ۶۴ μm) تهیه شده از شرکت Crimea Titan PJSC انتخاب شد و به مدت زمان ۱۰ دقیقه در آسیای سریع با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه با محفظه‌ی آلومینایی حاوی ۱۶ کره‌ی آلومینایی با متوسط اندازه‌ی گلوله‌ی ۲۰ میلی‌متر مخلوط شد.

نسبت گلوله به پودر (BPR) برابر با (۱:۵) در نظر گرفته شد. پس از فرایند آسیاکاری، مجموعه پودرهای مخلوط شده درون قالبی به قطر ۱ سانتی‌متر تحت فشار 40 ton/cm² متراکم شد تا سطح تماس مناسبی بین ذرات مواد اولیه ایجاد شود. در مرحله‌ی بعد، نمونه‌های به دست آمده به مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای ۱۱۰۰ °C درون محیط گاز آرگون در مجموعه‌ی طراحی شده در شکل (۱) قرار گرفتند.

مجموعه‌ی طراحی شده در شکل (۱)، برای حذف ناخالصی‌های گاز آرگون طراحی و استفاده شد. گاز آرگون با عبور از کوره‌ای حاوی سیم‌های مس خالص حرارت دیده تا دمای ۵۵۰ °C، اکسیژن خود را از دست داد و با عبور از مسیر حاوی دربرایت (Drierite) و آسکارایت (Ascarite)، به ترتیب H₂O و CO₂ را از دست داد. به این روش، از اکسایش و تماس محیط با نمونه تا حد ممکن جلوگیری شد.

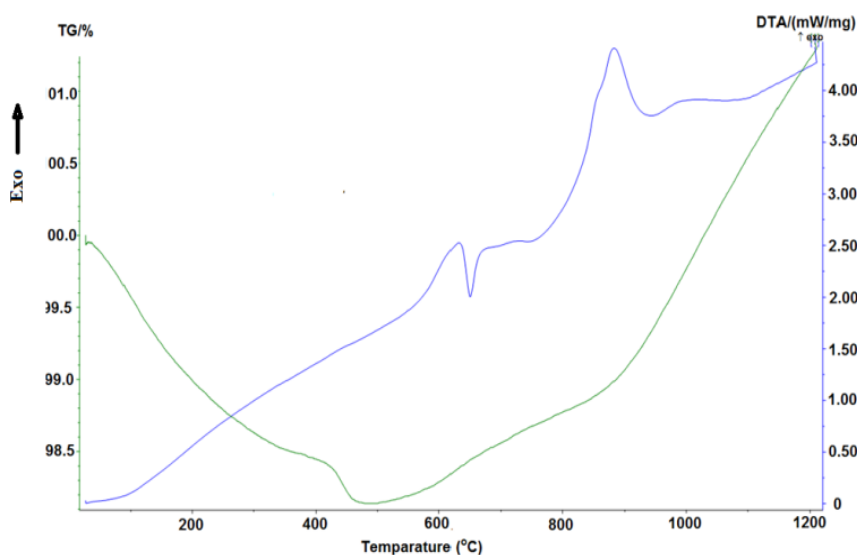
بررسی واکنش‌های مجموعه‌ی پودری ایلمنایت و آلومینیوم (EDS Spectroscopy) برای تعیین مرفولوژی و ترکیب‌های شیمیایی عنصری به‌کار گرفته شد.

نتایج و بحث

در این مرحله، برای تعیین خواص و ویژگی‌های حرارتی مخلوط پودری ایلمنایت و آلومینیوم با نسبت مولی ۱ به ۲، آزمون (Differential thermal analysis) DTA انجام شد. مشاهده شد که در دمای 649°C ، آلومینیوم ذوب می‌شود و به‌این ترتیب، یک پیک گرماگیر در نمودار حاصل از آزمون DTA پدیدار می‌شود. با افزایش دما در حدود دمای 740°C ، یک واکنش گرماگیر شروع می‌شود که در دمای 883°C به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. طراحی آزمون‌ها بر اساس نتایج این آزمون انجام شد تا مشخص شود که در نتیجه‌ی وقوع واکنش گرماده‌ی که در دمای 740°C شروع می‌شود، چه اتفاقاتی در مجموعه می‌افتند.

بررسی واکنش‌های مجموعه‌ی پودری ایلمنایت و آلومینیوم

برای این منظور، ایلمنایت سنتز شده در این فرایند با آلومینیوم با نسبت‌های مولی ۲:۱ به‌مدت زمان ۱۰ دقیقه در آسیای سریع مخلوط شد و سپس از این مخلوط، با استفاده از پرس با اعمال فشار 40 ton/cm^2 ، استوانه‌هایی به‌قطر ۱۰ میلی‌متر تهیه شد و عملیات حرارتی بر روی آن‌ها انجام شد. دمای عملیات حرارتی با توجه به نتایج آزمون DTA، دمای پیدایش پیک گرماده (دمای 740°C) تعیین شد. زمان‌های به‌کار برده شده برابر با ۶، ۱۲، ۲۴، ۳۶ و ۴۸ ساعت در نظر گرفته شد. تمامی آزمون‌ها درون محیط گاز آرگون و در مجموعه‌ی نشان داده شده در شکل (۱) انجام گرفت. برای بررسی فازهای تولیدی، از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) (دستگاه PHILIPS مدل PW 1800 با ولتاژ و جریان به‌ترتیب 40 kV و 30 mA و پرتوی $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$) استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل TESCAN Energy Dispersive VEGA/XMU مجهز به))



شکل ۲ نتیجه‌ی آزمون DTA و TG (Thermogravimetry) برای مخلوط پودری ایلمنایت و آلومینیوم (بدون حضور کربن) با نسبت مولی $\text{FeTiO}_3 + 2\text{Al}$

بررسی مجموعه‌ی پودری ایلمنایت و آلومینیم با

نسبت مولی ۱ به ۲

هدف اصلی در این پژوهش، بررسی مرحله‌ی اول سازوکار واکنش ۱ با جزییات کامل بوده است. گفته شد که محققین [11-14]، معتقدند که اولین واکنش انجام شده در این مجموعه (ایلمنایت، آلومینیم و کربن) با حضور کربن، واکنش بین ایلمنایت و آلومینیم مذاب است. به این دلیل، هدف از انجام این پژوهش تعیین واکنش‌هایی است که می‌توانند بین ایلمنایت و آلومینیم انجام شوند. برای این منظور، کربن از مواد اولیه‌ی واکنش ۱ حذف شد و نسبت باقی‌مانده‌ی ۱ به ۲ (ایلمنایت به آلومینیم) بررسی شد.

در نتایج آزمون DTA که بر روی مخلوط پودر با نسبت مولی فوق انجام شد (شکل ۲)، دیده شد که در دمای حدود 740°C واکنش ایلمنایت و آلومینیم مذاب شروع می‌شود. بنابراین، این دما برای بررسی‌های مورد نظر انتخاب شد. در این‌جا نتایج نمونه‌های عملیات حرارتی شده با توجه به نسبت‌های مولی ۱ به ۲، آورده شده است.

نتایج نمونه‌های با نسبت مولی ۱ به ۲ از

ایلمنایت و آلومینیم

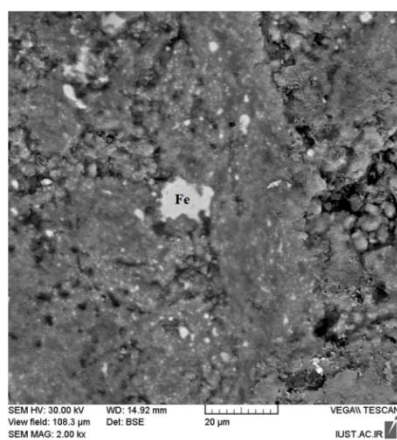
در نتایج به‌دست آمده دیده شد که تا مدت زمان ۱۲ ساعت هیچ اثری از انجام واکنش در سطح نمونه‌ها به‌چشم نمی‌خورد. برای مثال، تصویرهای SEM حاصل از نمونه‌هایی که ۳ ساعت عملیات حرارتی شده‌اند، در شکل (۳) آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، اثری از انجام واکنش بین ذرات تا ۳ ساعت دیده نمی‌شود. با گذشت زمان تا ۱۲ ساعت نیز در دیگر نمونه‌ها اثری از انجام واکنش به‌چشم نمی‌خورد. در نهایت پس از ۱۲ ساعت، در مناطقی از نمونه تغییرات رنگ مشاهده می‌شود که حاکی از انجام فعل و انفعالاتی در نمونه است (شکل ۳- الف و ب). نقشه‌ی پراکندگی عنصری تهیه شده از مناطق سفید رنگ مشخص کرد که این مناطق آهن خالص هستند. به‌کمک آزمون پراش پرتوی ایکس، TiO_2 نیز به‌عنوان

فاز تولید شده شناسایی شد. شکل (۳- پ) نشان‌دهنده‌ی این واقعیت است که ایلمنایت در مجاورت آلومینیم، به آهن خالص و TiO_2 تبدیل شده است.

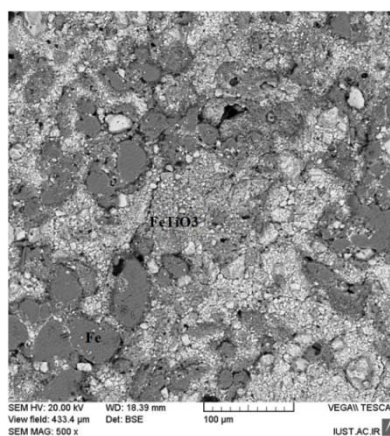
با گذشت زمان تا ۱۵ ساعت، بر تعداد و پراکندگی مناطق سفید رنگ افزوده شده است (شکل (۳- پ)). در شکل (۳- پ)، بخشی از ایلمنایت که به‌صورت جزئی واکنش داده است، نشان داده شده است. دیده می‌شود که فاز TiO_2 در فصل مشترک ایلمنایت و آلومینیم ایجاد شده است و در مجاورت آن، فازهای سفید آهن شکل گرفته‌اند. آهن به دو شکل کروی و کشیده ایجاد شده است. از آنجا که در سطح مقطع کلی، فاز سفید رنگ آهن کروی شکل است، احتمال می‌رود که شکل اصلی آن استوانه‌ای باشد که در مقطعی به‌شکل دایره و در مقاطع دیگر به‌شکل کشیده دیده می‌شوند. در این مرحله (نمونه‌های عملیات حرارتی شده به‌مدت ۱۵ ساعت)، از نمونه‌ی نهایی آزمون پراش پرتوی ایکس تهیه شد (شکل ۴). مشاهده شده که در نمونه‌ی عملیات حرارتی شده به‌مدت ۱۵ ساعت در دمای 740°C ، فازهای آهن، تیتانیا و آلومینا از مواد اولیه شکل گرفته‌اند. ایلمنایت و آلومینیم باقی‌مانده نیز در نتایج به‌دست آمده از این آزمون قابل مشاهده‌اند.

همان‌طور که در نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس و تصویرهای SEM مشاهده می‌شود، از دو جزء FeO و TiO_2 در ساختار ایلمنایت، FeO به آهن احیاء شده است، اما TiO_2 بدون تغییر باقی‌مانده است، چرا که در غیر این صورت، می‌باید زیراکسیدهای Ti_2O_3 ، Ti_3O_5 و TiO در نتایج پراش پرتوی ایکس دیده شوند (شکل (۴)). این‌که چرا اکسید آهن موجود در ایلمنایت (FeO) احیاء شده ولی اکسید تیتانیم (TiO_2) احیاء نشده است را می‌توان به‌کمک محاسبات انجام شده توسط نرم‌افزار (HSC stands for H ([enthalpy]), S ([entropy]) and Cp([heat capacity]) [18])، توجیه کرد (شکل (۵)). همان‌طور که شکل (۵) دیده می‌شود، اکسید آهن تمایل بیش‌تری برای احیاء به‌کمک آلومینیم دارد. در نتیجه، اکسید آهن در ابتدای کار به

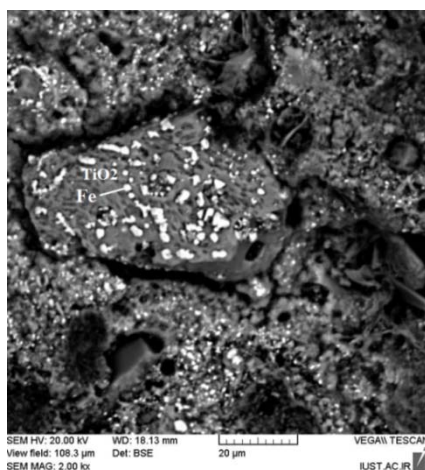
آهن احیاء می‌شود، ولی اکسید تیتانیم احیاء نمی‌شود.



(ب)

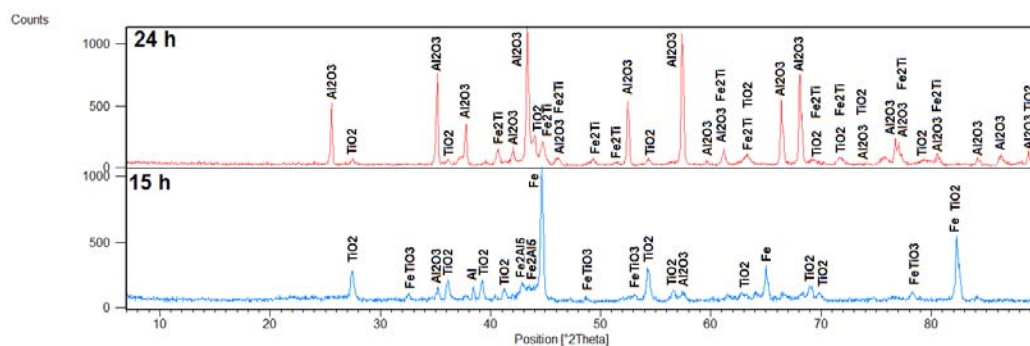


(الف)

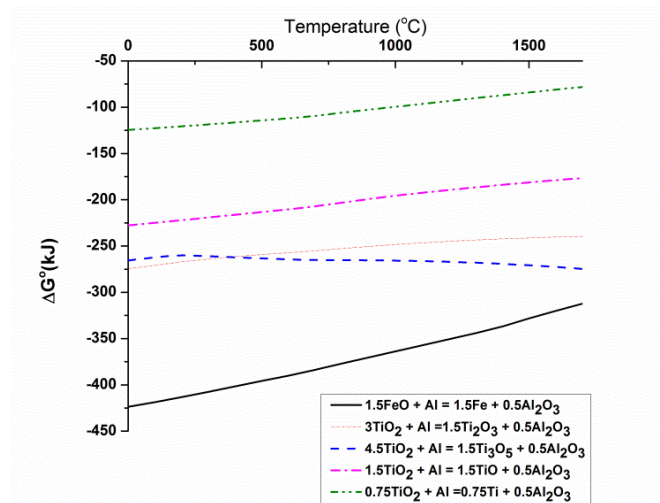


(پ)

شکل ۳ تصویرهای میکروسکپ الکترونی تهیه شده از نمونه‌های با نسبت ایلمنایت به آلومینیوم ۱ به ۲ که به مدت زمان‌های ۳ (الف)، ۱۲ (ب) و ۱۵ (پ) ساعت در دمای 740°C عملیات حرارتی شده‌اند.



شکل ۴ طیف‌های پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه‌ی با نسبت ایلمنایت به آلومینیوم برابر با ۱ به ۲ که به مدت زمان‌های ۱۵ و ۲۴ ساعت در دمای 740°C عملیات حرارتی شده‌اند.



شکل ۵ مقایسه‌ی تمایل FeO و TiO₂ برای احیاء شدن توسط آلومینیم

به ۲، از نرم‌افزار HSC استفاده شد (شکل ۷). مشاهده شد که تولید FeTi در این نسبت مولی، کم‌ترین انرژی آزاد را دارد و در نتیجه، می‌باید بیش‌ترین تمایل را برای تشکیل داشته باشد. بنابراین، Fe₂Ti نیز در مقایسه با آهن دارای انرژی تشکیل کم‌تری است. به این ترتیب، انتظار می‌رود که تمایل به تشکیل ترکیب‌های FeTi، Fe₂Ti و آهن به ترتیب کاهش یابد، اما این اتفاق رخ نداده است. پایدارترین فاز (FeTi) تولید نشده است و به جای آن، آهن با کم‌ترین تمایل به تشکیل از نقطه نظر ترمودینامیکی، تولید شده است. شاید بتوان این رخداد را این‌گونه توجیه کرد که برای تولید FeTi لازم است تا ۲ مول آلومینیم در کنار ایلیمینات وجود داشته باشد تا واکنش تولید FeTi انجام شود (واکنش ۵). اما، چون تماس ذرات تنها در نقاط فصل مشترک ایلیمینات جامد رخ می‌دهد، ممکن است که کل حجم آلومینیم موجود در دسترس ایلیمینات قرار نگیرد. بنابراین، فازی در این مجموعه شکل می‌گیرد که کم‌ترین میزان آلومینیم را برای تشکیل نیاز داشته باشد. از بین سه واکنش محتمل برای واکنش تولید آهن، واکنش ۳ کم‌ترین آلومینیم را نیاز دارد و پس از آن، Fe₂Ti (واکنش ۴) میزان کم‌تری آلومینیم نیاز دارد. در نتیجه، اولین فاز تولیدی آهن است و پس از آن، Fe₂Ti

پس از ۲۴ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۷۴۰ °C، یک ساختار متخلخل در محصول نهایی مشاهده شد (شکل ۶). در ریزساختار این محصول، ذرات کروم سفید رنگی دیده می‌شوند (شکل ۶) که ترکیب آن به کمک آزمون پراش پرتوی ایکس، Fe₂Ti تشخیص داده شد. از نتیجه این آزمون همراه با نقشه‌ی پراکندگی عناصر مربوط به زمینه‌ی محصول نهایی (شکل ۶)، برای تعیین ترکیب زمینه استفاده شد. مشخص شد که زمینه ترکیبی از تیتانیا و آلومینا است. برای اطمینان از این‌که محصول به وجود آمده در مدت زمان ۲۴ ساعت با گذشت زمان تغییر نخواهد کرد، نمونه تا ۷۲ ساعت عملیات حرارتی شد. دیده شد که ساختار و ترکیب‌های حاصل در ۷۲ ساعت کاملاً با نمونه‌ی عملیات حرارتی شده به مدت ۲۴ ساعت مشابه است. این به آن معنی است که محصول نهایی در این مدت زمان، متخلخل بوده است (شکل ۶). افزون بر این، فاز کروم Fe₂Ti در زمینه‌ی TiO₂ و Al₂O₃ مشابه با نمونه‌ی ۲۴ ساعت عملیات حرارتی شده، فاز نهایی این محصول را تشکیل داده است (شکل ۶).

برای بررسی ترمودینامیکی وقوع رخداد‌های محتمل در مجموعه‌ی ایلیمینات و آلومینیم با نسبت ۱

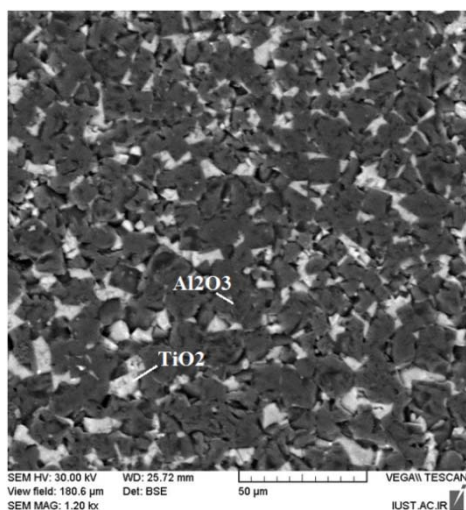
0.6665A (۴)

$\text{FeTiO}_3 + 2\text{Al} = \text{FeTi} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (۵)

در موقعیت مناسب‌تری برای تشکیل قرار می‌گیرد.

$\text{FeTiO}_3 + 2\text{Al} = \text{Fe} + \text{TiO}_2 + 0.333\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.333\text{Al}$ (۳)

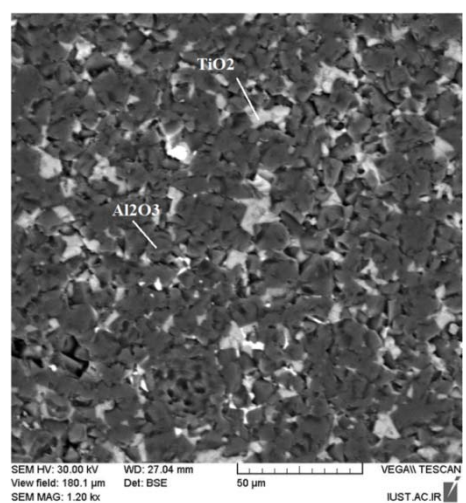
$\text{FeTiO}_3 + 2\text{Al} = 0.5\text{Fe}_2\text{Ti} + 0.5\text{TiO}_2 + 0.6665\text{Al}_2\text{O}_3 +$



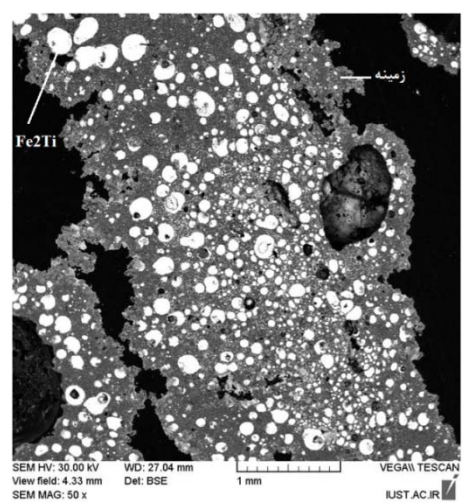
(ب)



(الف)

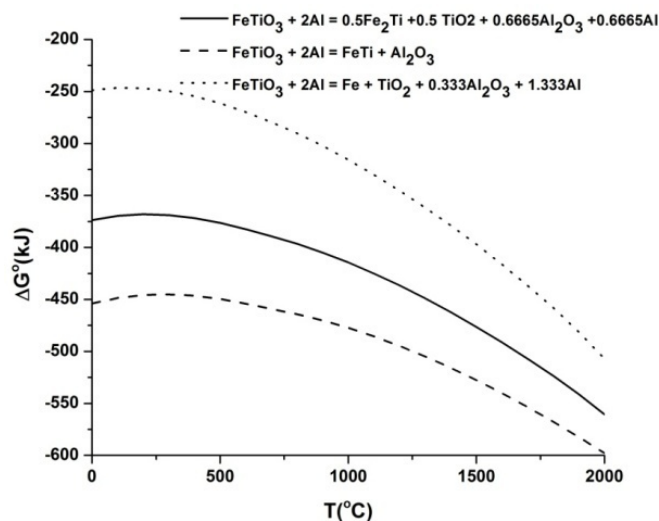


(ت)

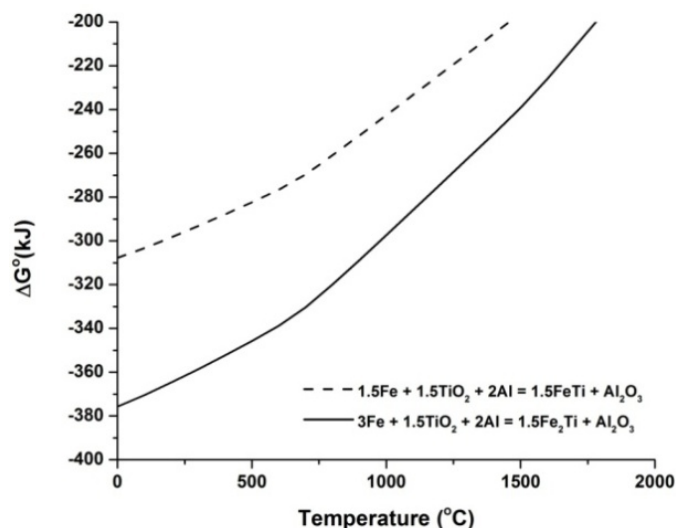


(پ)

شکل ۶ تصویرهای SEM از نمونه‌ی با نسبت مولی ایلمنایت به آلومینیوم ۱ به ۲ که در دمای 740°C عملیات حرارتی شده‌اند. الف) مدت زمان ۲۴ ساعت، بزرگ‌نمایی کم، ب) مدت زمان ۲۴ ساعت، بزرگ‌نمایی بالا، پ) مدت زمان ۷۲ ساعت، بزرگ‌نمایی کم و ت) مدت زمان ۷۲ ساعت، بزرگ‌نمایی بالا.



شکل ۷ مقایسه‌ی انرژی آزاد گیبس مربوط به واکنش‌های محتمل در مجموعه‌ی ایلمنایت و آلومینیم با نسبت مولی ۱ به ۲



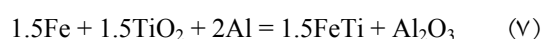
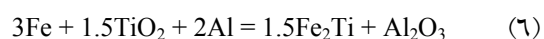
شکل ۸ بررسی تمایل تشکیل ترکیب‌های FeTi, Fe2Ti از آهن، تیتانیا و آلومینیم.

می‌شود که ترکیب Fe₂Ti تمایل بیش‌تری را برای تولید دارد. در محصول نهایی تولید شده با نسبت مولی ۱ به ۲ از ایلمنایت به آلومینیم پس از ۷۲ و ۲۴ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۷۴۰°C، Fe₂Ti به‌عنوان محصول نهایی به‌جای FeTi دیده شد (شکل ۸).

نتیجه‌گیری

- در این تحقیق، ایلمنایت خالص با موفقیت سنتز شد

پس از به‌وجود آمدن تیتانیا و آهن در ساختار در نتیجه‌ی انجام واکنش ۳، رقابت بین دو واکنش ۶ و ۷ تعیین‌کننده‌ی محصول نهایی خواهد بود.



با مقایسه‌ی انرژی‌های آزاد این دو واکنش که توسط نرم‌افزار HSC محاسبه شده است، مشخص

- هنگامی که پودرهای ایلمنایت و آلومینیوم با نسبت مولی ۱ به ۲ مخلوط و در دمای 740°C درون محیط گاز آرگون عملیات حرارتی شدند، ابتدا در اثر واکنش مواد اولیه، آهن، تیتانیا و آلومینا شکل گرفتند. سپس، محصولات حاصل از مرحله قبل و آلومینیوم باقی مانده واکنش دادند و Fe_2Ti در بستری از تیتانیا و آلومینا شکل گرفت.

تا از حضور ناخالصی‌هایی که نحوه‌ی تأثیر آن‌ها بر واکنش‌ها مشخص نیست، جلوگیری شود.

- مرحله‌ی اول از واکنش‌های محتمل بین ایلمنایت، آلومینیوم و گرافیت که به واکنش ایلمنایت و آلومینیوم مربوط می‌شد، با تحلیل دستگاه دوتایی ایلمنایت و آلومینیوم بدون حضور گرافیت، بررسی شد.

مراجع

1. Hajalilou. A, Hashim .M, Nahavandi. M, and Ismail .I, "Mechanochemical carboaluminothermic reduction of rutile to produce $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite," *Advanced Powder Technology*, Vol. 25, pp. 423-429, (2014).
2. Senthil Kumar. A, Raja Durai. A, and Sornakumar. T, "Machinability of hardened steel using alumina based ceramic cutting tools," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 21, pp. 109-117, (2003).
3. Geric. K, "Ceramics Tool Materials with Alumina Matrix," ADEKOMay 18th 2010.
4. Yin. Z, Huang. C, Zou. B, Liu. H, Zhu. H, and Wang. J, "High temperature mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ micro-nano-composite ceramic tool materials," *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 8877-8883, (2013).
5. Yin. Z, Huang. C, Zou. B, Liu. H, Zhu. H, and Wang. J, "Study of the mechanical properties, strengthening and toughening mechanisms of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ micro-nano-composite ceramic tool material," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 577, pp. 9-15, (2013).
6. Chen. X, Zhai. H, Wang. W, Li. S and Huang. Z, "A TiC_x reinforced Fe (Al) matrix composite using in-situ reaction," *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 23, pp. 13-17, (2013).
7. Arsenault. R. J, Fishman, S, and Taya. M, "Deformation and fracture behavior of metal-ceramic matrix composite materials," *Progress in Materials Science*, Vol. 38, pp. 1-157, (1994).
8. Lee. J. H, Ko. S. K, and Won. C. W, "Sintering behavior of Al_2O_3 -TiC composite powder prepared by SHS process," *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, pp. 989-996, (2001).
9. Zhang. Y, Wang. L, Jiang. W, Bai. G, and Che. L, "Effect of Fabrication Method on Microstructure and Properties of Al_2O_3 -TiC Composites," *Materials Transactions*, Vol. 46, pp. 2015-2019, (2005).
10. Mahmoodian. R, Hassan. M. A, Rahbari. R. G, Yahya. R, and Hamdi. M, "A novel fabrication method for $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fe functional material under centrifugal acceleration," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 50, pp. 187-192, (2013).

-
11. Zou. Z, Li. J, and Wu. Y, "The Study of Self-propagating High-temperature Synthesis of TiC- Al_2O_3 /Fe Composites from Natural Ilmenite " *Key Engineering Materials*, Vol. 280-283, pp. 1103-1106, (2005).
 12. Zou Z, Yin. C, Wu. Y, and Li. X, "Fabrication of Fe-Al intermetallic/TiC- Al_2O_3 ceramic composites from ilmenite by reaction sintering," *Key Engineering Materials*, Vol. 336-338, pp. 1501-1504, (2007).
 13. Zou. Z, Wu. Y, C. Yin, and Li. X, "Preparation of Fe-Al intermetallic / TiC- Al_2O_3 ceramic composites from ilmenite by SHS," *Journal Wuhan University of Technology*, Materials Science Edition, Vol. 22, pp. 706-709, (2007).
 14. Willis. P. E, Welham, N. J and Kerr. A, "Ambient temperature formation of an alumina-titanium carbide-metal ceramic," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, pp. 701-708, (1998).
 15. Tang. A, Liu. S, and Pan. F, "Novel approaches to produce Al_2O_3 -TiC/TiCN-Fe composite powders directly from ilmenite," *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 23, pp. 501-507, (2013).
 16. Zargaran. I, "Preparation of TiC- Al_2O_3 /Fe composites using combustion synthesis from ilmenite " *M.Sc thesis*, Departman of material engineering Tehran University, Iran, (2005).
 17. Suryanarayana. C, "Non - Equilibrium Processing of Material", 1 ed. Vol. 2: *Pergamon Materials series*, (1999).
 18. "HSC Chemistry " Vol. A. Roine, 5.11 ed. Finland: Outokumpu Research Oy .Pori.
-

بررسی مُرفولوژی سطح و خواص مکانیکی و حرارتی ماده‌ی مرکب پلی آمید ۶- آلومینای گاما بهبود یافته با کوپلی مر اتیلن اکتین گرافت شده با مالئیک انیدرید*

فاطمه السادات حسینی^(۱) سهیل سمعی^(۲) محمد رحیم واثقی جهرمی^(۳) ابراهیم احمدلو^(۴)

چکیده پلی آمیدها از جمله پلاستیک‌های مهندسی هستند که کاربرد بسیار وسیعی در صنایع مختلف دارند. با استفاده از پرکننده‌های معدنی، می‌توان خواص مکانیکی و حرارتی این پلاستیک‌ها را بهبود داد. این تحقیق، در راستای بهبود خواص پلی آمید انجام شده است. در این مقاله، پلی آمید ۶- γ - Al_2O_3 بهبود یافته با کوپلی مر اتیلن اکتین گرافت شده با مالئیک انیدرید با میزان‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از پودر آلومینا به کمک دستگاه روزن‌رانی با دو مارپیچ سنتز شد. خواص مکانیکی و حرارتی و مُرفولوژی سطحی نمونه‌های ماده‌ی مرکب بررسی شد. نتایج نشان دادند که استحکام کششی و مقاومت به ضربه‌ی پلی آمید ۶- آلومینای گاما به‌ترتیب با استفاده از آلومینای گاما و اتیلن اکتین کوپلیمر پیوند شده با مالئیک انیدرید (EOC-g-MAH) بهبود می‌یابد. بررسی مُرفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که توزیع مناسبی از ذرات آلومینا در زمینه‌ی پلی آمید وجود داشته است. این همگنی، ناشی از اختلاط مناسب در دستگاه روزن‌رانی با دو مارپیچ که نیروی برشی بالایی را اعمال می‌کند، بوده است. خواص حرارتی نمونه‌ها با استفاده از آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA) بررسی شد. نتایج نشان دادند که با افزایش میزان آلومینا، مقاومت و تخریب حرارتی افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی پلی آمید ۶، آلومینای گاما، کوپلی مر اتیلن اکتین، خواص مکانیکی، خواص حرارتی، مُرفولوژی سطحی.

The Study of Surface Morphology and Thermal and Mechanical Properties of Polyamide 6-Gamma Alumina Composite Modified with Ethylene Octene Copolymer Grafted by Maleic Anhydride

F. S. Hosseini S. Sameie M. R. Vaseghi Jahromi E. Ahmadloo

Abstract Polyamides are engineering plastics that have many applications in different industries. Using mineral fillers, the thermal and mechanical properties of these plastics can be improved. This research has been conducted in order to improve the properties of polyamide. In this paper, Polyamide 6- γ - Al_2O_3 modified with ethylene octene copolymer and grafted by maleic anhydride was synthesized using a double-screw extruder. The weight percents of alumina powder were considered to be 5, 10 and 15%. The mechanical and thermal properties as well as the morphology of the composite samples were examined. It was observed that the tensile strength and impact resistance of polyamide 6-gamma-alumina are improved using the gamma-alumina and EOC-g-MAH, respectively. The study of morphology of the composite samples with scanning electron microscope (SEM) also showed that there exists a favorable distribution of alumina particles in the polyamide matrix so that this homogeneity was considered to be due to the appropriate mixing stage which was conducted within the double-screw extruder with the application of high shear stresses. Thermal properties of the composite samples were investigated using TGA thermal analysis and the results showed that the resistance and thermal degradation of the samples increase with an increase in the amount of alumina used.

Keywords Polyamide 6, γ -Alumina, Ethylene Octene Copolymer, Mechanical properties, Thermal properties, Surface morphology.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۳/۲۶ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۴/۱/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، دانش آموخته کارشناسی ارشد، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب.

(۲) استادیار گروه مهندسی پلی مر، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب.

(۳) استادیار گروه مهندسی پلی مر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز.

(۴) دانش آموخته کارشناسی ارشد، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب.

مقدمه

پلی آمیدها از جمله ترموپلاستیک‌های مهندسی مورد توجه در صنایع هستند که با خواصی مانند سخت‌پایی مناسب، ضریب انبساط حرارتی پایین و ویژگی‌های مناسب عایق‌کاری، به‌طور گسترده در بسیاری از کاربردها به‌کار می‌روند [1]. پرکننده‌های معدنی مانند خاک رس، تالک، دانه‌های شیشه و اکسید آلومینیم می‌توانند به ترموپلاستیک‌های تجاری افزوده شوند و خواص آن‌ها را بهبود بخشیده و قیمت نهایی محصول را کاهش دهند. به‌عنوان نمونه، مدول کش‌سان و مقاومت به حرارت این پلی‌مرها با به‌کارگیری فازهای سرامیکی در ابعاد میکرونی و نانومتری [2]، بهبود می‌یابند، اما، ترکیب این نمونه از پرکننده‌ها با زمینه‌ی پلی‌مری، معمولاً به کاهش شدید مقاومت به ضربه و ازدیاد طول تا شکست منجر می‌شود [1,3]. از این‌رو، برای توازن خواص مکانیکی باید از افزودنی‌های دیگر به‌منظور بهبود خواص نهایی محصول استفاده کرد. مثلاً چاو و همکاران در تحقیق خود، از نانوخاک رس برای بهبود خواص مکانیکی آلیاژ PA6/PP استفاده کرده‌اند و به‌این ترتیب، افزایش مدول کش‌سان و استحکام و کاهش چقرمگی نانوماده‌ی مرکب حاصل را گزارش کرده‌اند. برای جلوگیری از کاهش چقرمگی، از مواد بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه در نانومواد مرکب زمینه پلی‌مری استفاده می‌شود. در این مطالعه، با به‌کارگیری بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه نوع MAH-g-PP، استحکام کششی از حدود ۳۹ MPa به ۵۰ MPa افزایش یافت و ازدیاد طول تا شکست به‌میزان ۱/۵ درصد بهبود یافت [4].

از جمله‌ی این بهبود دهنده‌ها، الاستومرهایی مانند کوپلی‌مر پلی‌اتیلن- پروپیلن پیوند شده با مالئیک انیدرید (EPR-g-MAH) و لاستیک استایرن اتیلن بوتادین استایرن پیوند شده با مالئیک انیدرید (SEBS-g-MAH) بیش‌تر استفاده شده است [5,6].

بهبود دهنده‌های مقاومت به ضربه در واقع مقاومت به ضربه را در نمونه‌های ماده‌ی مرکب بهبود

می‌بخشد. نکته‌ی قابل توجه این است که باید توازنی برای استحکام و چقرمگی ایجاد شود تا ماده‌ی مرکب چقرمه شود و استحکام کششی مناسبی پیدا کند. با این‌حال، در ماده‌ی مرکب سه جزئی که شامل ترموپلاستیک، پرکننده‌ی معدنی و بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه می‌باشد، وجود جزء بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه کمپلکسی با ساختار ریزی ایجاد می‌کند که به بهبود سازگاری بین ترموپلاستیک و پرکننده‌های معدنی و هم‌چنین، سازگاری بین بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه و زمینه‌ی پلی‌مری کمک می‌کند.

کوپلیمر اتیلن اکتن (EOC) یک پلاستومر پلی‌آلفینی جدید است که اخیراً توسط شرکت اگزان‌میل و با نام تجاری اگزکت عرضه شده است. این پلاستومرهای آلفینی با استفاده از کاتالیزور متالوسن با خواص الاستومری منحصر به‌فرد تولید شده است. در مقایسه با الاستومرهایی مانند الاستومر اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM)، کوپلی‌مر اتیلن اکتن، فراوری مناسب‌تر، اختلاط آسان‌تر و پراکندگی بهتر با ترموپلاستیک‌های دیگر حاصل می‌شود [7,8]. این کوپلی‌مر با توجه به ساختار آلفینی که دارد، در مقایسه با پلاستیک‌های مهندسی دیگر دارای گروه‌های قطبی مانند پلی‌امید، سازگاری بیش‌تری با ترموپلاستیک‌های آلفینی دارد.

به‌عنوان مثال، واهیت و همکاران [7]، کوپلی‌مر اتیلن اکتن را به‌عنوان عامل چقرمه کننده برای تولید نانوماده‌ی مرکب چقرمه شده‌ی PA6/PP به‌کار برده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که افزودن کوپلی‌مر اتیلن اکتن به ماده‌ی مرکب موجب افزایش چقرمگی محصول می‌شود، اما به‌دلیل اختلاف قطبی شدن بین PA6 و کوپلی‌مر اتیلن اکتن، سازگاری کاهش می‌یابد که این خود محدودیت برای استفاده از این کوپلی‌مر ایجاد می‌کند. برای بهبود سازگاری پلاستومرهایی مانند اتیلن اکتن کوپلی‌مر، آن‌را با مالئیک انیدرید پیوند می‌زنند تا میزان قطبی بودن آن‌ها افزایش یابد. الاستومرهای مالئیه شده از جمله EPR-g-MAH،

۶- آلومینا را از طریق پلی‌مرسازی درجا مطالعه کرده‌اند [10]، اما چقرمگی این نوع ماده‌ی مرکب و چگونگی تهیه‌ی آن با حداقل ۱۰ درصد پودر آلومینا از طریق آلیاژسازی مذاب، مطالعه نشده است و یا کم‌تر به آن پرداخته شده است. پرکننده‌ها در مقیاس نانو گران هستند و بنابراین، تحقیقات روی ماده‌ی مرکب پلی‌آمید چقرمه با پودر آلومینا در مقیاس میکرونی، به دلیل کاهش هزینه، ضروری به نظر می‌رسد. هدف از انجام این تحقیق، تولید ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶-آلومینا با استحکام، چقرمگی و پایداری حرارتی مناسب به کمک فرایند ذوب که دارای کاربرد صنعتی بسیاری است، می‌باشد. در اولین بخش از این پژوهش، به اثر بخشی آلومینا به عنوان پرکننده و تقویت کننده پرداخته شده است و در مرحله‌ی دوم، تأثیر کوپلی‌مر اتیلن اکتین مالئیت شده (MAH-g-EOC) به عنوان بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه برای ماده‌ی مرکب آلومینا/PA6 بررسی می‌شود و مرفولوژی سطح، خواص مکانیکی و پایداری حرارتی آن به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تجزیه و تحلیل مکانیکی و وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مطالعه شده است.

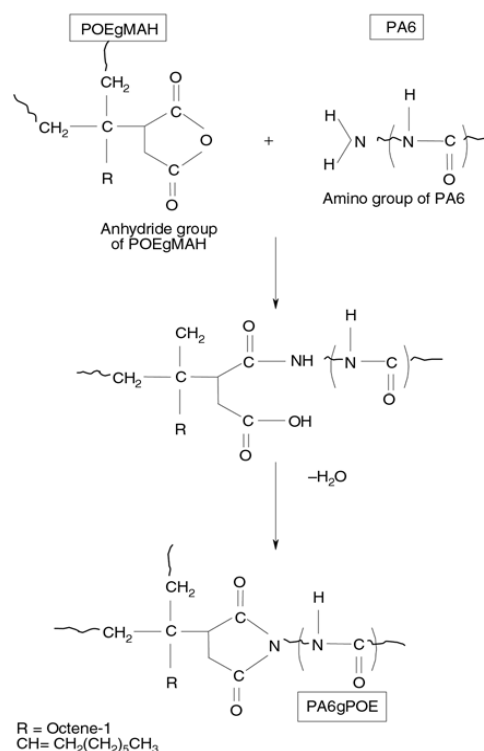
مواد و روش‌های آزمایش

در این تحقیق، پلی‌آمید ۶ با چگالی g/cm^3 و شاخص جریان مذاب برابر با $g/10\ min$ ۴ و $1/14$ در دمای $230^\circ C$ از شرکت پلاستیک‌های مهندسی تيسان ترکیه تهیه شده است. بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه از نوع اتیلن اکتین کوپلی‌مر (EOC) با نام تجاری اگرکت ۰۲۰۳ با چگالی g/cm^3 ۰/۸۷ و شاخص جریان مذاب برابر با $g/10\ min$ ۳ از کمپانی اکسون موبیل آمریکا خریداری شده است. سازگار کننده‌ی پایه پلی‌اتیلن با چگالی کم، گرافت شده با ۱ درصد وزنی مالئیک انیدرید (PE-g-MAH) و با شاخص جریان مذاب برابر با $g/10\ min$ ۱/۷، از شرکت کران‌گین ایران و پودر Al_2O_3 (آلومینای گاما) به صورت پودر بهبود نیافته با مساحت سطح ویژه‌ی برابر با m^2/g ۱۹۰-۱۲۰، قطر میانگین حدود ۶۳ میکرون و چگالی g/cm^3 ۳/۹۴ از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

SEBS-g-MAH و EPDM-g-MAH

ترموپلاستیک‌هایی مانند پلی‌اتیلن پیوند زده شده توسط انیدرید مالئیک، می‌توانند هم به عنوان بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه و هم به عنوان سازگار کننده برای آلیاژ پلی‌آمید/پلی‌آلفین عمل کنند [5,6]. در واقع، مالئیک انیدرید در اثر واکنش با گروه انتهایی پلی‌آمید، کوپلی‌مر پیوندی تشکیل می‌دهد و نقش عامل جفت کننده را بازی می‌کند. این عامل، پراکندگی فاز آلفینی غیر قطبی را در زمینه‌ی پلی‌آمید قطبی را بهبود می‌بخشد (شکل ۱).

مطابق با گزارش تحقیقات لیم و همکاران [9]، چقرمگی شکست نانومواد مرکب سه‌تایی، پلی‌آمید ۶/organoclay / الاستومر پلی‌اتیلن اکتین (نوع دیگری از کوپلی‌مر اتیلن اکتین) به همراه کوپلی‌مر اتیلن اکتین گرافت شده با انیدرید مالئیک، به میزان قابل توجهی افزایش یافته است.



شکل ۱ واکنش شیمیایی بین پلی‌آمید و پلی‌اکتین کوپلی‌مر پیوند شده با مالئیک انیدرید [7]

برخی از محققان تهیه‌ی نانوماده‌ی مرکب پلی‌آمید

تهیه نمونه‌ها

برای آماده‌سازی نمونه‌های ماده‌ی مرکب، ابتدا پلی‌آمید ۶ و پودر آلومینای گاما برای حذف رطوبت جذب شده درون کوره در دمای 80°C به مدت زمان ۶ ساعت خشک شد و سپس، مجموعه مطابق با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱)، مخلوط شد و عمل آلیاژسازی با استفاده از دستگاه روزن‌رانی دومارپیچ هم‌سان‌گرد (ساخت شرکت آلمانی کالین) با نسبت طول به قطر ۴۰ انجام گرفت. دمای فرایند درون دستگاه روزن‌رانی از ابتدا تا محل قالب برابر با 210°C تا 240°C و سرعت چرخش مارپیچه حدود ۲۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد. برای حذف هوای باقی‌مانده حین آلیاژسازی، پمپ خلاء در دستگاه روزن‌رانی قرار گرفت. در ادامه، نمونه‌های روزن‌رانی و گرانول شده و نمونه‌های آزمون کشش و ضربه مطابق با استاندارد ASTM با استفاده از دستگاه قالب‌گیری تزریقی‌های تیان (ساخت چین) آماده شدند. برای تمام نمونه‌ها، شرایط تزریق عبارت بود از: دمای تزریق بین 210°C تا 240°C ، دمای قالب برابر با 70°C و فشار تزریق برابر با ۵۰ MPa. در نهایت، نمونه‌ها در کوره‌ی خلاء در دمای 70°C به مدت ۲ ساعت خشک شدند و پس از آن، در محلی خشک در دمای محیط (دمای $27 \pm 2^{\circ}\text{C}$) نگهداری شدند.

تعیین خواص نمونه‌ها

آزمون‌های مکانیکی. آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM D638 و با استفاده از دستگاه کشش Zwick 1485 در دمای محیط با سرعت ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون ضربه نوع آیزود با استفاده از نمونه‌های شیاردار بر اساس استاندارد ASTM 256 در دستگاه ضربه‌ی نوع تویوسیکی در دمای محیط انجام شد.

بررسی رفتار حرارتی. برای بررسی تأثیر میزان آلومینای گاما بر رفتار حرارتی آلیاژهای ۶، ۸، ۹، ۱۰ (جدول ۱)، آزمون وزن‌سنجی حرارتی (با استفاده از دستگاه مدل Q50) در محدوده دمایی 25°C تا 600°C و با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و تحت گاز نیتروژن انجام شد. نمونه‌ها به ترتیب دارای ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی پودر آلومینای گاما بودند.

بررسی مورفولوژی سطح. مورفولوژی سطح نمونه‌های آلیاژ شده با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی (مدل فیلیپس) بررسی شد. نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شدند و پس از پوشش‌دهی سطح شکست با طلا، مطالعات میکروسکوپی انجام شد. تصویربرداری تحت ولتاژ ۲۰ کیلوولت و با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر انجام شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی مواد اولیه در نمونه‌های ماده‌ی مرکب*

شماره‌ی نمونه	نام‌گذاری نمونه	PE-g-MAH (wt.%)	اتیلن اکترین کوپلی‌مر (wt.%)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (wt.%)	پلی‌آمید ۶ (wt.%)
۱	PA/F5	–	–	۵	۹۵
۲	PA/F10	–	–	۱۰	۹۰
۳	PA/F15	–	–	۱۵	۸۵
۴	PA/M5/E5	۵	۵	–	۹۰
۵	PA/M5/E10	۵	۱۰	–	۸۵
۶	PA/M5/E15	۵	۱۵	–	۸۰
۷	PA/M5/E20	۵	۲۰	–	۷۵
۸	PA/F5/M5/E15	۵	۱۵	۵	۷۵
۹	PA/F10/M5/E15	۵	۱۵	۱۰	۷۰
۱۰	PA/F15/M5/E15	۵	۱۵	۱۵	۶۵

*علائم PA، F، M و E به ترتیب نشان‌دهنده‌ی پلی‌آمید ۶، آلومینای گاما، مالئیک انیدرید گرافت شده و کوپلی‌مر اتیلن اکترین می‌باشند.

بحث و نتایج

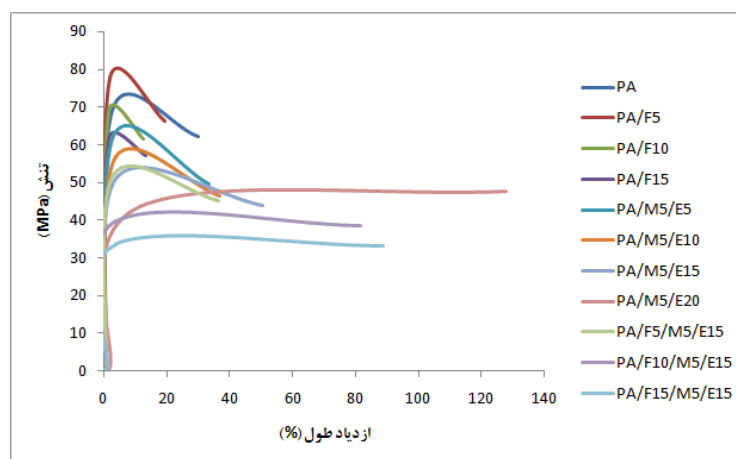
خواص مکانیکی

خواص مکانیکی مواد مرکب پلی آمید ۶/آلومینای گاما بهبود یافته و بهبود نیافته، در شکل های (۲)، (۳) و (۴) ارائه شده اند.

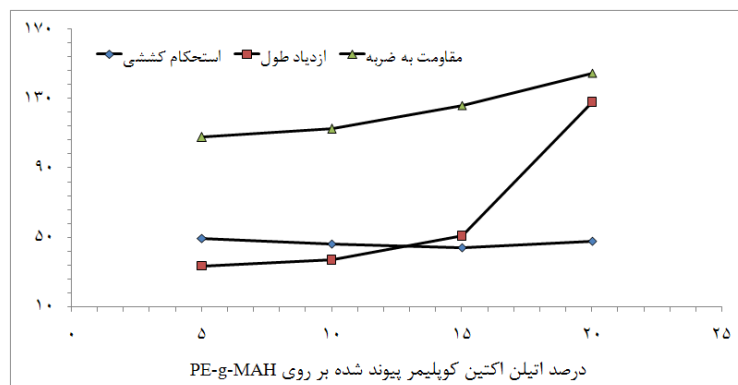
در شکل (۲)، نمودار تنش- کرنش همگی نمونه های ماده ی مرکب پلی آمید ۶/آلومینای گاما در حالت بهبود یافته و نیافته ارائه شده است. شکل (۳)، تأثیر کوپلی مر اتیلن اکترین مالئیت به بر خواص مکانیکی پلی آمید ۶ خالص را نشان می دهد. همان گونه که در این شکل و جدول (۲) مشاهده می شود، با به کارگیری بهبود دهنده ی مقاومت به ضربه، (-g-EOC MA)، استحکام کششی (شکل (۲)) و مدول یانگ (جدول (۲)) کاهش یافته اند، به طوری که بیش ترین کاهش مربوط به بالاترین میزان بهبود دهنده است. در واقع، این کاهش به علت مدول یانگ پایین ماده ی بهبود دهنده است که منجر به ازدیاد طول بیش تر شده است. افزون بر این، در شکل (۳)، مقاومت به ضربه با افزایش میزان بهبود دهنده افزایش یافته است که دلیل آن، انتقال بهتر تنش در طول سطح مشترک ترکیب ها می باشد. در واقع، اگر فاز بهبود دهنده ی مقاومت به

ضربه به خوبی پراکنده شود، می تواند به طور مؤثری به عنوان عامل توزیع تنش عمل کند و کرنش شکست در فاز اصلی را بهبود بخشد. افزون بر این، تأثیر میزان آلومینا بر پلی آمید بهبود یافته و بهبود نیافته، در شکل (۴) نشان داده شده است.

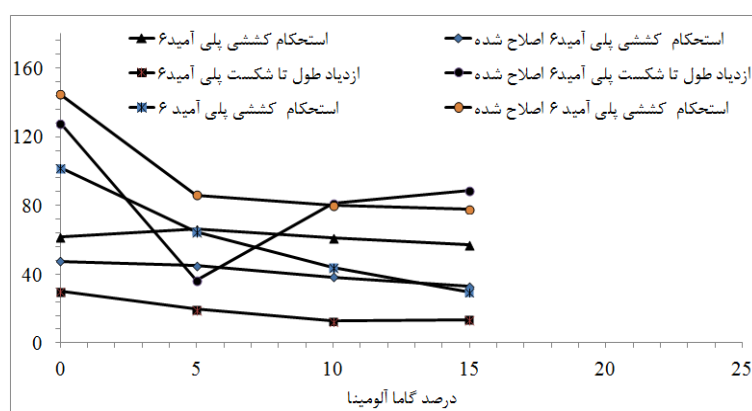
با بررسی نتایج ارائه شده در جدول (۲) و شکل (۴)، می توان مشاهده کرد که در نمونه های حاوی پرکننده ی آلومینای گاما و پلی آمید ۶ بهبود نیافته، استحکام و ازدیاد طول تا نقطه ی شکست کم تر از پلی مر خالص است که علت آن، درگیری زنجیرهای پلی مری با آلومینای گاما است. این برهم کنش، از کشیدگی زنجیرهای پلی مر جلوگیری می کند و در نتیجه، ازدیاد طول تا نقطه ی شکست کاهش می یابد. افزایش میزان آلومینا تا ۱۵ درصد وزنی، با پدیده ی کلوخه ای شدن همراه شده است. بنابراین، نمونه ی حاوی ۱۵ درصد آلومینا، ازدیاد طول کل کم تری را در مقایسه با نمونه ی حاوی ۱۰ درصد آلومینا نشان داده است. افزون بر این، افزایش میزان ازدیاد طول تا نقطه ی تسلیم در مواد مرکب حاوی آلومینا را می توان به بهبود ویژگی های کشسانی زنجیرهای پلی مری در حضور جامد کشسان آلومینا نسبت داد.



شکل ۲ نمودارهای تنش- کرنش مواد مرکب پلی آمید ۶/آلومینای گاما بهبود یافته و بهبود نیافته



شکل ۳ تأثیر کوپلی مر اتیلن اکترین پیوند شده با مالئیک انیدرید بر خواص مکانیکی پلی آمید ۶ خالص



شکل ۴ تأثیر میزان آلومینا بر پلی آمید بهبود یافته و بهبود نیافته

جدول ۲ خواص مکانیکی مواد مرکب پلی آمید ۶/آلومینای گاما قبل و پس از بهبود یافتن

نام گذاری نمونه	استحکام کششی تا نقطه تسلیم (MPa)	استحکام کششی تا نقطه شکست (MPa)	ازدیاد طول تا تسلیم (%)	ازدیاد طول تا شکست (%)	مدول کشسان (GPa)	مقاومت به ضربه (J/m ²)
پلی آمید ۶	۷۰	۶۲	۲/۹	۳۰	۲/۳	۱۰۲
PA/F5	۷۷/۷	۶۶/۳	۲/۱	۱۹/۵	۲/۸	۶۴/۷
PA/F10	۶۸/۹	۶۱/۴	۱/۷	۱۲/۶	۲/۴	۴۴/۱
PA/F15	۶۱/۶	۵۷/۲	۱/۷۲	۱۳/۴	۲/۲	۲۹/۸
PA/M5/E5	۶۳	۴۹/۵	۳/۵	۳۳/۳	۱/۹	۱۰۷/۵
PA/M5/E10	۵۶/۸	۴۶/۳	۳/۸	۳۶/۸	۱/۵	۱۱۲/۴
PA/M5/E15	۵۱/۸	۴۴	۴/۷	۵۰/۶	۱/۳	۱۲۶
PA/M5/E20	۴۳/۶	۴۷/۶	۱۱/۵	۱۲۷/۸	۰/۵	۱۴۴/۶
PA/F5/M5/E15	۵۲	۴۵	۳/۲	۳۶/۴۳	۱/۴	۸۶
PA/F10/M5/E15	۳۹/۶	۳۸/۴	۳/۷	۸۱/۴	۱/۰۷	۸۰
PA/F15/M5/E15	۳۳/۶	۳۳	۳/۹	۸۸/۸	۰/۸	۷۷/۸

درصد وزنی منجر به افزایش استحکام کششی و مدول کش‌سان شده است. دلیل این افزایش این است که اگر چه کوپلی‌مر اتیلن اکترین بهبود دهنده مقاومت به ضربه است و به دلیل تشکیل فاز الاستومری درون زمینه در کرنش‌های بالا مانع از شکست می‌شود و کاهش مدول کش‌سان نهایی ماده‌ی مرکب را به همراه دارد، اما از سوی دیگر، با استفاده از سازگارکننده‌هایی چون مالئیک انیدرید، اتصال بهتری بین فاز الاستومری اتیلن اکترین کوپلی‌مر و پلی‌آمید را به وجود می‌آورد. در واقع، این بهبود در استحکام کششی به علت شکست شبکه‌ی ذرات و جریان ذرات پرکننده درون ساختار زمینه‌ی پلی‌مر به شکل لایه‌های آلومینا است. این پدیده را می‌توان برای مقاومت به ضربه‌ی ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶ هم مشاهده کرد. بهبود ازدیاد طول و استحکام ضربه در این حالت را می‌توان به علت اتصال دوقطبی-دوقطبی و ایجاد پیوند هیدروژنی بین مالئیک انیدرید و گروه انتهایی پلی‌آمید و اتصال دوقطبی-دوقطبی با پودر آلومینا دانست. این دو عامل باعث افزایش مقاومت به ضربه و ازدیاد طول ماده‌ی مرکب شده‌اند.

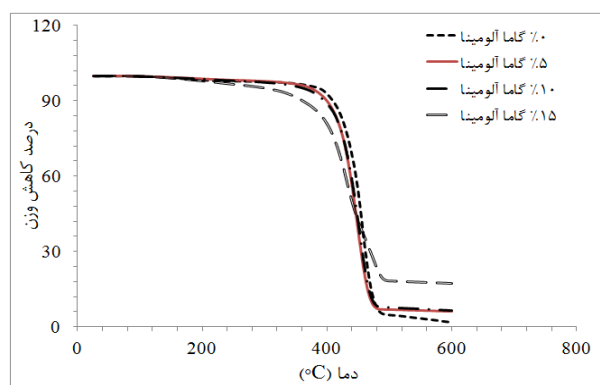
خواص حرارتی

پایداری حرارتی پلی‌آمید ۶ بهبود یافته در حضور پرکننده و عدم حضور پرکننده، به روش وزن‌سنجی حرارتی (TGA) بررسی شد و نتایج در شکل (۵) ارائه شده‌اند.

افزون بر این، ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست در حضور بهبود دهنده و عامل نرم‌کننده روندی متفاوت را نشان می‌دهد. در حضور بهبود دهنده و نرم‌کننده با حضور ۵ درصد ماده‌ی پرکننده، ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست کاهش یافته است. این کاهش نشان‌دهنده‌ی میزان بالای برهم‌کنش بین پلی‌مر پیوند شده و پرکننده‌ی بهبود یافته است. اگر چه با افزایش میزان پرکننده تا ۱۰ و ۱۵ درصد، کلوخه‌ای شدن ذرات پرکننده و در نتیجه، آزادی بیش‌تر زنجیرهای پلی‌مری مشاهده می‌شود و ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست افزایش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، استحکام کششی و مدول کش‌سان پلی‌آمید ۶ خالص و پلی‌آمید بهبود یافته با EOC-g-MA با افزودن ۵ درصد وزنی پرکننده‌ی آلومینای گاما افزایش یافته است. با افزایش میزان پرکننده به‌میزانی بیش از ۵ درصد وزنی، استحکام کششی و مدول کش‌سان کاهش یافته‌اند. این کاهش را می‌توان به کلوخه‌ای شدن ذرات ارتباط داد. با این حال، به‌ازای میزان بالاتر آلومینا (۵ و ۱۰ درصد وزنی)، عدم توزیع ذرات موجب تشکیل ساختارهای متراکم شده می‌شود که این مانع از بهبود خواص مکانیکی خواهد شد. این بیان‌گر عدم توزیع مناسب ذرات پرکننده است.

همان‌گونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، افزوده شدن پرکننده‌ی آلومینا در زمینه‌ی پلی‌آمید تا ۵



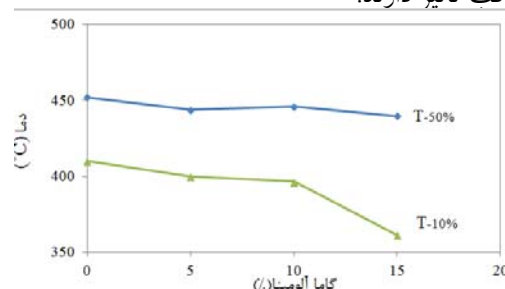
شکل ۵ کاهش وزن نمونه‌های با درصد‌های ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ پودر آلومینای گاما با تحلیل‌گر ترموگرافی متری مدل Q50

مورفولوژی سطح

شکل (۷)، توزیع مناسب ذرات آلومینای گاما در زمینه‌ی پلی‌آمید ۶ را نشان می‌دهد. تصویرهای ۷-الف و ۷-ب، تصویرهای SEM از پلی‌آمید بهبود یافته و چقرمه شده توسط کوپلی‌مر اتیلن اکریل پموند زده شده با مالئیک انیدرید را نشان می‌دهند. برای آلیاژ بدون پرکننده، سطح شکست نمونه‌ها نسبتاً صاف به‌نظر می‌رسد. به دلیل وجود سازگار کننده‌ی مالئیک در این آلیاژ، اختلاط بسیار مناسبی بین اجزاء صورت گرفته است، به‌طوری که تشخیص فاز پراکنده از فاز زمینه مشکل است. به عبارت دیگر، فاز پراکنده در آلیاژ بدون پرکننده کاملاً توسط فاز زمینه پوشیده شده و چسبندگی بسیار مناسبی بین این دو فاز از طریق سازگار کننده ایجاد شده است.

در تصویرهای SEM در شکل ۷، پ تا خ، می‌توان مشاهده کرد که با افزودن تدریجی فاز پرکننده به آلیاژ اولیه، سطح شکست نمونه‌ها به تدریج زبرتر شده است. با افزایش تدریجی غلظت فاز پرکننده، تعداد ذرات پرکننده درون زمینه افزایش یافته که خود سبب زبری سطح شکست شده است. اگر چه تعدادی از حفره‌ها به اندازه‌ی فاز پرکننده که درون زمینه پخش شده‌اند، بر روی سطح شکست نمونه‌ی حاوی ۵ درصد وزنی پرکننده دیده می‌شود، اما به‌نظر می‌رسد که چسبندگی نسبتاً مناسبی بین ذرات جامد پخش شده درون زمینه و زمینه‌ی اطراف آن‌ها وجود داشته باشد. این حالت در تصویرهای SEM مربوط به نمونه‌های حاوی مقادیر بیش‌تری از فاز پرکننده‌ی صلب، به‌وضوح قابل مشاهده است. حضور فاز مالئیک‌دار ممکن است دلیل چسبندگی مناسب بین ذرات جامد و زمینه‌ی پلی‌آمیدی باشد. وجود این چسبندگی در فصل مشترک بین ذرات صلب و زمینه‌ی پلی‌آمیدی، سبب انتقال تنش مؤثر از فاز زمینه به فاز جامد پراکنده می‌شود. نتیجه این که تأثیر قابل توجهی بر سایر خواص از جمله خواص مکانیکی در مقیاس درشت حاصل می‌شود که قبلاً به آن‌ها اشاره شد.

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، پایداری حرارتی و تخریب ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶ با افزودن پودر آلومینای گاما افزایش یافته است. علت این افزایش را می‌توان به وجود ذرات آلومینای گاما و بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه‌ی پیوند شده با مالئیک انیدرید نسبت داد. به عبارت دیگر، به‌علت برقراری پیوند فیزیکی قوی و تأثیر متقابل بین ذرات پرکننده و فاز زمینه، این ذرات در بهبود مقاومت حرارتی ماده‌ی مرکب تأثیر دارند.



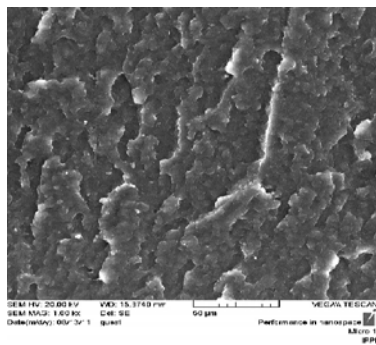
شکل ۶ نمودارهای تغییرات دما برحسب درصد آلومینای گاما مربوط به کاهش ۱۰ و ۵۰ درصد وزنی نمونه‌ها

در شکل (۶)، نتایج حاصل از آزمون وزن‌سنجی حرارتی برای ۱۰ و ۵۰ درصد تخریب نمونه‌های پلی‌آمید بهبود یافته در حضور میزان‌های مختلف از پودر آلومینای گاما و بدون آن رسم و نتایج حاصل در جدول (۳) آورده شده‌اند.

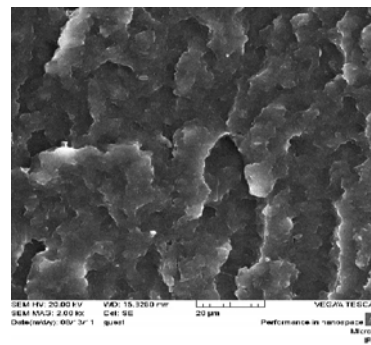
جدول ۳ دمای ۱۰ و ۵۰ درصد تخریب نمونه‌ها در حضور و عدم حضور پودر آلومینای گاما

میزان آلومینای گاما (درصد)	T-10%	T-50%
۰	۴۰۹/۸۴	۴۵۱/۸۵
۵	۳۹۹/۸۵	۴۴۳/۶۵
۱۰	۳۹۶/۳۹	۴۴۵/۷
۱۵	۳۶۱/۲۲	۴۳۹/۶۱

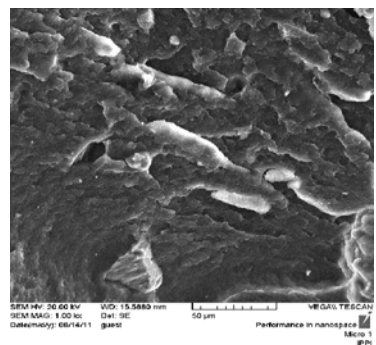
همان‌طور که در جدول (۳) و شکل (۶) به‌وضوح مشاهده می‌شود، حضور ذرات آلومینای گاما موجب محدود شدن حرکت زنجیرهای زمینه‌ی پلی‌مری شده است و به این دلیل، کاهش دمای T-10% و T-50% برای نمونه‌های آلیاژ شده در حضور پرکننده را به همراه داشته است.



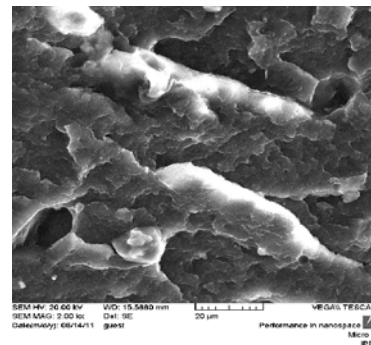
الف



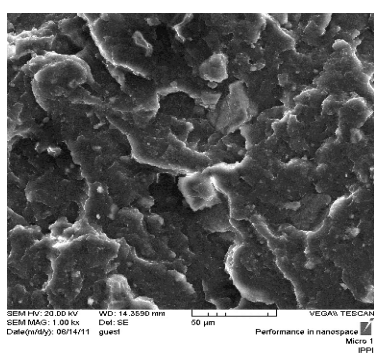
ب



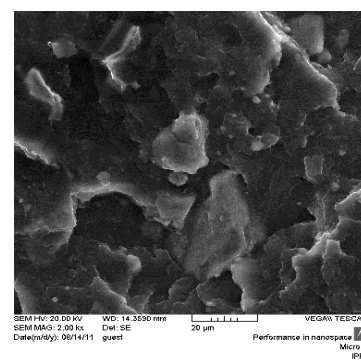
پ



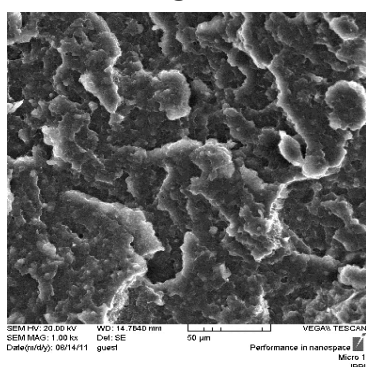
ت



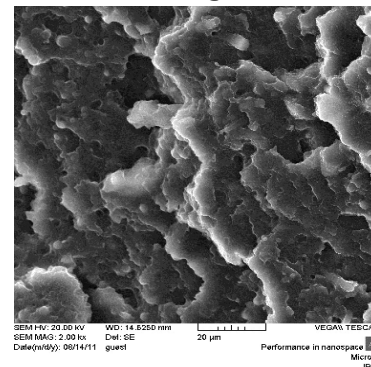
ج



چ



ح



خ

شکل ۷ تصاویرهای SEM از ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶ بهبود یافته در حضور و عدم حضور ماده‌ی پرکننده. (الف و ب) نمونه‌ی PA/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. (پ و ت) نمونه‌ی PA/F5/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. (ج و چ) نمونه‌ی PA/F10/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. (ح و خ) نمونه‌ی PA/F15/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. مخفف‌های PA، M، F و E به ترتیب بیان‌گر پلی‌آمید ۶، پرکننده‌ی آلومینا، مالئیک انیدرید پیوند شده و کوپلی‌مر اتیلن اکتین می‌باشند.

نتیجه گیری

در این مقاله، خواص مکانیکی، حرارتی و مورفولوژی سطح پلی آمید ۶ چقرمه شده و تقویت شده با آلومینای گاما مطالعه شد و نتایج زیر به دست آمد:

۱- به کارگیری کوپلی مر اتیلن اکتن مالئیت شده در پلی آمید ۶ نشان داد که کرنش و مقاومت به ضربه ی پلی آمید ۶ به علت پیوند بین سطحی فاز اصلی پلی آمید و ذرات پراکنده ی اتیلن اکتن کوپلیمر، افزایش می یابد. افزون بر این، به دلیل مدول کش سان کم اتیلن اکتن کوپلیمر، افزایش میزان آن استحکام کششی و مدول یانگ را در مقایسه با پلی آمید ۶ کاهش داد.

۲- با افزودن پودر آلومینا تا ۵ درصد وزنی به زمینه ی پلی آمید، استحکام کششی ماده ی مرکب بهبود یافت و استحکام شکست پلی آمید به میزان ۷ درصد افزایش یافت. دلیل این افزایش، خواص بسیار مطلوب پرکننده های سرامیکی و برهم کنش مناسب بین پرکننده و زمینه ی پلی مری و جهت گیری پرکننده عنوان شد. در نمونه های حاوی بیش از ۵ درصد وزنی پودر آلومینا درون زمینه، به دلیل ازدیاد توده ی ذرات و پدیده ی کلوخه ای شدن ذرات، استحکام کششی و مدول کش سان کاهش یافتند، به طوری که مدول کش سان نمونه ی با ۵ درصد وزنی پرکننده به ترتیب ۱۴/۳ و ۲۱/۴ درصد از

مدول های کش سان نمونه های با ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی پرکننده کم تر به دست آمد.

۳- پایداری حرارتی نمونه های ماده ی مرکب با افزایش میزان پرکننده به میزان کمی افزایش یافت. این افزایش کم به علت حضور فاز سرامیکی و تأثیر ماده ی بهبود دهنده بود.

۴- تصویرهای SEM، یکنواخت بودن ریزساختار نمونه های ماده ی مرکب پلی آمید با ۵ درصد وزنی پودر آلومینای گاما را نشان دادند، به طوری که به ازای میزان های بالاتر از این پودر، کلوخه ای شدن ذرات پرکننده رخ داد و ذرات پرکننده به طور کامل توزیع نشدند.

۵- ماده ی مرکب بهبود یافته ی پلی آمید ۶ و تقویت شده با آلومینای گاما که در این تحقیق تولید شد، می تواند به عنوان قطعات مقاوم با استحکام ضربه ی بالا و مقاومت حرارتی خوب در صنایع مختلف به کار رود.

تشکر و قدردانی

به این وسیله، از کارکنان محترم کارگاه های پلاستیک در دانشگاه آزاد اسلامی واحد داراب، کارشناسان محترم در آزمایشگاه دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز و سایر کسانی که در پیش برد این تحقیق ما را یاری کرده اند، قدردانی می شود.

مراجع

1. Karrad, S., Lopez-Cuesta, JM., Crespy, A. Influence of a fine talc on the properties of composites with high density polyethylene and polyethylene/polystyrene blends. *Journal of Materials Science* 33, 453-461, (1998).
2. Unal H, "Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives", *Materials and Design*, 25, pp 483-487, (2004).
3. Lauke B., "On the effect of particle size on fracture toughness of polymer composites", *Composites Science and Technology*, 68 pp 3365-3372, (2008).

4. Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J., Apostolov A. A., Ishiaku U. S. "Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites", *Polymer*, 44, pp 7427–7440, (2003).
5. Chow, W.S., Ishak Z.A., Kocsis J.K., Apostolov A.A., Ishiaku U.S.: *European Polymer Journal* 41, pp 687-696, (2005).
6. Bai, S .L., Wang G.T., Hiver J.M., G 'Sell, C: *Polymer*. 45, pp 3063-3071, (2004).
7. Wahit M. U., Hassan A. Mohd Ishak Z. A., Rahmat A. R., Abu Bakar A. "Morphology, thermal, and Mechanical behavior of ethylene octene copolymer toughened polyamide 6/polypropylene nanocomposites", *Journal of Thermoplastics Composites Materials*, 19 ,pp 545–567, (2006).
8. Bai S-L., Wang M. "Plastic damage mechanisms of polypropylene/polyamide 6/polyethylene octene elastomer blends under cyclic tension", *Polymer*, 44, pp 6537– 6547, (2003).
9. Lim J.W., Hassan A., Rahmat A.R., Wahit M.U. "Phase Morphology and Mechanical Properties of Rubber-Toughened Polypropylene Nano composites: Effect of Elastomer Polarity", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47, pp 411-419, (2008).
10. Xian Jia, Xiaomei Ling, Influence of Al_2O_3 reinforcement on the abrasive wear characteristic of Al_2O_3 /PA1010 composite coatings, *Wear* 258, 1342–1347, (2005).

بررسی خواص استحکامی اسفنج‌هایی از جنس ماده‌ی مرکب زمینه آلومینیم تولید شده به روش متالورژی پودر*

سمانه نیک سیرت^(۱) علیرضا مجتهدزاده^(۲) مسعود رنگی^(۳)

چکیده

در این تحقیق، اسفنج‌های آلومینیمی تقویت شده با ذرات آلومینا و کاربید سیلیسیم (به میزان‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) با استفاده از عامل فضا‌ساز کلرید سدیم، به روش متالورژی پودر تولید شدند. بررسی‌های انجام گرفته، افزایش چشم‌گیر خواص استحکامی (تنش تسلیم و مدول کش‌سان) اسفنج‌های ماده‌ی مرکب را نسبت به اسفنج آلومینیمی نشان دادند. حضور ذرات سرامیکی در ساختار سلولی اسفنج‌ها، باعث شد تا تنش فشاری به ذرات منتقل شده و خواص استحکامی بهبود یابند. اسفنج ماده‌ی مرکب آلومینیم با ۱۰ درصد کاربید سیلیسیم با استحکام تسلیم $11/85 \text{ MPa}$ و مدول کش‌سان $0/617 \text{ GPa}$ ، بهترین خواص را نسبت به سایر نمونه‌های اسفنجی داشت.

واژه‌های کلیدی اسفنج ماده‌ی مرکب، آلومینا، کاربید سیلیسیم، استحکام فشاری.

An Investigation of the Strength Properties of Aluminium-Based Composite Foams Produced by Powder Metallurgy Method

S. Niksirat M. Rangi A. R. Mojtahedzadeh

Abstract

In this research, aluminum foams reinforced by alumina and silicon carbide particles (5, 10 and 15%wt.) containing sodium chloride as the space-holder component were produced by powder metallurgy method. Strength properties of composite foams (yield strength and elastic modulus) were significantly increased compared with aluminum foams. The presence of ceramic particles within the foam cellular structure caused the compressive stress to be transferred into the ceramic particles and led to an improvement of the strength properties. The aluminum foams reinforced with 10%wt. silicon carbide among all the composite foam samples showed the best mechanical properties (i.e. the yield strength of 11.85 MPa and the elastic modulus of 0.617GPa).

Key Word Composite foam, Alumina, Silicon Carbide, Compressive strength

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۰/۱۲ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۶/۱۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، فارغ التحصیل کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

(۲) دانش‌آموخته‌ی کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات ساوه.

(۳) دکترای مهندسی مواد - بیومواد، عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی پزشکی دانشگاه آزاد، واحد علوم و تحقیقات تهران.

پس از تولید اسفنج‌های ماده‌ی مرکب با زمینه‌ی آلومینیم به‌روش متالورژی پودر، تأثیر تغییر درصد فاز تقویت کننده به‌ازای میزان ثابت تخلخل (درصد یکسان کلرید سدیم) بر خواص مکانیکی و ریزساختار آن‌ها بررسی شده است.

مواد و روش‌های آزمایش

مشخصات مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این پژوهش، در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این تحقیق

ماده‌ی اولیه	شرکت سازنده	اندازه‌ی ذرات پودر (μm)	درصد خلوص
Al	Merck	< 1	> 90
NaCl	Merck	< 300	> 99.5
Al_2O_3	Merck	$63-200$	> 99
SiC	Sd Fine	< 65	> 99

برای تهیه‌ی اسفنج‌های ماده‌ی مرکب، از سه درصد وزنی مختلف از ذرات تقویت کننده درون زمینه‌ی آلومینیم استفاده شد. در بخش بیان نتایج، اسفنج آلومینیمی نوع A، اسفنجی از جنس ماده‌ی مرکب با ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی آلومینا، به‌ترتیب B5، B10 و B15 و اسفنج ماده‌ی مرکب با ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد کاربید سیلیسیم، به‌ترتیب C5، C10 و C15 نام گرفتند. میزان نمک طعام که به‌عنوان عامل ایجاد تخلخل در ساختار اسفنج استفاده شد، برابر با ۵۰ درصد وزنی انتخاب شد. مواد اولیه پس از وزن‌کشی، در یک آسیای گلوله‌ای کم انرژی به‌مدت ۳۰ دقیقه با هم مخلوط شدند تا ترکیبی همگن و یکنواخت از هر سه ماده تشکیل شود. محفظه‌ی آسیاکاری از جنس پلی‌مر بود و گلوله‌ها از جنس آلومینا انتخاب شده بودند تا حد امکان از ایجاد آلودگی ناشی از ساییش در مخلوط پودر جلوگیری شود. از الکل ایتانول به‌میزان ۰/۴ درصد وزنی به‌عنوان پراکنده‌ساز استفاده شد.

مقدمه

در سال‌های اخیر، اسفنج‌های فلزی به‌دلیل خواص ویژه نظیر چگالی کم، خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب، نسبت بالای استحکام به وزن، قابلیت بالا برای جذب انرژی و صوت و بازیافت آسان، به‌طور گسترده‌ای مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند [1-3]. تاکنون، مطالعاتی بر روی تولید اسفنج از فلزاتی مانند آلومینیم، نیکل، تیتانیم، تنگستن، سرب و آهن صورت گرفته است که از میان آن‌ها، تولید اسفنج‌های آلومینیمی صنعتی شده است و بیش‌تر تحقیقات بر روی این فلز انجام می‌گیرد [4].

اسفنج‌های آلومینیمی کاربردهای گسترده‌ای در صنایع خودروسازی، عایق‌بندی بزرگراه‌ها، تولید مبدل‌های حرارتی سیال-سیال، تانک‌های تحت فشار، ماهیچه‌های ریخته‌گری دائم و زره‌های نظامی دارند [3-6].

خواص مکانیکی اسفنج‌های آلومینیمی را می‌توان با تقویت زمینه به صورت افزودن ذرات ریزدانه سرامیکی در آلیاژ پایه به طور ویژه ای بهبود بخشید [7-9]. تولید اسفنج‌های آلومینیمی با متالورژی پودر، به‌دلیل سهولت تولید و امکان تولید محصولاتی نزدیک به شکل نهایی و برخورداری از ساختار سلولی نسبتاً همگن، بسیار مناسب است [10]. در بیش‌تر پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، از ریخته‌گری برای تولید اسفنج‌ها استفاده شده است و در آن‌ها، معمولاً از عوامل اسفنج‌ساز نظیر هیدرید تیتانیم به‌منظور ایجاد حفره در ساختار استفاده شده است. هیدرید تیتانیم در دماهای حدود 450°C ، به تیتانیم و هیدروژن تجزیه می‌شود و حضور گاز هیدروژن باعث ایجاد تخلخل در فضای درونی اسفنج می‌شود [4,5,8].

تأثیر تغییر درصد ذرات فاز دوم بر خواص و ساختار اسفنج‌های تولیدی به‌روش متالورژی پودر کم‌تر مطالعه شده است. در این تحقیق، از پودرهای آلومینا و کاربید سیلیسیم به‌عنوان تقویت کننده درون زمینه‌ی آلومینیمی استفاده شده است و کلرید سدیم عامل ایجاد تخلخل در اسفنج‌های تولیدی بوده است.

بررسی‌های ریزساختاری به‌کمک میکروسکپ الکترونی روبشی مجهز به طیف پراش انرژی پرتو ایکس انجام شد.

نتایج و بحث

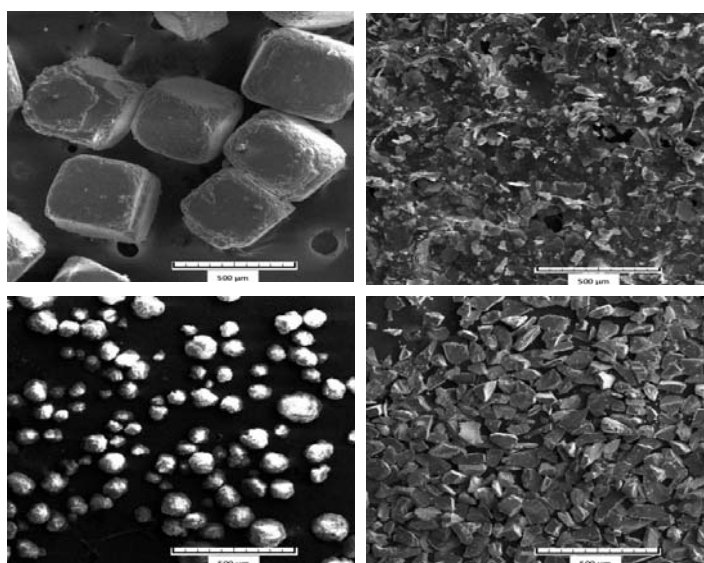
به‌منظور کسب اطلاع از شکل و ریزساختار مواد اولیه‌ی مورد استفاده در تولید اسفنج‌ها، تصویر میکروسکوپی از پودرها تهیه شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱-الف، تصویری از پودر آلومینیم را نشان می‌دهد. ذرات پودر آلومینیم به‌شکل ورقه‌ای و بسیار نازک هستند و شکل هندسی خاص و منظمی ندارند. شکل ۱-ب، ساختار مکعبی و بسیار منظم ذرات نمک طعام را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نمک طعام که به‌عنوان عامل ایجاد تخلخل در این پژوهش استفاده شده است، درشت دانه است و توزیع اندازه ذرات آن با توجه به شکل، در محدوده‌ی تقریبی ۳۰۰ تا ۶۰۰ میکرومتر قرار دارد. تصویرهای (۱-پ) و (۱-ت)، به‌ترتیب ذرات کاربید سیلیسیم و آلومینا را نشان می‌دهند. ذرات کاربید سیلیسیم به‌شکل چند گوشه‌ی نامنظم با لبه‌های تیز و ذرات آلومینا به‌شکل کره‌هایی که چندان هموار و مسطح نیستند، مشاهده می‌شوند.

مجموعه‌ی پودر پس از مخلوط شدن، با استفاده از یک قالب فولادی به‌شکل استوانه به‌ابعاد قطر ۱۵ و طول ۳۰ میلی‌متر، متراکم شدند. پس از متراکم‌سازی، اسفنج‌های استوانه‌ای شکل در کوره‌ی لوله‌ای با محیط گاز آرگون در دمای 570°C به‌مدت ۵ ساعت تق‌جوشی شدند. آخرین مرحله‌ی تولید اسفنج‌های ماده‌ی مرکب، لیچینگ آن‌ها در آب به‌منظور انحلال کلرید سدیم و ایجاد تخلخل در ساختار بود. با انحلال کلرید سدیم، فضاهای خالی در ساختار ماده‌ی مرکب ایجاد شد که باعث کاهش وزن و در نتیجه، کاهش چگالی اسفنج‌ها گردید. میزان تخلخل موجود در اسفنج‌ها پس از عملیات جداسازی و خشک شدن آن‌ها، با استفاده از رابطه‌ی (۱) محاسبه شد:

$$\rho^* = \rho / 2.7 \quad (1)$$

در این رابطه، ρ چگالی اسفنج تولیدی است که با اندازه‌گیری جرم و حجم آن‌ها به‌دست می‌آید و ρ^* چگالی نسبی اسفنج است.

استحکام اسفنج‌ها با انجام آزمون فشار با نرخ کرنش 1 s^{-1} با استفاده از سه نمونه‌ی مختلف از هر یک از گروه‌های A، B5، B10، B15، C5، C10 و C15 انجام شد تا بتوان از صحت نتایج اطمینان یافت. نمونه‌ها پس از برش، سنباده‌زنی و صیقل‌کاری با خمیر الماسه، برای مطالعات ریزساختاری آماده شدند.



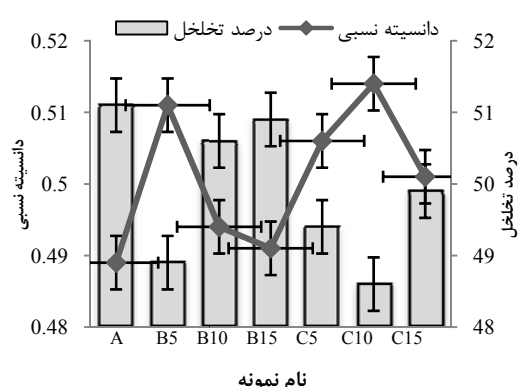
شکل ۱ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از پودرهای آلومینیم (الف)، نمک طعام (ب)، کاربید سیلیسیم (پ) و آلومینا (ت)

برای سه نمونه‌ی مختلف از هر گروه با هدف مقایسه‌ی بهتر ارائه شده‌اند. در این جدول، تنش تسلیم محل اولین پیک مشاهده شده در نمودار است که در نتیجه‌ی ناپایداری موم‌سان قبل از کاهش نیرو رخ داده است. تنش تخت، محل برخورد خط‌های بهینه‌ی گذرا (Trend line) از منطقه‌ی کش‌سان حین بارگذاری و منطقه شبه تخت می‌باشد. کرنش چگالش، محل برخورد خط‌های بهینه‌ی گذرا (Trend line) از منطقه‌ی تنش تخت و منطقه‌ی چگالش است. چگالی یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر رفتار فشاری اسفنج‌های ماده‌ی مرکب است. تنش در مرحله‌ی تخریب سلول‌ها به نسبت افزایش چگالی نمونه‌ی اسفنجی افزایش می‌یابد. شدت چگالش در مرحله‌ی سوّم برای اسفنج چگال‌تر به همان نسبت بیش‌تر است، اما در این مطالعه که چگالی نمونه‌های اسفنجی تا حد زیادی برابر بود، تغییر درصد ذرات تقویت کننده تنها عامل مؤثر بر خواص مکانیکی بود. در ادامه‌ی مقاله، تأثیر این عامل بررسی خواهد شد.

تنش مسطح، میزان تنش بعد از تنش تسلیم است. معمولاً منطقه‌ای که در آن افت تنش رخ می‌دهد، با میزان تغییر شکل قابل توجهی همراه است. در تعریف تنش مسطح و کرنش چگالش اختلاف‌هایی وجود دارند، اما کرنش چگالش معمولاً کرنشی است که در آن، نمودار از حالت شیب تقریباً ثابت و افقی خارج می‌شود و تنش شروع به افزایش می‌کند [4,11,12]. افزایش کرنش چگالش نشان می‌دهد که اسفنج ماده‌ی مرکب تولیدی قابلیت جذب انرژی بیش‌تری دارد و برای کاربردهایی که به جذب انرژی نیاز دارند، مناسب‌تر خواهد بود.

مقایسه‌ی نمودار شکل (۳-الف) با دو نمودار شکل (۳-ب و پ)، تأثیر افزودن فاز دوّم

نتایج مربوط به چگالی نسبی و درصد تخلخل، در نمودار شکل (۲) نشان داده شده‌اند. با توجه به این‌که همه‌ی نمونه‌های اسفنجی دارای ۵۰ درصد وزنی از فضا ساز کلرید سدیم در ساختار خود بودند، انتظار می‌رفت که درصد تخلخل موجود در آن‌ها مشابه باشد. این پیش‌بینی با نتایج ارائه شده در شکل (۲) سازگار است.



شکل ۲ تغییرات چگالی نسبی و درصد تخلخل موجود در نمونه‌های اسفنجی

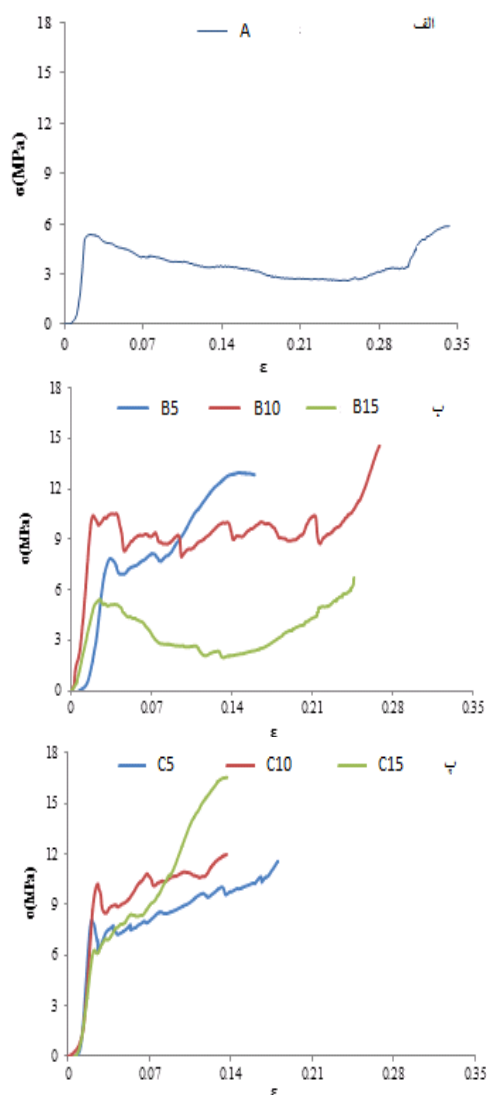
نتایج آزمون فشار برای نمونه‌های اسفنجی با درصدهای مختلف تقویت کننده، در شکل (۳)، الف، ب و پ ارائه شده‌اند. نمودارهای تنش-کرنش برای نمونه‌های مختلف اسفنجی می‌توانند تا حدودی متفاوت باشند، اما همه‌ی آن‌ها از سه ناحیه‌ی مجزا تشکیل شده‌اند:

۱- ناحیه‌ی کش‌سان اولیه که در آن، تنش تقریباً به‌صورت خطی افزایش می‌یابد،

۲- ناحیه‌ی تنش ثابت (تنش مسطح) که در آن، تغییرات تنش اندک است، و

۳- ناحیه‌ی مستحکم شدن مجدد اسفنج و چگالش در نتیجه‌ی به‌هم فشردن شدن سلول‌های تخریب شده. در جدول (۲)، مقادیر میانگین تنش‌های تسلیم، تنش مسطح، مدول کش‌سان و کرنش چگالش

وزنی فاز آلومینا است، مدول کش سان بیشترین مقدار میانگین برابر با 0.502 GPa را دارد و در دو نمونه‌ی A و B5، مقادیری تقریباً مشابه و کم‌تر از نمونه‌ی B10 به دست آمده است. افزایش مدول کش سان موجب افزایش سخت‌پایی نمونه‌ی B10 می‌شود. میزان کرنش کش سان بسیار اندک است و در هر سه نمونه کم‌تر از 0.05 به دست آمده است.



شکل ۳ نمودارهای تنش-کرنش نمونه‌های اسفنجی؛ الف) اسفنج آلومینیومی، ب) اسفنج ماده‌ی مرکب آلومینیم-آلومینا و پ) اسفنج ماده‌ی مرکب آلومینیم-کاربید سیلیسیم

و تشکیل فازهای ماده‌ی مرکب را به وضوح نشان می‌دهد. بررسی منطقه‌ی کشسان در نمونه‌های اسفنجی ماده‌ی مرکب آلومینیم-آلومینا در شکل (۳-ب)، نشان می‌دهد که با افزایش درصد فاز آلومینا از ۵ درصد (B5) به ۱۰ درصد (B10)، تنش تسلیم افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۲)، میانگین تنش تسلیم حاصل از انجام آزمون فشار بر روی سه نمونه، از 7.34 MPa به 9.11 MPa رسیده است و این، افزایش ۲۵ درصدی استحکام فشاری را نشان می‌دهد. حضور ذرات سرامیکی آلومینا در ساختار سلولی اسفنج خصوصاً در دیواره‌ها، باعث می‌شود تا تنش فشاری به ذرات وارد شود و از آنجا که سرامیک مقاومت خوبی در برابر تنش‌های فشاری دارد، تنش تسلیم، مدول کش سان و تنش سطح نمونه‌ها نسبت به نمونه‌ی A افزایش یافته‌اند (جدول (۲) و شکل (۳-ب)). این تغییرات می‌تواند ناشی از اصلاح ریزساختار اسفنج ماده‌ی مرکب نسبت به اسفنج فلزی و افزایش سختی آن و نیز، اصلاح مورفولوژی سلولی با کاهش مقدار فلز در مرزها و حضور ذرات سرامیکی به جای آن‌ها باشد [12,13]. افزایش میزان فاز آلومینا تا ۱۵ درصد (B15)، کاهش تنش تسلیم تا 7.11 MPa مگاپاسکال را که معادل ۲۱ درصد نسبت به نمونه‌ی B5 است، به همراه دارد. احتمال می‌رود که کاهش استحکام با افزایش میزان فاز آلومینا از ۱۰ به ۱۵ درصد به دلیل افزایش تردی ساختار با افزایش فاز ترد تقویت کننده باشد که در نتیجه‌ی آن، مقاومت اسفنج در برابر تنش‌های اعمالی کاهش می‌یابد و دیواره‌ی سلول‌ها سریع‌تر شروع به ریزش می‌کند.

تغییر مدول کش سان روندی مشابه با تغییر تنش تسلیم دارد. مطابق با نتایج ارائه شده در جدول ۲، در نمونه‌ی B10 که حاوی ۱۰ درصد

سطح زیر نمودار تنش- کرنش در نمونه‌های اسفنجی تا محل کرنش چگالش، معیاری از قابلیت جذب انرژی توسط آن‌هاست. بنابراین، هر چه تنش تسلیم و تنش مسطح بالاتر باشند و کرنش چگالش بیش‌تر باشد، سطح زیر نمودار تنش- کرنش بیش‌تر می‌شود و اسفنج تولید شده قابلیت جذب انرژی بالاتری را تا رسیدن به حد چگالش خواهد داشت.

شکل (۳-ب) نشان می‌دهد که کرنش چگالش در نمونه‌ی B5 بسیار کم است. با توجه به کم بودن استحکام تسلیم و تنش مسطح این نمونه، می‌توان نتیجه گرفت که این اسفنج در جذب انرژی بسیار ضعیف عمل خواهد کرد و تغییر شکل آن تا حد چگالش نیز چشم‌گیر نخواهد بود. کرنش‌های چگالش در نمونه‌های B10 و B15 بالاتر و به‌هم نزدیک‌ترند و به‌نظر می‌رسد که با توجه به بیش‌تر بودن سطح تنش‌ها در نمونه‌ی B10، این اسفنج از جنس ماده‌ی مرکب با ده درصد فاز تقویت‌کننده‌ی آلومینا نسبت به دو نمونه‌ی B5 و B15 استحکام و میزان جذب انرژی بالاتری دارد.

بررسی منطقه‌ی دوم (تنش مسطح) در نمودار تنش- کرنش نمونه‌ها نشان می‌دهد که این منطقه چندان تخت نیست و کمی شیب دارد و در ضمن، دندان‌های است. به‌خصوص، در نمونه‌های مطالعه شده مشاهده می‌شود که با افزایش درصد فاز آلومینا، حالت دندان‌های منطقه‌ی دوم در نمونه‌های B5 و B10 تشدید شده است. به‌نظر می‌رسد که افزایش درصد فاز دوم، به‌دلیل ایجاد ناهمگنی در ساختار اسفنجی، موجب ایجاد نوسانات زیادی شده است. در نمونه‌ی B10، رفتار فشاری ترد ایجاد شده است. وجود دندان‌ها، نشان‌دهنده‌ی شکست دیواره‌های سلول‌ها است. مقایسه‌ی منطقه‌ی تنش مسطح در نمونه‌ی B10 با نمونه‌ی B5 در شکل (۳-ب)، نشان می‌دهد که این منطقه با افزایش درصد ذرات آلومینا گسترده‌تر شده و تا کرنش بیش‌تری (تقریباً دو برابر) پیش رفته است. تنش مسطح بالاتر در نمونه‌ی B10 نسبت به نمونه‌های B5 و B15، نشان‌دهنده‌ی استحکام بالاتر نمونه‌ی B10 است.

جدول ۲ نتایج آزمون فشار مربوط به نمونه‌های اسفنجی برای سه نمونه از هر گروه

ویژگی نام نمونه	تنش تسلیم (MPa)	مدول کش‌سان (GPa)	تنش مسطح (MPa)	کرنش چگالش
A	۶/۱۲±۰/۲۴	۰/۳۰۸±۰/۰۱	۵/۲۰±۰/۱۷	۰/۰۵۵±۰/۰۰۷
B5	۷/۳۴±۰/۳	۰/۳۸۲±۰/۰۱۱	۶/۱۷±۰/۰۹	۰/۰۶۵±۰/۰۰۹
B10	۹/۱۱±۰/۳۷	۰/۵۰۲±۰/۰۱۶	۷/۴۵±۰/۲۴	۰/۱۶±۰/۰۰۵
B15	۷/۱۲±۰/۱۸	۰/۳۳۷±۰/۰۰۸	۵/۳۱±۰/۱۵	۰/۱۴±۰/۰۰۵
C5	۸/۵۲±۰/۲۶	۰/۵۵۱±۰/۰۰۷	۷/۲۳±۰/۲	۰/۰۹۷±۰/۰۰۸
C10	۱۱/۸۴±۰/۳۵	۰/۶۱۷±۰/۰۱۳	۹/۸۳±۰/۲۶	۰/۱±۰/۰۰۴
C15	۷/۱۲±۰/۲۹	۰/۲۷۸±۰/۰۰۸	۶/۷۵±۰/۱۷	۰/۰۸۴±۰/۰۰۶

۳- تمرکز تنش موضعی ناشی از عواملی مانند گروهی از حوزه‌ها و کره‌هایی که در نزدیکی هم قرار گرفته‌اند [11,12].

بررسی‌های میکروسکوپی نمونه‌ها در مراحل مختلف آزمون فشار توسط محققان مختلف [11,12]، نشان داده‌اند که ترک‌ها در جهت بارگذاری درون زمینه گسترش می‌یابند و این به دلیل اتصال بین وجوه و صفحه‌های مستحکم ذرات و زمینه است. بررسی‌های میکروسکوپی نواحی با تغییر شکل موضعی درون اسفنج‌ها نشان داده است که سازوکار اصلی تغییر شکل، خمش دیواره‌ی سلول‌ها (خم شدن لبه‌های سلول‌ها بر روی دیواره‌های آن‌ها) می‌باشد. خم شدن دیواره‌های سلول‌ها در برخی محل‌ها موجب پاره شدن دیواره‌ها می‌شود. سازوکار تغییر شکل اسفنج آلومینیمی، توسط خمش دیواره‌های سلول‌ها به جای پارگی سلول‌ها، کنترل می‌شود [11,12].

شکست در اسفنج‌های ترد می‌تواند از هر یک از ترک‌های از پیش موجود در ساختار آغاز شود که به این ترتیب دیگر کرنش سختی اتفاق نمی‌افتد. افزون بر این، پیشنهاد شده است [11,12]، که اگر چه تنش‌های موضعی در بخش‌های شکسته شده‌ی اسفنج افزایش می‌یابد، ممکن است انتگرال تنش محاسبه شده در سطح مقطع کاهش یابد. در این حالت، ابتدا خمش دیواره‌های سلول‌ها رخ می‌دهد و سپس، دیواره‌های خم شده تحت بار فشاری اعمالی، گسیخته می‌شوند.

احتمال می‌رود که تفاوت کلی در شکل نمودارهای تنش-کرنش نمونه‌های حاوی آلومینا با نمونه‌های حاوی ذرات کاربیدی به دلیل تفاوت در میزان تردی این دو فاز و محدوده‌ی اندازه ذرات آن‌ها باشد. فاز کاربید سیلیسیم افزون بر بالاتر بودن استحکام، تردتر است و محدوده‌های اندازه ذرات این دو نوع تقویت کننده نیز کاملاً با هم فرق می‌کنند، به گونه‌ای که بزرگ‌ترین ذرات کاربید (۶۳ میکرون) برابر با کوچک‌ترین ذرات آلومینا (۶۵ میکرون) می‌باشد (جدول ۱).

نمودارهای تنش-کرنش نمونه‌های متعلق به گروه‌های C5، C10 و C15 که به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی کاربید سیلیسیم دارند، در شکل (۳-پ) نشان داده شده‌اند. بررسی این نمودارها و نتایج ارائه شده در جدول (۲)، نشان می‌دهد که کاربید سیلیسیم اثری مشابه با آلومینا در اسفنج‌های زمینه آلومینیم دارد. حضور ذرات فاز دوم از جنس کاربید سیلیسیم تا ۱۰ درصد (C10)، افزایش استحکام اسفنج را به همراه دارد، اما افزایش ذرات این فاز تا ۱۵ درصد (C15) موجب افت استحکام شده است. با بررسی دقیق‌تر نتایج، به نظر می‌رسد که کاربید سیلیسیم در بهبود استحکام اسفنج ماده‌ی مرکب تأثیر بیش‌تری نسبت به آلومینا دارد. افزون بر این، مشاهده می‌شود که به ازای میزان مشابهی آلومینا و کاربید سیلیسیم، استحکام نمونه‌ها (جدول ۲) بیش‌تر است و سطح زیر نمودار تنش-کرنش نیز که قابلیت جذب انرژی را نشان می‌دهد هم بیش‌تر است. بنابراین، اسفنج ماده‌ی مرکب خواص بهتری را نسبت به اسفنج آلومینیمی دارد، هر چند که خواص اسفنج‌های ماده‌ی مرکب با افزایش درصد فاز تقویت کننده تا ۱۵ درصد اندکی کاهش یافت. با این حال، می‌توان گفت که اسفنج ماده‌ی مرکب خواص بهتری را نسبت به اسفنج فلزی (شکل ۳-الف) دارد.

مطالعات انجام شده توسط محققان دیگر [11,12]، نشان می‌دهند که در مرحله‌ی اول فشردگی اسفنج‌های ماده‌ی مرکب زمینه آلومینیم حاوی ذرات تقویت کننده‌ی کاربید سیلیسیم در ناحیه‌ی کش‌سان، شکست ذرات فاز دوم رخ نمی‌دهد. درون فضای برخی از حفره‌های موجود، ترک‌های ریزی وجود دارند که ممکن است آغازگر پدیده‌ی شکست باشند. شکست اولیه‌ی ذرات کاربید سیلیسیم می‌تواند به یکی از دلایل زیر رخ دهد:

- ۱- عیب‌هایی نظیر ترک‌ها در دیواره‌ی کره‌های توخالی وجود داشته باشند،
- ۲- حفره‌هایی با دیواره‌های نازک‌تر که ممکن است استحکام کم‌تری نسبت به کره‌های توخالی دیگر داشته باشند.

کاربیدی، بلندتر و از شدت بیش‌تری برخوردار شدند. نتایج طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مربوط به نمونه‌های B10 و B15، در شکل (۵) نشان داده شده‌اند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از نمک طعام (۵۰ درصد وزنی) به‌عنوان عامل فضا‌ساز، نمونه‌های اسفنجی از جنس ماده‌ی مرکب زمینه آلومینیمی تقویت شده با ذرات سرامیکی آلومینا و کاربید سیلیسیم (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) تولید شدند. نتایج کلی این پژوهش، به‌شکل زیر خلاصه می‌شوند:

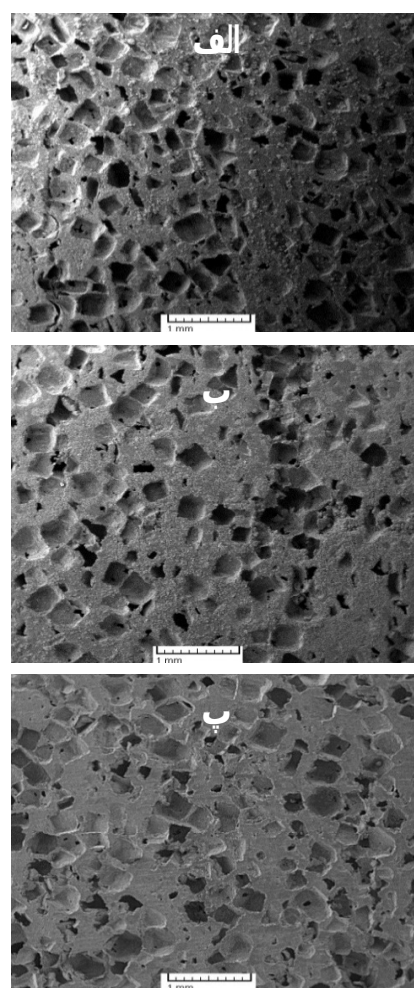
۱- استفاده از روش متالورژی پودر برای تولید اسفنج از جنس ماده‌ی مرکب موفقیت‌آمیز بود.

۲- نتایج آزمون فشار نشان دادند که استحکام تسلیم، مدول کش‌سان و تنش مسطح اسفنج آلومینیمی به‌ترتیب برابر با ۶/۱۲، ۰/۳۰۸ و ۵/۲۰ می‌باشد.

۳- افزودن ذرات تقویت‌کننده‌ی آلومینا با اندازه ذرات ۶۳ تا ۲۰۰ میکرون و کاربید سیلیسیم با اندازه‌ی کم‌تر از ۶۵ میکرون به‌میزان‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد و سنتز اسفنج ماده‌ی مرکب، موجب بهبود استحکام نسبت به اسفنج آلومینیمی شد.

۴- بهبود استحکام فشاری اسفنج‌های ماده‌ی مرکب در مقایسه با اسفنج آلومینیمی، احتمالاً به‌این دلیل رخ داد که هر دو فاز آلومینا و کاربید سیلیسیم از نوع سرامیکی بودند. فازهای سرامیکی خواص فشاری فوق‌العاده‌ای دارند که با قرار گرفتن در دیواره‌ی سلول‌ها، موجب افزایش مقاومت فشاری سلول‌ها می‌شوند.

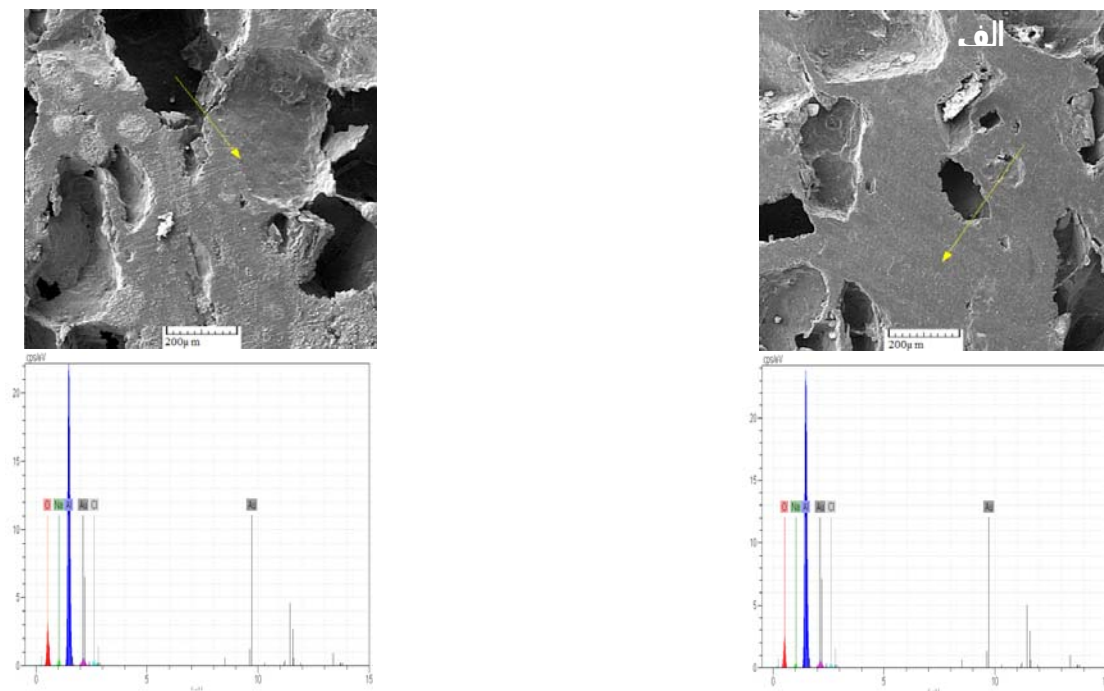
۵- ذرات تقویت‌کننده به‌میزان ۱۰ درصد، خواص استحکامی بهتری را نسبت به میزان‌های ۵ و ۱۵ درصد ایجاد کردند. دلیل این رفتار می‌تواند این واقعیت باشد که ابتدا ذرات به‌اندازه‌ی کافی (۵ درصد) برای بهبود استحکام دیواره‌ها وجود ندارند و با افزایش میزان این ذرات تا ۱۵ درصد، به‌دلیل تردی بیش از حد ساختار، خواص استحکامی مجدداً افت می‌کند.



شکل ۴ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از نمونه‌های A، B10 و C10 در بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برابر (مقیاس قرار داده شده بر روی عکس‌ها، ۱ میلی‌متر است)

بررسی‌های میکروسکوپی اولیه نشان دادند که شکل، اندازه و توزیع حفره‌ها در همه‌ی انواع اسفنج‌ها به‌دلیل درصد یکسان ماده‌ی فضا‌ساز، یکسان است. در شکل (۴)، تصویرهایی از سه نمونه‌ی A، B10 و C10 به‌عنوان نمونه نشان داده شده‌اند که تأییدی بر این موضوع است.

بررسی‌های طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس EDS نشان دادند که با افزایش درصد فاز دوّم در نمونه‌های B5، B10 و B15، پیک مربوط به اکسیژن بلندتر می‌شود. در نمونه‌های C5، C10 و C15، پیک آلومینیم، سیلیسیم و کربن آشکار شدند که پیک‌های مربوط به سیلیسیم و کربن با افزایش درصد فاز



شکل ۵ نتایج EDS مربوط به نمونه‌های B10 (الف) و B15 (ب)

۶- بررسی‌های میکروسکوپی نشان دادند که با توجه به اینکه درصد و نوع عامل فضا‌ساز در نمونه‌ها یکسان بوده است، شکل ظاهری، نوع و نحوه توزیع حفره‌ها هم در این نمونه‌ها یکسان بوده است.

مراجع

1. N. Michailidis, F. Stergioudi, "Establishment of process parameters for producing Al-foam by dissolution and powder sintering method", *Materials and Design*, Vol. 32 pp. 1559–1564, (2011).
2. X. H. You, F. Wang, L. C. Wang, "The structure control of aluminum foams produced by powder compacted foaming process", *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 17, pp. 279-282, (2004).
3. V. Kevokijan, "Low cost aluminium foams made by CaCO_3 particulates", *MJoM*, Vol. 16, pp. 205-219, (2010).
4. J. Banhart, "Industrialisation of aluminium foam technology", *Proceedings of the ninth International Conference on aluminium alloys*, Germany, pp. 764-770, (2004).
5. M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson and H. N. G. Wadley, "Metal foams: a design guide", Butterworth- Heinemann, MA, USA, (2000).
6. H. W. Seeliger, "Aluminum Foam Sandwich (AFS)- ready for market introduction", *Proceedings of the third International Conference on Met Foam Cellular Metals- Manufacture, Production, Application*, Germany, pp. 5- 12, (2003).

7. S. Esmaeelzadeh, A. Simchi, D. Lehmhus, "Effects of SiC addition on foaming behavior and mechanical properties of AlSi₇-TiH₂ powder compacts", *International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology*, Japan, pp. 101-106, (2005).
8. L. P. Lefebvre, J. Banhart, D. C. Dunand, "Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments", *Advanced Engineering Materials* 10(9), 775–787 (2008).
9. H. Tamura, Y. Tanaka, F. Saito, K.I. Kondo, "Quantitative analysis of debris from SiC-fiber-reinforced aluminum-alloy targets impacted by spherical projectiles", *International Journal of Impact Engineering*, Vol. 38, pp. 686-696, (2011).
10. S. Asavavisithchai, R. Tantisiriphaiboon, "On the production of aluminium foams stabilised using particles of rice hush ash", *Chiang Mai J. Sci.*, Vol. 36, pp. 302-311, (2009).
11. D. D. Luong, O. M. Strbik, V. H. Hammond, N. Gupta, K. Cho, "Development of high performance lightweight aluminum alloy/SiC hollow sphere syntactic foams and compressive characterization at quasi-static and high strain rates", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 550, pp. 412–422, (2013).
12. M. Guden, S. Yuksel, "SiC-particulate aluminum composite foams produced from powder compacts: foaming and compression behavior", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp. 4075–4084, (2006).
13. SeksakAsavavisithchai* and RathTantisiriphaiboon, "On the production of aluminium foams stabilised using particles of rice husk ash", *Chiang Mai J. Sci.* 2009; Vol. 36, pp.302-311, (2009).

بررسی تأثیر فسفر بر ریزساختار و خواص مغناطیسی آلیاژهای پایه آهن*

سحر جعفری^(۱) علی بیت اللهی^(۲) بیژن افتخاری یکتا^(۳) تاداکاتسو اوکوبو^(۴) راغاوان گوپالان^(۵)
گیزهیر هرزر^(۶) کازوهیرو هونو^(۷)

چکیده

در این تحقیق، خواص مغناطیسی آلیاژهای Fe-P بررسی شده است. بررسی‌ها نشان دادند که پس از انجام یک عملیات حرارتی دو مرحله‌ای، بزرگی نیروی وادارندگی در نمونه‌ها کاهش می‌یابد. افزون بر این، با افزایش مقدار فسفر در آلیاژ، مقاومت ویژه افزایش یافت. بررسی‌های میکروسکوپی نشان دادند که تمامی نمونه‌ها عاری از رسوب‌های Fe₃P هستند و افزایش فسفر منجر به افزایش اندازه‌ی متوسط دانه و در نتیجه، کاهش اتلاف هیستریزیس در نمونه‌ها می‌شود. به این ترتیب، مشخص شد که آلیاژ ۱ at. % P / ۱ Fe- دارای کم‌ترین مقدار اتلاف هیستریزیس، اتلاف جریان‌های گردابی و هم‌چنین، بیش‌ترین مقدار القای اشباع مغناطیسی است.

واژه‌های کلیدی آلیاژهای Fe-P، آهن‌ربایش القاء، نیروی وادارندگی، اتلاف هسته‌ای مغناطیسی، ریزساختار.

The Effect of Phosphorous on Microstructure and Magnetic Properties of Fe Based Alloys

S. Jafari A. Beitollahi B. Eftekhari Yekta T. Ohkubo
R. Gopalan G. Herzer K. Hono

Abstract

In the present work, the magnetic properties of Fe-P alloys were investigated. The investigations showed that the magnitude of coercivity decreased by conducting two annealing treatments on samples. Samples having the highest amount of Phosphorous exhibited the lowest resistivity. Microstructural studies revealed that the prepared samples were free from Fe₃P precipitate and the average grain size increased with an increase in the Phosphorous content giving rise to the decrease of hysteresis losses. Furthermore, amongst the whole prepared samples, Fe-1.1at.%P alloy showed the lowest hysteresis loss and eddy current loss as well as the highest magnetic induction.

Key Word Fe-P Alloys, Magnetic induction, Coercivity, Core loss, Microstructure.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۰/۲۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۰۲/۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۴) دانشیار واحد مواد مغناطیسی، مرکز تحقیقات ملی مواد ژاپن.

(۵) دانشیار واحد مواد مغناطیسی، مرکز تحقیقات ملی مواد ژاپن.

(۶) استادیار وکیو ماشملز GmBH آلمان.

(۷) استاد واحد مواد مغناطیسی، مرکز تحقیقات ملی مواد ژاپن.

مقدمه

مواد نرم مغناطیس در کاربردهایی که القای مغناطیسی (B) بالا نیاز است، مانند الکترومغناطیس‌ها، موتورهای و ترانسفورماتورها، استفاده‌ی زیادی می‌شوند [1,2]. از آنجا که ترانسفورماتورها با جریان‌های متناوب کار می‌کنند، هسته‌ی مغناطیسی در آن‌ها افزون بر القای اشباع مغناطیسی بالا، باید از اتلاف مغناطیسی کمی نیز برخوردار باشد [2]. فولادهای سیلیسیم‌دار به سبب برخورداری از آهنربایش اشباع بالا در حدود ۲ تسلا، به میزان گسترده‌ای در هسته‌های مغناطیسی و تجهیزات مختلف استفاده قرار می‌گیرند [3]. با این وجود، با هدف کاهش مصرف انرژی، دستیابی به اتلاف مغناطیسی کم‌تر در این هسته‌ها هم‌چنان از چالش‌های موجود در این عرصه است. نشان داده شده است که افزایش سیلیسیم باعث بهبود اتلاف مغناطیسی می‌شود، ولی این بهبود رفتار مغناطیسی با افزایش تردی ورق‌های مغناطیسی همراه است [4]. در این خصوص، تأثیر افزوده شدن عناصر مختلف به آلیاژ مذکور بررسی و مطالعه شده است [4]. با این‌حال، تأثیر افزودنی فسفر بر آهنربایش و اتلاف هسته‌ای تا به حال به طور کامل بررسی نشده است.

اخیراً، آلیاژهای پایه آهن نانوساختار به علت برخورداری از اتلاف هسته‌ای پایین، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [5,6]. با این وجود، برای این دسته از مواد، القای اشباع مغناطیسی (B_s) کمی و در حدود ۱/۵-۱/۷ تسلا، گزارش شده است [5,6].

گوپالان و هم‌کاران [7]، مقدار B_s را بالاتر از ۱/۹ تسلا و با نیروی وادارندگی نسبتاً کم در نوارهای چرخ نواری شده‌ی Fe-P به دست آورده‌اند. ماکینو و هم‌کاران [8]، هم مقدار B_s بالاتر از ۱/۹۴ تسلا را برای آلیاژهای نانوساختار دستگاه آلیاژی Fe-Si-B-P-Cu گزارش کرده‌اند. این مقدار آهنربایش اشباع، به میزان قابل توجهی از مقادیر گزارش شده‌ی قبلی برای این

دسته از مواد نرم مغناطیسی بالاتر است. با این وجود، به علت دشواری‌های مربوط به تهیه‌ی هسته‌های مغناطیسی از آلیاژهای مغناطیسی چرخ نواری شده، این دسته از مواد مقرون به صرفه نیستند. به نظر می‌رسد که روش‌های ریخته‌گری و نورد هم‌چنان مناسب‌ترین روش‌های تولید هسته‌های مغناطیسی در ابعاد بزرگ هستند. آنستو و هم‌کاران [9]، دریافتند که افزودن ۰/۳ تا ۰/۴ درصد وزنی فسفر به قطعات متالورژی پودر آهن-سیلیکون، سبب افزایش قابل توجه نفوذپذیری مغناطیسی و کاهش اتلاف هسته‌ای می‌شود. ولینسکی و کازمار [10]، در بررسی تأثیر میزان فسفر در قطعات متالورژی پودر دستگاه آلیاژی دوتایی آهن-فسفر، دریافتند که با افزایش میزان فسفر، آهنربایش اشباع افزایش می‌یابد. آن‌ها هم‌چنین گزارش کردند که در مقادیر بالای فسفر، رسوب Fe_3P در مرز دانه‌ها موجب افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود [11-13].

با وجود تحقیقات قبلی انجام شده، متأسفانه هنوز مطالعه‌ی ریزساختاری/مغناطیسی دقیقی بر روی اثر فسفر بر خواص مغناطیسی آلیاژهای نرم مغناطیس Fe-P انجام نشده است. از این رو، در پژوهش حاضر، خواص نرم مغناطیسی و رابطه‌ی آن‌ها با ریزساختار در آلیاژهای $Fe-0.36\% P$ ، $Fe-0.7\% P$ و $Fe-1.1\% P$ مطالعه و بررسی شده است.

مواد روش‌های آزمایش

آلیاژهای Fe-P، با استفاده از آهن با خلوص ۹۹/۹۹٪ و آلیاژ مادر Fe_3P با خلوص ۹۹/۹٪ و با ذوب القایی در کوره تحت خلأ به میزان 10^{-10} torr، تهیه شدند. پس از آن، ابتدا نمونه‌های ریخته‌گری شده در دمای $900^\circ C$ نورد داغ و سپس نورد سرد شدند. در پایان نورد سرد و پس از ۲۶ مرحله نورد کلی، ورقه‌هایی با ضخامت ۰/۳ میلی‌متر تهیه شد. در مرحله‌ی بعدی، از ورق‌های نورد شده و در جهت

میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Tecnai T20 با قدرت اشعه‌ی 200 kV انجام شد. برای تهیه‌ی نمونه‌های TEM، ابتدا قرص‌هایی به قطر 3 میلی‌متر از نمونه‌ی مورد نظر تهیه شد و سپس، با استفاده از دستگاه الکتروپولیش با ولتاژ 50 V و در دمای ۲۵ °C- و با استفاده از محلول 10% HClO₄ و 90% CH₃OH، سوراخ بسیار کوچکی در مرکز قرص ایجاد شد.

نتایج و بحث

جدول (۱)، نیروهای وادارندگی مربوط به نمونه‌های مورد شده و عملیات حرارتی شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، نیروهای وادارندگی (H_c) نمونه‌های مورد شده در مقایسه با نمونه‌های عملیات حرارتی شده بسیار بزرگترند که علت آن را می‌توان به افزایش نیروی وادارندگی در آهن یا فولاد با کار سرد نسبت داد [1]. عیب‌ها و یا نابجایی‌ها در فلزات موجب افزایش انرژی تلف شده در فرایند آهن‌ربایش به شکل نوعی از انرژی اصطکاکی داخلی می‌شوند و به این ترتیب، سبب به وجود آمدن هیستریزس و یا نیروی وادارندگی می‌شوند [1]. از آنجا که در این پژوهش فرایند مورد برای تولید ورق‌های نازک به کار گرفته شد، درصدهای بالای تغییر شکل در نمونه باعث به وجود آمدن مقدار زیادی توده‌های نابجایی در نمونه‌ها شده است. افزون بر این، مقایسه‌ی نیروهای وادارندگی نمونه‌های مورد شده با نیروهای وادارندگی نمونه‌های عملیات حرارتی شده نشان‌دهنده‌ی کاهش بسیار چشم‌گیر نیروهای وادارندگی در نمونه‌های عملیات حرارتی در دو مرحله می‌باشد. در شکل (۱-الف)، تصویر میکروسکپ نوری از نمونه‌ی Fe-0.36 at.%P در حالت مورد شده نشان داده شده است که در آن، دانه‌ها در جهت مورد کشیده شده‌اند. شکل (۱-ب)، تصویر میدان روشن TEM مربوط به همین نمونه را نشان می‌دهد. در این تصویر، انبوهی از نابجایی‌ها مشاهده می‌شود.

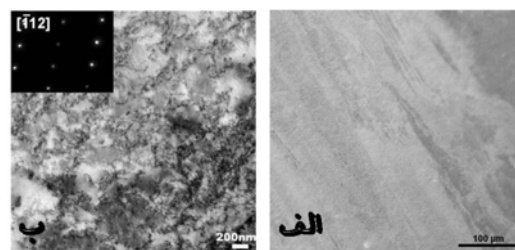
نورد، حلقه‌هایی به قطر خارجی ۲۶ و قطر داخلی ۲۰ میلی‌متر برای انجام آزمون‌های مغناطیسی تهیه شد. ابعاد حلقه‌های تهیه شده، بر اساس نمونه‌های مورد استفاده در موتور ماشین‌های هیبریدی و نمونه‌های صنعتی انتخاب شد. نمونه‌های حلقه‌ای، ابتدا در کوره‌ی مادون قرمز و در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (تحت خلأ ۱۰^{-۱} torr) به مدت زمان ۱ ساعت برای اولین مرحله عملیات حرارتی (عملیات حرارتی محلول جامد) شدند. سرد شدن نمونه‌ها توسط جریان گاز هلیوم (۳۰۰ cc/min) انجام شد. پس از آن برای از بین بردن تنش‌های ناشی از سریع سرد شدن، نمونه‌ها به مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ °C یا ۶۰۰ °C برای دومین مرحله عملیات حرارتی شدند و سپس در کوره آهسته سرد شدند. دماهای عملیات حرارتی مطابق با نمودار فازی آهن-فسفر به گونه‌ای انتخاب شدند که نمونه‌ها تک فاز باشند. نمونه‌های عملیات حرارتی شده در مرحله‌ی اول، به ترتیب با کد "مقدار فسفر+ دمای عملیات حرارتی + F" و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در مرحله‌ی اول و دوم با کد "مقدار فسفر + دمای عملیات حرارتی + FP" نشان داده شدند. به منظور مشخص کردن دمای عملیات حرارتی، کد ۸ برای دمای ۸۰۰ °C، کد ۹ برای دمای ۹۰۰ °C، کد ۱۰ برای دمای ۱۰۰۰ °C، کد ۵ برای دمای ۵۰۰ °C و کد ۶ برای دمای ۶۰۰ °C انتخاب شد.

خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری حلقه‌ی پس‌ماند مغناطیسی مدل Iwatsu B-8258 H Analyzer با دقت ۱۰ A/m اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری اتلاف هسته‌ای مغناطیسی در T/400 و ۱ Hz و با استفاده از وات‌متر انجام شد. مقاومت ویژه‌ی الکتریکی به کمک استاندارد پروب چهار اتصالی اندازه‌گیری شد. بررسی ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکپ نوری مدل Nikon eclipse LV100 و

جدول ۱ نیروهای وادارندگی (H_c) مربوط به نمونه‌های Fe-P

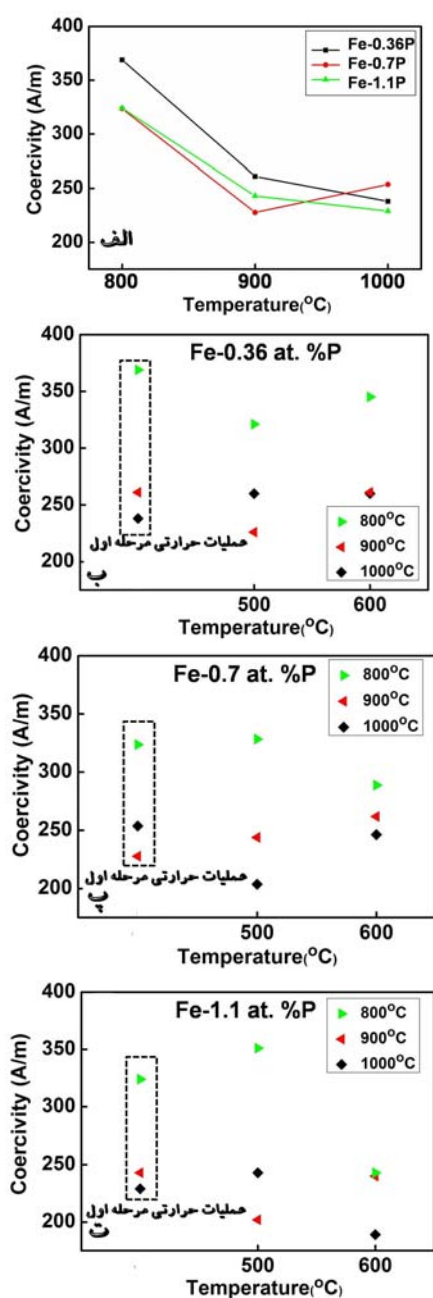
نمونه	شرایط عملیات حرارتی	ترکیب	نیروی وادارندگی (A/m)
As-rolled0.36	...	Fe-0.36 at.%P	905
F8-0.36	800°C/1h	Fe-0.36 at.%P	369
F9-0.36	900°C/1h	Fe-0.36 at.%P	261
F10-0.36	1000°C/1h	Fe-0.36 at.%P	238
FP86-0.36	800°C/1h + 600°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	345
FP96-0.36	900°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	261
FP106-0.36	1000°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	260
FP85-0.36	800°C/1h + 500°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	321
FP95-0.36	900°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	226
FP105-0.36	1000°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	260
As-rolled0.7	...	Fe-0.7 at.%P	798
F8-0.7	800°C/1h	Fe-0.7 at.%P	323
F9-0.7	900°C/1h	Fe-0.7 at.%P	228
F10-0.7	1000°C/1h	Fe-0.7 at.%P	254
FP86-0.7	800°C/1h + 600°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	289
FP96-0.7	900°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	262
FP106-0.7	1000°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	246
FP85-0.7	800°C/1h + 500°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	328
FP95-0.7	900°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	244
FP105-0.7	1000°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	246
As-rolled1.1	...	Fe-1.1 at.%P	662
F8-1.1	800°C/1h	Fe-1.1 at.%P	324
F9-1.1	900°C/1h	Fe-1.1 at.%P	243
F10-1.1	1000°C/1h	Fe-1.1 at.%P	229
FP86-1.1	800°C/1h + 600°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	243
FP96-1.1	900°C/1h+600°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	240
FP106-1.1	1000°C/1h+600°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	189
FP85-1.1	800°C/1h + 500°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	351
FP95-1.1	900°C/1h+500°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	202
FP105-1.1	1000°C/1h+500°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	243

شده‌اند. شکل (۲-الف)، وابستگی نیروی وادارندگی، H_c را به دمای عملیات حرارتی مرحله‌ی اول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دمای عملیات حرارتی مرحله‌ی اول کاهش نیروی وادارندگی در مقایسه با نمونه‌های نورد شده را به دنبال داشته است. همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، نمونه‌های نورد شده پُر از توده‌های نابجایی هستند. اطراف هر نابجایی، میدان‌های تنش موضعی وجود دارند که منجر به توزیع ناهمگن کرنش در نمونه شده‌اند. نابجایی‌ها با پدیده‌ی مغناطوالاستیک موجب قفل شدن دیواره‌ی سامان مغناطیسی می‌شوند [1]. کاهش نیروی وادارندگی در نتیجه‌ی عملیات حرارتی در دماهای بالا، به از بین رفتن تنش‌های درونی و



شکل ۱ الف) تصویر میکروسکپ نوری از نمونه‌ی Fe-۰/۳۶at.%P در حالت نورد شده، ب) تصویر میدان روشن TEM از همین نمونه

نمودارهای نیروی وادارندگی برحسب در دماهای مختلف عملیات حرارتی مراحل اول و دوم و برای هر سه آلیاژ Fe-۰/۳۶at.%P، Fe-۰/۱at.%P و Fe-۱/۱at.%P در شکل ۲ نشان داده



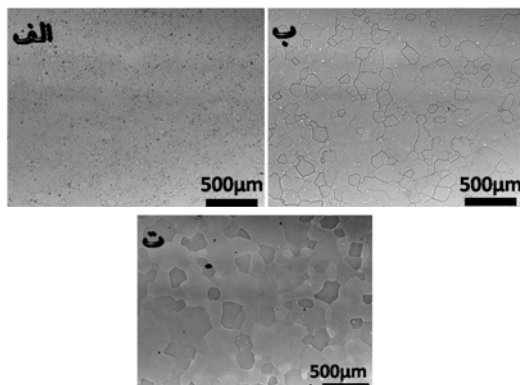
شکل ۲ الف) وابستگی نیروی وادارندگی به دمای عملیات حرارتی در مرحله اول عملیات حرارتی برای آلیاژهای Fe-۰/۳۶at.%P ، Fe-۰/۷at.%P و Fe-۱/۱at.%P. نیروی وادارندگی به صورت تابعی از دمای عملیات حرارتی مرحله دوم (۶۰۰ و ۵۰۰°C) برای آلیاژهای ب) Fe-۰/۳۶at.%P، پ) آلیاژهای Fe-۰/۷at.%P، ت) آلیاژهای Fe-۱/۱at.%P. نتایج نشان داده شده درون مستطیل های خط چین، نشان دهنده ی نیروهای وادارندگی نمونه های عملیات حرارتی شده در مرحله اول هستند.

حذف نابجایی ها که چگالی آن ها در مرحله ی نورد افزایش یافته است، نسبت داده می شود. به طور کلی، افزایش دمای عملیات حرارتی برای یک مقدار ثابت فسفر در این مرحله، منجر به کاهش بیش تر نیروی وادارندگی شده است. از این رو، بیش ترین کاهش نیروی وادارندگی در مرحله ی اول عملیات حرارتی در بالاترین دمای عملیات حرارتی (دمای ۹۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C) مشاهده شد.

همان طور که در جدول (۱) مشاهده می شود، نیروهای وادارندگی در نمونه های نورد شده ی ۰/۳۶ as-rolled و ۱/۱ as-rolled، به ترتیب برابر با ۹۰۵ A/m و ۶۶۲ اندازه گیری شده اند. بالاتر بودن نیروی وادارندگی نمونه ی ۰/۳۶ as-rolled در مقایسه با نمونه ی ۱/۱ as-rolled، احتمالاً به دلیل کوچک تر بودن اندازه ی دانه های آلیاژ Fe-۰/۳۶at.%P در مقایسه با آلیاژ Fe-۱/۱at.%P می باشد. مقایسه ی داده های جدول (۱) مشخص می کند که عملیات حرارتی مرحله ی اول در دماهای بالاتر، منجر به کاهش بیش تر نیروی وادارندگی در نمونه های نورد شده می شود. بر اساس این نتایج، دو دمای ۹۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C به عنوان مناسب ترین دماها برای انجام عملیات حرارتی مرحله ی اول در نمونه های Fe-P در نظر گرفته می شوند.

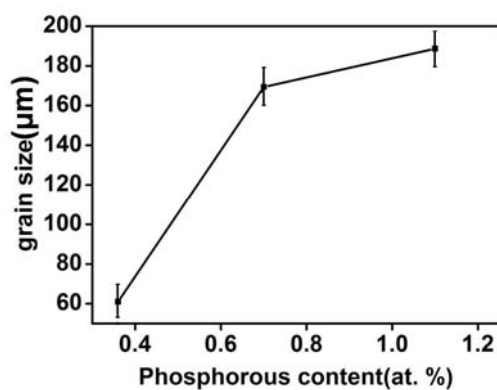
در شکل های (۲-ب) تا (۲-ت)، نقش دمای عملیات حرارتی مرحله ی دوم در میزان کاهش نیروی وادارندگی برای نمونه های Fe-P در حالت نورد شده که برای اولین مرحله عملیات حرارتی شده اند، نشان داده شده است. با توجه به شکل های (۲-ب) تا (۲-ت) و مقایسه ی نیروهای وادارندگی مربوط به نمونه هایی که در دو مرحله عملیات حرارتی شده اند با نیروهای وادارندگی نمونه های نورد شده، می توان به این نتیجه رسید که به طور کلی نمونه هایی که در دو مرحله عملیات حرارتی شده اند، کاهش قابل ملاحظه ای در نیروی وادارندگی از خود نشان داده اند.

مشاهده می‌شوند.



شکل ۴ تصویرهای میکروسکپ نوری مربوط به نمونه‌های الف) FP106-۰/۷، ب) FP106-۰/۳۶، و ت) FP106-۱/۱

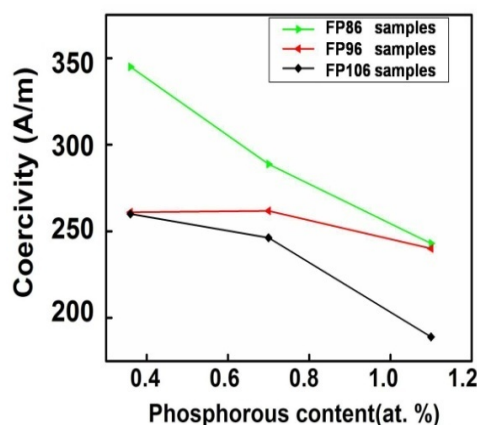
شکل (۵)، رابطه‌ی بین اندازه‌ی متوسط دانه‌ها و غلظت فسفر در نمونه‌های Fe-P را نشان می‌دهد. در این شکل، به‌خوبی مشخص است که اندازه‌ی متوسط دانه‌ها با افزایش میزان فسفر در آلیاژ افزایش می‌یابد (از ۶۰ μm در آلیاژ ۰/۳۶ at. % P به تقریباً ۱۹۰ μm در آلیاژ ۱/۱ at. % P).



شکل ۵ ارتباط بین اندازه‌ی دانه و غلظت فسفر در آلیاژهای Fe-P

در تحقیقات قبلی گزارش شده است که افزودن فسفر به فولادهای سیلیسیم‌دار موجب رسوب ترکیب‌های فسفیدی در مرز دانه‌ها، محدود شدن حرکت مرزهای دانه و در نتیجه، کاهش رشد دانه شده است [14]. پارک و هم‌کاران [14]، گزارش کرده‌اند که

شکل (۳)، تغییرات نیروی وادارندگی بر حسب مقدار فسفر برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای ۸۰۰ °C، ۹۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C به‌مدت یک‌ساعت در مرحله‌ی اول عملیات حرارتی و دمای ۶۰۰ °C به‌مدت نیم‌ساعت در مرحله‌ی دوم عملیات حرارتی (نمونه‌های FP86، FP96، FP106) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، به‌ازای مقدار ثابت فسفر، افزایش دمای مرحله‌ی اول عملیات حرارتی منجر به کاهش نیروی وادارندگی در نمونه‌ها شده است.



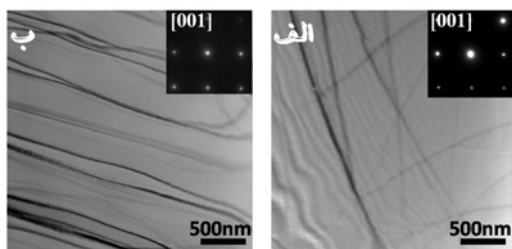
شکل ۳ ارتباط بین نیروی وادارندگی و مقدار فسفر در آلیاژهای Fe-۰/۷at. %P، Fe-۰/۳۶at. %P، و Fe-۱/۱at. %P، عملیات حرارتی شده در دماهای ۸۰۰ °C، ۹۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C به‌مدت یک‌ساعت در مرحله‌ی اول عملیات حرارتی و دمای ۶۰۰ °C به‌مدت نیم‌ساعت در مرحله‌ی دوم عملیات حرارتی (نمونه‌های FP86، FP96، FP106)

عوامل مختلفی مانند ریزساختار، مگنتواستریکشن و ناهم‌سان‌گردی مغناطیبولورین، منجر به تغییر نیروی وادارندگی می‌شوند [1].

در شکل ۴، تصویرهای ریزساختار به‌دست آمده از میکروسکپ نوری مربوط به نمونه‌های ۰/۳۶ FP106-، ۰/۷ FP106-، و ۱/۱ FP106- نشان داده شده‌اند. در هر سه تصویر، نمونه‌های کاملاً بلورین به‌خوبی

و دارندگی شد. بنابراین، انتظار می‌رود که با افزایش میزان فسفر، نیروی و دارندگی کاهش یابد. نتایج شکل (۲) این یافته‌ها را تأیید می‌کنند.

ناهم‌سان‌گردی تنش به صورت تغییر ابعاد ماده‌ی فرومغناطیس در آهن‌ربایش تعریف می‌شود و عمدتاً به مقدار تنش‌های باقی‌مانده در نمونه مرتبط است. هر دو عامل ناهم‌سان‌گردی مغناطیسی و تنش با نیروی و دارندگی H_c رابطه‌ی مستقیمی دارند و با زیاد شدن هر کدام، نیروی و دارندگی افزایش می‌یابند [2]. بنابراین، برای کاهش نیروی و دارندگی باید اولاً از میزان تنش‌های باقی‌مانده در مجموعه کاست تا به این ترتیب، از تأثیر ناهم‌سان‌گردی تنش بر نیروی و دارندگی کم شود. با توجه به کاهش قابل ملاحظه‌ی نیروی و دارندگی با انجام هر دو مرحله‌ی عملیات حرارتی به منظور حذف قابل ملاحظه‌ی نابجایی‌ها در مجموعه که اثر خود را در کاهش نیروی و دارندگی نشان دادند، به نظر می‌رسد که انجام عملیات حرارتی در این مورد موفق بوده است. دوماً، برای کاهش تأثیر ناهم‌سان‌گردی مغناطیسی بر نیروی و دارندگی باید انرژی ناهم‌سان‌گردی در مجموعه تا حد ممکن کم شود. با این وجود، باید اذعان کرد که وجود میدان‌های تنش در نمونه‌ها و عدم اطلاع از نحوه‌ی توزیع این میدان‌ها و تأثیر عملیات حرارتی بر توزیع میدان‌های تنش، تفسیر دقیق تغییرات نیروی و دارندگی با دمای عملیات حرارتی را با مشکلاتی همراه می‌کند.



شکل ۶ تصویرهای میدان روشن به دست آمده از TEM مربوط به نمونه‌های: الف) $Fe-0.36P-1\%Al$ ، ب) $Fe-0.36P-1\%Al$ الگوهای پراش پرتوی ایکس محوره‌های منطقه‌ای [۰۰۱]، در گوشه‌های تصویرها نشان داده شده‌اند

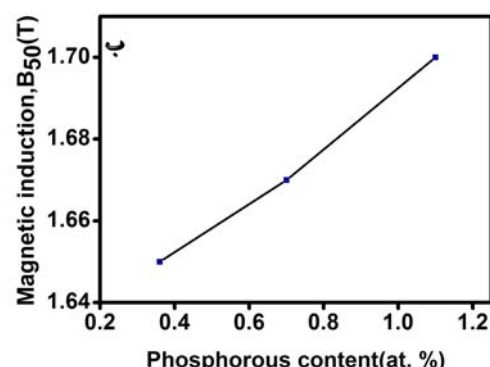
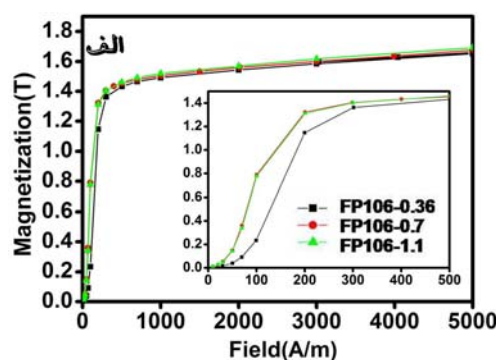
فسفر با حلالیت کم، مستعد به جدایش مرزدانه‌ای است. به این دلیل، افزودن فسفر منجر به رسوب ترکیب‌های فسفیدی از جمله Fe_3P در مرزدانه‌ها می‌شود. رسوب‌های مرز دانه‌ای سبب کند شدن حرکت مرز دانه‌ها می‌شوند و از این طریق، مانع از رشد دانه‌ها می‌شوند. به این ترتیب، رسوب‌های مرز دانه‌ای موجب کاهش اندازه‌ی دانه می‌شوند. تصویرهای TEM از نمونه‌های $Fe-0.36P-1\%Al$ و $Fe-0.36P-1\%Al$ در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. الگوهای پراش پرتوی ایکس از محور منطقه‌ای [۰۰۱] که در کنار شکل‌ها نشان داده شده‌است، با دارا نبودن نقاط اضافی که از حضور رسوب‌ها در زمینه ناشی شده‌اند، ثابت می‌کنند که فاز دوم به صورت جدایش فازی یا رسوب در نمونه‌ها وجود ندارد و نمونه‌ها تک‌فازی می‌باشند. به نظر می‌رسد که احتمالاً در تحقیق حاضر، زمان عملیات حرارتی (۱ ساعت در مرحله‌ی اول و ۳۰ دقیقه در مرحله‌ی دوم) برای رسوب‌گذاری ترکیب‌های فسفیدی و یا نفوذ فسفر به سمت مرز دانه و جدایش فسفر در مرز دانه کافی نبوده است. بنابراین، حضور فسفر در نمونه‌های مطالعه شده در این پژوهش نه تنها موجب کاهش اندازه‌ی دانه نشده است، بلکه با افزایش آن دانه‌ها رشد بیش‌تری یافته‌اند. همان‌گونه که در شکل (۵) نشان داده شد، افزایش فسفر موجب افزایش اندازه‌ی متوسط دانه‌ها شده است. افزون بر این، عدم جدایش یا رسوب فسفر در مرز دانه‌ها باعث حذف عامل کندکننده‌ی حرکت مرز دانه‌ها شده است و به این ترتیب، افزایش میزان فسفر منجر به رشد دانه‌ها هم شده است. این واقعیت در شکل‌های (۴) و (۵) به خوبی نمایان است. همان‌طور که پیش از این گفته شد، ریزساختار یکی از عوامل مؤثر بر بزرگی نیروی و دارندگی است. از طرف دیگر، مرزهای دانه یکی از اجزای مهم ریزساختاری و از عوامل قفل‌کننده‌ی دیواره‌ی سامان‌های مغناطیسی به شمار می‌آیند. افزایش کسر سطحی مرز دانه‌ها، سبب بالا رفتن نیروی و دارندگی می‌شود. افزایش اندازه‌ی دانه با افزودن فسفر، موجب کاهش عوامل قفل‌کننده‌ی مرز سامان‌های مغناطیسی و در نتیجه، کاهش نیروی

آهن ربایش اشباع با افزایش مقدار فسفر را گزارش کرده‌اند. مایر [15]، هم گزارش کرده است که آهن ربایش اشباع قطعات آهن خالص تهیه شده با متالورژی پودر می‌تواند با افزودن ۰/۸ درصد وزنی فسفر، از ۱/۶ به ۱/۸ تسلا افزایش یابد. در تحقیقات متالورژی پودر، افزایش آهن ربایش اشباع به افزایش چگالی قطعات متالورژی پودر و در نتیجه، به افزودن فسفر و وقوع تفجوشی در حالت مایع به‌وسیله‌ی فسفر نسبت داده شده است [10-15]. گفتنی است که تحقیقات بسیار کمی در زمینه‌ی تأثیر افزودنی فسفر بر خواص مغناطیسی ورق‌های فولادهای سیلیسیم‌دار غیرجهت‌دار انجام شده است [14,16,17].

تاناکا و هم‌کاران [16]، گزارش کرده‌اند که القای مغناطیسی با افزایش فسفر به فولادهای سیلیسیم‌دار افزایش می‌یابد. آن‌ها دلیل این افزایش را کاهش شدت بافت $\{112\} <111\}$ در نمونه‌ها بیان کرده‌اند. از آنجا که وجود این بافت خواص مغناطیسی از جمله آهن ربایش القاء را تضعیف می‌کند، کاهش درصد حجمی آن علت اصلی افزایش آهن ربایش القاء در نتیجه‌ی افزودن فسفر تعیین شده است. از سوی دیگر، پارک و هم‌کاران [14]، ادعا کرده‌اند که آهن ربایش القایی با افزایش فسفر کاهش می‌یابد. آن‌ها همچنین ادعا کرده‌اند که افزایش مقدار فسفر منجر به توسعه‌ی بافت $\{222\}$ با حذف بافت $\{110\}$ که برای آهن ربایش آسان $<100>$ در آن قرار می‌گیرد، می‌شود. در پژوهشی که توسط پارک و همکاران انجام شده است، عملیات حرارتی پس از نورد داغ و قبل از نورد سرد انجام نشده است و همین موجب کاهش اندازه‌ی دانه‌ی اولیه شده است. به‌نظر می‌رسد که کاهش اندازه‌ی دانه‌ی اولیه منجر به ایجاد بافت $\{222\}$ شده است. [14]

ربع اول نمودارهای آهن ربایش مربوط به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در شرایط یکسان (نمونه‌های ۰/۳۶-FP106، ۰/۷-FP106 و ۱/۱-FP106)، در شکل (۷-الف) نشان داده شده است. نمودارها در $50\text{ Hz}/1\text{ T}$ اندازه‌گیری شده‌اند. شکل درون نمودارها، محدوده‌ی میدان‌های کوچک را نشان می‌دهد. مقادیر آهن ربایش استخراج شده از نمودارها در میدان‌های 200 A/m (B_r) و 5000 A/m (B_o) و همچنین، مقادیر $\mu_{\max}$ ، مقاومت ویژه و مقادیر اتلاف هسته‌ای (اتلاف‌های جریان‌های گردابی، هیستریزیس و مازاد)، در جدول (۲) ارائه شده‌اند. شکل (۷-ب)، تأثیر غلظت فسفر بر مقادیر B_o را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل و جدول (۲) مشاهده می‌شود، مقادیر B_r و B_o با افزایش مقدار فسفر در آلیاژ افزایش یافته‌اند. روند مشابهی در مورد $\mu_{\max}$ مشاهده شد، یعنی افزایش فسفر در ترکیب آلیاژ منجر به افزایش نفوذپذیری مغناطیسی بیشینه ($\mu_{\max}$) شد. همان‌طور که در جدول (۲) دیده می‌شود، نمونه‌های ۰/۷-FP106 و ۱/۱-FP106 افزایش قابل توجهی (حدود ۳۵ درصد) را در مقدار $\mu_{\max}$ نسبت به نمونه‌ی ۰/۳۶-FP106 نشان می‌دهند. افزایش $\mu_{\max}$ می‌تواند با افزایش اندازه‌ی میانگین دانه در اثر افزایش مقدار فسفر توضیح داده شود (شکل ۵).

تحقیقات قبلی در مورد اثر فسفر بر القای مغناطیسی نمونه‌های متالورژی پودر Fe-P و ورق‌های نورد شده‌ی آهن-سیلیسیم که شامل افزودنی فسفر بوده‌اند، انجام شده است [9,10,12-14]. ولینسکی و هم‌کاران [10]، نشان داده‌اند که آهن ربایش اشباع در قطعات متالورژی پودر Fe-P با افزایش فسفر تا ۰/۸ درصد وزنی، از ۱/۶T به ۱/۷۸T افزایش می‌یابد. داس و هم‌کاران [12]، نیز گزارش کرده‌اند که کاهش آهن ربایش اشباع آهن با افزایش هم‌زمان کروم و سیلیسیم، می‌تواند توسط افزودن فسفر جبران شود. افزون بر این، فریمن و هم‌کاران [13]، افزایش



شکل ۷ الف) نمودارهای B-H مربوط به نمونه‌های FP106-۰/۳۶، FP106-۰/۷، و FP106-۱/۱ اندازه‌گیری شده توسط هیستریزنگار BH در 50Hz/1T. شکل درونی محدوده‌ی میدان‌های کوچک را نشان می‌دهد، ب) تأثیر مقدار P بر B50

جدول ۲ مقادیر B₂، B₅₀، μ_{max}، مقاومت ویژه و مقادیر اتلاف هسته‌ای (اتلاف جریان‌های گردابی، اتلاف هیستریزس و اتلاف مازاد) برای نمونه‌های FP106-۰/۳۶، FP106-۰/۷، و FP106-۱/۱

نمونه	B ₂ (T)	B ₅₀ (T)	نفوذپذیری مغناطیسی ماکسیمم (μ _{max})	ویژه مقاومت (μΩcm)	اتلاف جریان‌های گردابی (W/Kg)	اتلاف هیستریزس (W/Kg)	اتلاف مازاد (W/Kg)	اتلاف هسته‌ای (W/Kg)
FP106-0.36	1.15	1.65	4571	15.41	19.06	11.35	2.57	33.52
FP106-0.7	1.32	1.67	6260	18.6	13.31	8.73	8.21	30.25
FP106-1.1	1.31	1.69	6164	24.2	9.42	5.97	10.97	26.36

اصلی ظرفیت مغناطیسی و پیوند-کوردینانسیون طبقه‌بندی می‌شوند. در مدل اول، از رفتار پائولینگ-اسلاتر آلیاژ به‌منظور پیش‌بینی و توضیح رفتار مغناطیسی آلیاژ استفاده می‌شود. در این ارتباط، ملازمواف و همکاران [18]، و ویلیامز و همکاران [19]، نظریه‌ی باند گپ را بر اساس وجود باندهای گپ در چگالی حالت‌های تراز اسپین‌های با جهت بالا و بر اساس مدل ظرفیت مغناطیسی ارائه داده‌اند. بر اساس این نظریه، پیش‌بینی شد که گشتاور مغناطیسی در

در ورق‌های نورد شده‌ی آهن-فسفر که در این تحقیق مطالعه شده‌اند، بزرگی آهن‌ربایش می‌تواند به دو عامل گشتاور مغناطیسی فاز فرومغناطیس آهن آلفا و اثر فسفر بر آن و هم‌چنین، بافت نمونه‌ها مرتبط باشد.

در بررسی رفتار مغناطیسی آلیاژهای Fe-P، از مدل‌های مغناطیسی که برای بررسی رفتار مغناطیسی دستگاه‌های آهن-شبه فلز به‌کار می‌روند، استفاده می‌شود. مدل‌های مغناطیسی در این رابطه، به دو مدل

آلیاژسازی فلز آهن با شبه فلز فسفر کاهش می‌یابد. افزون بر این که این کاهش به تنهایی به وسیله‌ی ظرفیت اتم محلول قابل تعیین است. در مدل پیوند-کوردینانسیون، بر نظم و ترتیب موضعی اتمی به خصوص بر کوردینانسیون اتم‌های شبه‌فلز تمرکز می‌شود و گشتاور مغناطیسی به تأثیر پیوندهای شیمیایی بین اتم‌های فلز و شبه‌فلز مربوط می‌شود. بر اساس این مدل نیز در آلیاژسازی فلز آهن با شبه‌فلز فسفر، با تمرکز بر آرایش محلی اتم‌ها به خصوص کوردینانسیون اتم‌های شبه‌فلز، کاهش گشتاور مغناطیسی در آلیاژسازی فلز آهن با شبه‌فلز فسفر به اثر پیوندهای شیمیایی ارتباط داده می‌شود [20-22]. بنابراین، در هر دو مدل پیش‌بینی می‌شود که با افزودن فسفر به آهن، گشتاور مغناطیسی کاهش می‌یابد.

با این وجود، در رابطه با اثر فسفر بر آهن‌ربایش، تأثیر ریزساختار، به خصوص بافت، نباید نادیده گرفته شود. آهن‌ربایش القایی نیز مانند دیگر خواص مغناطیسی به جهت بلورشناسی وابسته است [2,23]. بنابراین، برای بهبود این خاصیت، لازم است تا بافت بلورشناسی دقیقاً کنترل شود. در آلیاژهای نرم مغناطیس پایه آهن، به علت اثر غالب انرژی مغناطیسی بلورین، آهن‌ربایش در دانه‌ها و در مقیاس سامان‌های مغناطیسی در جهت $\langle 001 \rangle$ پیشینه و در جهت $\langle 111 \rangle$ کمینه است [2,23]. بنابراین، بافت مکعبی $\{100\} \langle 001 \rangle$ با دارا بودن دو جهت آسان آهن‌ربایش، بیش‌ترین آهن‌ربایش القایی را موجب می‌شود [24].

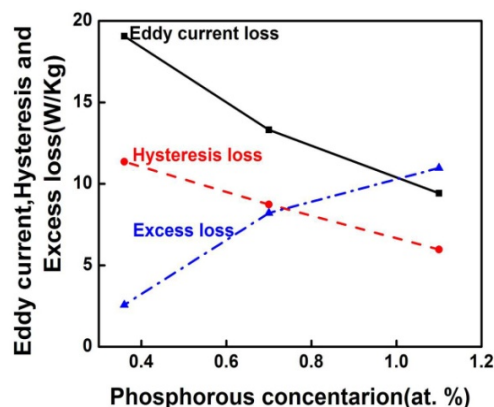
در موادی با ساختار FCC، این بافت به راحتی ایجاد می‌شود، ولی این کار در شبکه‌های BCC به راحتی امکان‌پذیر نیست. یک راه کار برای ایجاد بافت $\{100\}$ ، استفاده از تبلور تبلور سوّم در ورق‌های نازک آهنی می‌باشد. با این وجود، از آنجا که در موادی با شبکه‌ی BCC صفحه‌ی (110) (نه (100)) دارای کم‌ترین انرژی سطحی است، انجام این راه کار ساده نیست. در این مواد، صفحه‌ها از بیش‌ترین انرژی سطحی به کم‌ترین، به ترتیب $(111) \langle 100 \rangle \langle 110 \rangle$ می‌باشند [24].

با این وجود، حضور ناخالصی‌ها در ترکیب آلیاژ باعث پایین آوردن بیش‌تر انرژی سطحی صفحه‌های $\{100\}$ نسبت به صفحه‌های $\{110\}$ می‌شود.

گزارش شده است که وجود فسفر در شبکه‌ی آهن BCC، موجب تغییر ترتیب انرژی سطحی صفحه‌های $\{100\}$ و $\{110\}$ می‌شود. سازوکار دقیق تغییر ناهم‌سان‌گردی انرژی سطحی توسط فسفر و یا جدایش آن، هنوز ناشناخته مانده است. اما، به نظر می‌رسد که ورود فسفر به شبکه‌ی بلوری آهن و جدایش آن در سطح، موجب برهم خوردن نظم و ترتیب در انرژی صفحه‌ها و تغییر انرژی صفحه‌های $\{100\}$ و $\{110\}$ می‌شود. در این ارتباط، شبیه‌سازی مونت کارلو در مقیاس اتمی توسط کو و هم‌کاران انجام شده است [24]. نتایج این محاسبات نشان می‌دهد که حتی در مقادیر کم فسفر در زمینه‌ی آهن 0.1% درصد اتمی)، مقدار قابل توجهی از فسفر در لایه‌های سطحی جمع می‌شود. غنی‌سازی لایه‌های سطحی از فسفر موجب کاهش انرژی سطحی می‌شود. لازم به ذکر است که در این حالت، کاهش انرژی سطحی برای سطح (100) به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. از آنجا که صفحه‌ی (110) متراکم‌ترین صفحه در بلورهای BCC است، منطقی به نظر می‌رسد که سطح (110) حضور اتم‌های بیگانه مانند فسفر را به راحتی صفحه‌های دیگر (100) و (111) پذیرا نباشد. بنابراین، حضور فسفر در ساختار موجب کاهش انرژی صفحه‌ی (100) می‌شود و از این طریق، ایجاد بافت $\{100\}$ را آسان‌تر می‌کند. تجمع و جدایش فسفر در سطح، این اثر را شدّت می‌بخشد [24].

شکل (۸)، تغییرات سه نوع اتلاف هسته‌ای مغناطیسی یعنی اتلاف جریان‌های گردابی، اتلاف هیستریزس و اتلاف مازاد را بر حسب مقدار فسفر برای نمونه‌های FP106-0.36، FP106-0.7 و FP106-1.1 نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، اتلاف جریان‌های گردابی و اتلاف هیستریزس

با افزایش مقدار فسفر کاهش و اتلاف مازاد با افزایش مقدار فسفر افزایش یافته است.



شکل ۸ تغییرات سه نوع اتلاف هسته‌ای مغناطیسی بر حسب مقدار فسفر

حرکت سامان‌های مغناطیسی عمل کنند، هر چه اندازه‌ی دانه بزرگ‌تر باشد، اتلاف هیستریزس نیز کم‌تر خواهد بود. بنابراین، همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار فسفر، اتلاف هیستریزس در نمونه‌های مطالعه شده کاهش یافته است.

اتلاف مغناطیسی اندازه‌گیری شده همیشه از مجموع اتلاف جریان‌های گردابی و اتلاف هیستریزس بیش‌تر است. این مقدار اضافه، اتلاف مازاد خوانده می‌شود که از سازوکارهای اتلاف که طی حرکت دیوارهای سامان مغناطیسی رخ می‌دهند، ناشی می‌شود [25]، و تحت تأثیر عوامل ریزساختاری مانند بافت و اندازه‌ی دانه می‌باشد [26]. بنابراین، بزرگ شدن اندازه‌ی دانه‌ها با افزایش فسفر در نمونه‌ها موجب افزایش اتلاف مازاد شده است. این رخداد به‌وضوح در شکل (۸) مشاهده می‌شود.

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، اثر فسفر بر خواص مغناطیسی و ریزساختار ورق‌های نورد شده با ترکیب $\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$ ($x=0.36, 0.7, 1.1 \text{ at. \%}$) بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان دادند که افزایش غلظت فسفر در آلیاژ از ۰/۳۶ به ۱/۱ درصد اتمی منجر به افزایش آهن‌ربایی القایی، B_{50} ، از ۱/۶۵ به ۱/۷ تسلا و نفوذپذیری بیشینه، $\mu_{\max}$ ، از ۴۶۰۰ به ۶۲۰۰ شد. افزون بر این، مشاهده شد که با افزایش مقدار فسفر در آلیاژ، اتلاف جریان‌های گردابی از ۱۹ W/Kg به ۹.۴ W/Kg کاهش می‌یابد. کاهش اتلاف جریان‌های گردابی، به افزایش مقاومت ویژه از ۱۵ $\mu\Omega\text{cm}$ به ۲۵ $\mu\Omega\text{cm}$ در نتیجه‌ی افزایش غلظت فسفر در آلیاژ، ارتباط داده شد. همچنین، در نتیجه‌ی افزایش غلظت فسفر در آلیاژ از ۰/۳۶ به ۱/۱ درصد اتمی، اندازه‌ی میانگین دانه‌ها سه برابر شد و در نتیجه‌ی رشد دانه‌ها، اتلاف هیستریزس تقریباً ۸۸ درصد کاهش یافت.

نتایج شکل (۸) و جدول (۲) نشان می‌دهند که اتلاف ناشی از جریان‌های گردابی با افزایش فسفر از ۰/۳۶ تا ۱/۱ درصد اتمی، حدود ۵۰ درصد کاهش می‌یابد. اتلاف جریان‌های گردابی مستقیماً به مقاومت ویژه الکتریکی وابسته است. همان‌گونه که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار فسفر از ۰/۳۶ تا ۱/۱ درصد اتمی، مقاومت ویژه از ۱۵ $\mu\Omega\text{cm}$ به ۲۵ $\mu\Omega\text{cm}$ افزایش یافته است. مقاومت ویژه‌ی به‌دست آمده با رابطه‌ی پیشنهادی توسط هو و همکاران که یک رابطه‌ی خطی بین با میزان فسفر ارائه می‌کند، سازگار است [17]. نوع دیگر اتلاف هسته‌ای، اتلاف هیستریزس است که به وجود عوامل ممانعت کننده برای حرکت دیواره‌ی سامان مغناطیسی بستگی دارد و به این دلیل، عمدتاً به نحوه‌ی توزیع ناخالصی‌ها، اندازه‌ی دانه و تنش‌های درونی مربوط است. همان‌گونه که در بخش‌های پیشین توضیح داده شد، عدم حضور رسوب‌های فسفیدی و یا جدایش فسفر در امتداد مرز دانه‌ها منجر به رشد دانه در اثر افزودن مقدار فسفر در نمونه‌ها شد (شکل‌های (۴) و (۵)). از آنجا که مرزهای دانه می‌توانند به‌عنوان مانع در برابر

مراجع

1. R.C. O'Handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, John Wiley & Sons, (1999).
2. D. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, CRC Press, Boca Raton, FL, (1998).
3. F.N. Bradley, Materials for magnetic functions, Hyden book company, INC., New York, (1971).
4. R.M. Bozorth, Ferromagnetism, IEEE Press, New York, (1993).
5. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *J. Appl. Phys.*, 64 6044-6046, (1988).
6. Y. Ogawa, M. Naoe, Y. Yoshizawa, R. Hasegawa, Magnetic properties of high Fe-based amorphous material, *J. Magn. Magn. Mater.*, 304, e675-e677, (2006).
7. R. Gopalan, Y.M. Chen, T. Ohkubo, K. Hono, High saturation magnetization and microstructure in melt-spun Fe-P ribbons, *Scr.Mater.*, 61, 544-547, (2009).
8. Akihiro Makino, He Men, Takeshi Kubota, Kunio Yubuta, A. Inoue, FeSiBPCu Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys with High Bs of 1.9 Tesla Produced by Crystallizing Hetero-Amorphous Phase, *Mater. Trans.*, 50, 204- 209, (2009).
9. L. Anestiev, M. De Wulf, L. Froyen, L. Dupre, J. Melkebeek, Preparation of soft magnetic alloys Fe_{100-x-y}Si_xPy (0<x<9 , 0<y<0.6 wt%), using solid phase diffusion-sintering method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 281, 124-134, (2004).
10. B. Weglinski, J. Kaczmar, Effect of Fe 3P addition on magnetic properties of sintered Iron, *Powder. Metall*, 23, 210-216, (1980).
11. M.-S. Chuang, S.-T.L. , Effects of phosphorous addition on the magnetic properties of sintered Fe-50wt. % Ni alloys, *J. Mater. Eng. Perform.*, 12, 23-28, (2003).
12. J. Das, K. Chandra, P.S. Misra, B. Sarma, Novel powder metallurgy technique for development of Fe-P-based soft magnetic materials, *J. Magn. Magn. Mater.*, 320, 906-915, (2008).
13. L. I. Frayman, D. R. Ryan, J.B. Ryan, Modified P/M soft magnetic materials for automotive applications, *Int. J. Powder Metall.*, 34, 31-39, (1998).
14. J.T. Park, J.S. Woo, S.K. Chang, Effect of phosphorus on the magnetic properties of non-oriented electrical steel containing 0.8wt% silicon, *J. Magn. Magn. Mater.*, 182, 381-388, (1998).
15. K.H.Moyer, Magnetic Materials and Properties for Powder Metallurgy Part Applications, in: ASM Handbook, vol 7, ASM International, pp. 1006-1020, (1998).
16. I. Tanaka, H. Yashiki, Magnetic properties and recrystallization texture of phosphorus-added non-oriented electrical steel sheets, *J. Magn. Magn. Mater.*, 304, e611-e613, (2006).
17. C.K. Hou, C.T. Hu, S. Lee, The effect of phosphorus on the core loss of lamination steels, *J. Magn. Magn. Mater.*, 109, 7-12, (1992).
18. A.P. Malozemoff, A.R. Williams, V.L. Moruzzi, "Band-gap theory" of strong ferromagnetism: Application to concentrated crystalline and amorphous Fe- and Co-metalloid alloys, *Phys. Rev. B*, 29,

- 1620-1632, (1984).
19. A.R. Williams, V.L. Moruzzi, A.P. Malozemoff, K. Terakura, Generalized Slater-Pauling curve for transition-metal magnets, *Magnetics, IEEE Transactions on*, 19, 1983-1988, (1983).
 20. B.W. Corb, Magnetic moments and coordination symmetry in bcc Fe-M alloys, *Phys. Rev. B*, 31 (1985) 2521-2523.
 21. B.W. Corb, R.C. O'Handley, N.J. Grant, Chemical bonding and local symmetry in cobalt- and iron-metalloid alloys, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 7728-7730.
 22. B.W. Corb, R.C. O'Handley, N.J. Grant, Chemical bonding, magnetic moments, and local symmetry in transition-metal—metalloid alloys, *Phys. Rev. B*, 27 (1983) 636-641.
 23. B. D. Culity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second ed., *IEEE Press and John Wiley*, New Jersey, 2009.
 24. W. S. Ko, J. Y. Park, J.-Y. Byun, J. K. Lee, N. J. Kim, B. J. Lee, Manipulation of surface energy anisotropy in iron using surface segregation of phosphorus: An atomistic simulation, *Scr.Mater.*, 68 (2013) 329-332.
 25. W. Pieper, J. Gerster, Total power loss density in a soft magnetic 49% Co--49% Fe--2% V-alloy, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011) 07A312-313.
 26. Seil Lee, B.C.D. Cooman, Effect of Phosphorus on the Magnetic Losses of Non-oriented 2% Si Steel, *ISIJ Int.*, 52 (2012) 1162-1170.
-

تأثیر متغیرهای فرایند بورسیلیسیم‌دهی بر فولاد گرم کار H11*

«یادداشت پژوهشی»

زهرا کاربخش راوری^(۱) شمس الدین میردامادی^(۲) علیرضا خاوندی^(۳)

چکیده

در این پژوهش، فرایند بورسیلیسیم‌دهی هم‌زمان به‌روش سمانتاسیون بسته‌ای بر روی فولاد گرم کار H11 انجام شد. عملیات پوشش‌دهی با ترکیب مشخصی از این دو عنصر در دو دمای 1000°C و 950°C به‌مدت زمان‌های ۳ و ۶ ساعت انجام شد. مشخصات قطعه پس از پوشش‌دهی به‌وسیله‌ی میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی، پراش پرتوی ایکس و ریزسختی‌سنجی بررسی شدند. پس از بررسی ساختارهای ایجاد شده، مشخص شد که لایه‌ی پوشش متشکل از دو لایه است، یک لایه‌ی ترکیبی و یک لایه‌ی نفوذی که حاوی ذرات کاربید حل نشده بود. سختی پوشش‌ها در این نمونه‌ها، در محدوده‌ی ۵۰۰ تا ۷۰۰ ویکرز به‌دست آمد. افزون بر این، افزایش دما و زمان پوشش‌دهی بر نوع کاربیدهای حل نشده مؤثر بود.

واژه‌های کلیدی فولاد ابزار گرم کار، پوشش نفوذی، سمانتاسیون بسته‌ای.

The Effect of Processing Parameters of Borosiliconizing Treatment in H11 Hot Work Tool Steel

Z. karbakhs Ravari Sh. Mirdamadi A. khavandi

Abstract

In this study, a borosiliconized protective coating was deposited on H11 steel using the pack cementation method. The effect of processing parameters on the formation and growth of borosilicon layers was investigated at different conditions, i.e. the temperatures of 1000°C and 950°C for 3 and 6 hours, respectively. The layers were characterized by means of optical and scanning electron microscopes and X-ray diffraction in terms of their morphology and different phases formed during the treatment. Two distinct regions were found in the coatings consisting of a compound region and a diffusion layer containing undissolved carbides. The hardness numbers were in the range of 500 to 700 HV. An increase in the process temperature and time showed an effect on the formation of undissolved carbides.

Key Words Diffusion coating, Pack cementation, Hot work tool steel.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۱۱/۲۰ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۸/۱۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، دانش آموخته‌ی کارشناس ارشد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

فولادهای ابزار گرم کار به گروه‌هایی تقسیم می‌شوند که عنصرهای پایه و اصلی آن‌ها کروم، تنگستن و یا مولیبدن است. درصد کربن متوسط و مقادیر نسبتاً زیاد عناصر آلیاژی موجب می‌شود تا فولادهای نوع H قابل سخت شدن در هوا و مقاوم به ضربه و نرم شدن حین کاربرد مکرر آن‌ها در فرایندهای کار گرم باشند [۱]. فولاد H11، از دسته فولادهای ابزار گرم کار است که به علت مقاومت بالا در برابر حرارت، بیش تر برای ساخت قالب‌های ریخته‌گری و روزن‌رانی آلیاژهای غیر آهنی مانند آلومینیم، منیزیم و مس استفاده می‌شوند. سطح این گونه از قالب‌ها پس از گذشت زمان مشخصی در اثر خوردگی، سایش و خستگی حرارتی، تخریب می‌شوند. کروم، عنصر اصلی آلیاژی در این فولاد است. در این فولاد، عناصر آلیاژی دیگری مانند وانادیوم و مولیبدن نیز وجود دارند که به عنوان عوامل استحکام بخش در آن به کار برده می‌شوند. کروم موجود در این فولاد از نرم‌شدگی فولاد در دماهای بالا جلوگیری می‌کند. از مزیت‌های این فولاد می‌توان به مقاومت بالا در برابر حرارت، مقاومت عالی به شوک‌های حرارتی حین کار، پایداری و ثبات خوب ابعادی و سختی بسیار خوب در دماهای بالا، اشاره کرد [۲]. همان‌طور که اشاره شد، فولاد گرم کار H11 بیش تر در ساخت قالب‌های آهنگری یا روزن‌رانی داغ استفاده می‌شود. در فرایندهای تولید، سازوکارهای تخریبی مختلفی مانند ساییده شدن سطوح قالب‌ها عمل می‌کنند که باعث تغییر شکل هندسی آن‌ها می‌شوند و این در برخی از حالت‌ها، به شکست قالب یا قسمتی از آن می‌انجامد [۳]. تغییر خواص فولاد مورد استفاده در این قالب‌ها، بهبود کارایی آن‌ها را به دنبال خواهد داشت. البته، با وجود خواص سایشی خوب و سختی بالای این نوع فولاد، معمولاً از پوشش‌های مقاوم نیز بر روی آن‌ها استفاده می‌شود. فرایند سمانتاسیون پودری یا بسته‌ای، برای پوشش‌دهی سطوح بسیاری از ابزارها در صنعت استفاده می‌شود. در واقع، سمانتاسیون بسته‌ای یک فرایند رسوب

شیمیایی فاز بخار در حالت درجا است که به کمک آن می‌توان پوشش‌هایی مقاوم در برابر خوردگی، اکسایش و سایش روی سطوح مختلف اعمال کرد. مواد پودری پوشش در یک ظرف نسوز به همراه نمک هالیدی و ترکیب خنثی مخلوط می‌شود و پس از آن، قطعات درون این مخلوط پودری جا داده می‌شود و مجموعه در دمای مورد نظر قرار می‌گیرد. افزون بر این، برای جلوگیری از اکسایش حین فرایند سمانتاسیون، از گاز خنثی آرگون استفاده می‌شود. در غیر این صورت، بسته به‌طور کامل توسط مواد نسوز به منظور جلوگیری از ورود هوا پوشیده خواهد شد. در دمای بالا، پودر فلزات با فعال‌ساز هالیدی واکنش می‌دهد و هالیدهای فلزی فرار را تشکیل می‌دهند که این هالیدها با نفوذ از طریق مجراهای بین پودری، بر روی سطح فلز رسوب می‌کنند و سپس با گذشت زمان، درون سطح نفوذ می‌کنند [۴]. در فرایند بوردهی، اغلب لایه‌های نازک سطحی با سختی و مقاومت به سایش بالا به وجود می‌آید [۵]. خواص این پوشش به‌طور قابل توجهی با تغییر ترکیب شیمیایی و شرایط فرایند پوشش‌دهی تغییر می‌کند. کارایی پوشش نیز از نقطه نظر مقاومت به سایش، به برخی از خواص آن مانند سختی، انعطاف‌پذیری، مدول کش‌سان، تخلخل و چسبندگی بستگی دارد [۶]. بوردهی چند جزئی، یک عملیات ترموشیمیایی شامل نفوذ هم‌زمان بور و یک یا چند عنصر فلزی مانند کروم و سیلیسیم در ترکیب سطحی است که باعث به وجود آمدن خواص متفاوتی در سطح می‌شود [۷]. به‌طور کلی، فرایند تک‌مرحله‌ای رسوب‌دهی هم‌زمان دو عنصر با غلظت‌های مناسب، کاهش زمان، انرژی، نیروی کار و مواد اولیه را به دنبال دارد [۸]. به دلیل تفاوت‌های متعدد در پایداری ترمودینامیکی عناصر و حتی هالیدهای فلزی ایجاد شده، رسوب‌دهی هم‌زمان دو یا چند عنصر مشکل است. به هر حال، با تحلیل کامپیوتری تعادلی بسته‌ی پودری، ترکیب مناسب پودرها و فعال‌ساز را می‌توان تعیین کرد، اما با وجود همه‌ی مشکلات در رسوب‌دهی هم‌زمان، پوشش حاصل دارای خواص بهتری نسبت به رسوب یک عنصر است. به عنوان مثال، پوشش هم‌زمان

آزمون پراش چرتوی ایکس (XRD) از دستگاه Philips PW1800 (Cu-K α) و به منظور بررسی‌های ریزساختاری از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. برای به دست آوردن سختی لایه‌ها بر روی نمونه‌های پوشش داده شده، آزمون ریزسختی سنجی انجام شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در این تحقیق

(درصد وزنی)

%C	%Mn	%V	%Si	%Mo	%Cr	%Fe
0.35	0.4	0.45	1.2	1.50	4.1	92

نتایج و بحث

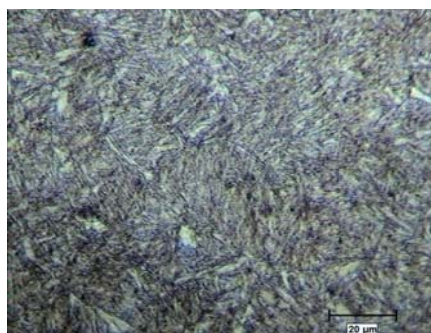
در شکل (۱)، تصویری از سطح مقطع فولاد مورد استفاده در این تحقیق قبل از پوشش‌دهی نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، ریزساختار فولاد قبل از پوشش‌دهی حاوی تیغه‌های مارتنزیت، کمی آستنیت باقی‌مانده و کاربیدهای حل نشده است. سختی مرکز این نمونه ۴۳۰ ویکرز (معادل با ۴۲ راکول C) اندازه‌گیری شد. در شکل (۲-الف) که تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌ی پوشش‌دهی شده در دمای ۹۵۰ °C به مدت زمان ۳ ساعت را نشان می‌دهد، دو لایه‌ی مجزا قابل تشخیص است. لایه‌ی اول که یک لایه‌ی ترکیبی است، از فازهای CrSi₂ و B₄Si (با توجه به شکل ۳) تشکیل شده است. این لایه، در نتیجه‌ی نفوذ کروم از زیرلایه به درون لایه‌ی پوشش و نفوذ سیلیسیم از بستر پودری به سطح فولاد تشکیل شده است. افزون بر این، نفوذ اتم‌های بور به درون زیرلایه نیز باعث تشکیل ترکیب بین‌فلزی از بور و سیلیسیم شده است. همانند نمونه‌ی پوشش داده شده در همین دما به مدت زمان ۶ ساعت (شکل ۴)، ذرات کاربید حل نشده در نزدیکی فصل مشترک قابل مشاهده‌اند. ذرات کاربیدی در فصل مشترک پوشش و زیرلایه، در لایه‌ی دوم که لایه‌ی نفوذی نامیده شده است، به وجود می‌آیند. در فصل مشترک نیز لایه‌های پرلیت را می‌توان دید. با توجه به آنچه در شکل (۲) مشاهده می‌شود،

آلومینیم و سیلیسیم و یا آلومینیم و کروم، مقاومت عالی در برابر اکسایش و خوردگی دما بالا در گستره‌ی وسیعی از زیرلایه‌ها را فراهم می‌کند. رسوب‌دهی دو یا چند عنصر به روش سمانتاسیون بسته‌ای، توسط محققان بسیاری بررسی شده است [9]. آلیاژهای گوناگونی توسط مجموعه‌های آلومینیم-کروم، کروم-سیلیسیم و یا سیلیسیم-آلومینیم و مانند آن‌ها پوشش‌دهی شده‌اند. ترکیب شیمیایی بسته‌ی مورد استفاده برای هر آلیاژ به منظور ایجاد پوششی با خواص مطلوب و بهینه، مخصوص همان آلیاژ است. در واقع، ترکیب شیمیایی بسته باید به نحوی انتخاب شود تا از ایجاد فازهای ناخواسته و شکننده حین کار جلوگیری شود. خواص این دسته از پوشش‌ها، معمولاً ترکیب مناسبی از خواص عناصر مورد استفاده در آن‌ها است [10,11]. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهند که اطلاعات کافی در باره‌ی ریزساختار فولادها پس از بور-سیلیسیم‌دهی وجود ندارد، در حالی که این فرایند می‌تواند برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مفید باشد. در تحقیق حاضر، ساختار لایه‌های سطحی تشکیل شده در روش پوشش‌دهی هم‌زمان بور-سیلیسیم بررسی شده است.

مواد و روش تحقیق

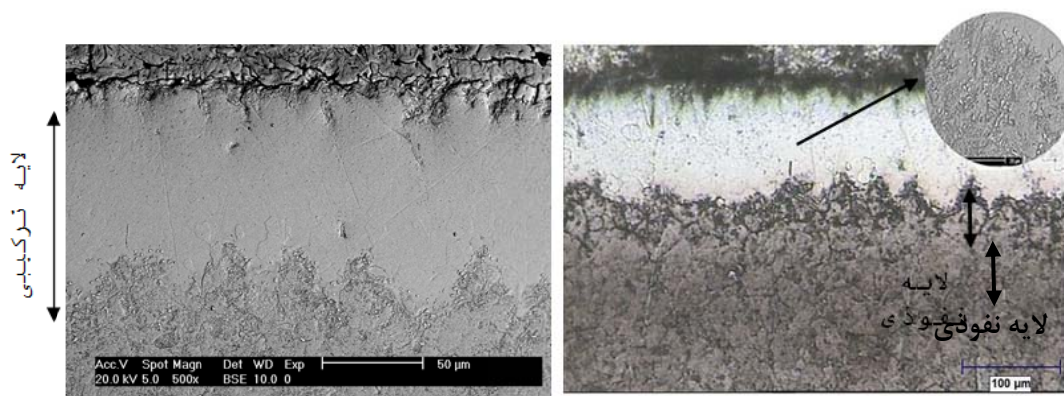
برای تهیه‌ی نمونه‌های آزمایش، از فولاد H11 (DIN 1.2343) که ترکیب شیمیایی آن در جدول (۱) آمده است، استفاده شد. میل‌های فولادی به قطر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر، برای بررسی‌های ریزساختاری بریده شدند. برای به دست آوردن شرایط سطحی مشابه، نمونه‌ها با استفاده از سمباده‌های با درجه‌ی ۱۸۰ تا ۱۵۰۰ آماده‌سازی شدند. به منظور ایجاد پوشش، نمونه‌ها درون جعبه‌ی فولادی حاوی پودر با ترکیب مشخص (12Wt.%B₄C, 4Wt.%NaF, 4Wt.%Si, Al₂O₃ b.) قرار داده شدند و به مدت زمان‌های ۳ و ۶ ساعت در دو دمای ۹۵۰ °C و ۱۰۰۰ °C گرم شدند. متالوگرافی نمونه‌های پوشش داده شده، پس از برش و مانت گرم و حکاکی با استفاده از محلول ۳ درصد نایتال، انجام شد. برای شناسایی فازهای تشکیل شده،

فولاد گرم کار H11 انجام شده است [13]، محققان دلیل حضور این شیب غلظتی را عدم حل شدن کربن در لایه‌های بورایدی FeB و Fe₂B بیان کرده‌اند. در تحقیقی مشابه که بر روی فولاد ابزار M2 (از دسته فولادهای تندبر) انجام گرفته است [14]، دلیل حضور کاربیدهای حل نشده در لایه‌ی نفوذی، پس زده شدن کربن از لایه‌های بورایدی به وجود آمده بر روی سطح بیان کرده‌اند. بر اساس این مشاهدات، به نظر می‌رسد که توزیع مجدد کربن در ناحیه‌ی پوشش که به افزایش مقدار کاربیدها در نزدیکی لایه‌ی پوشش مربوط می‌شود، در فولادهای ابزار پرآلیاژ معمول است.

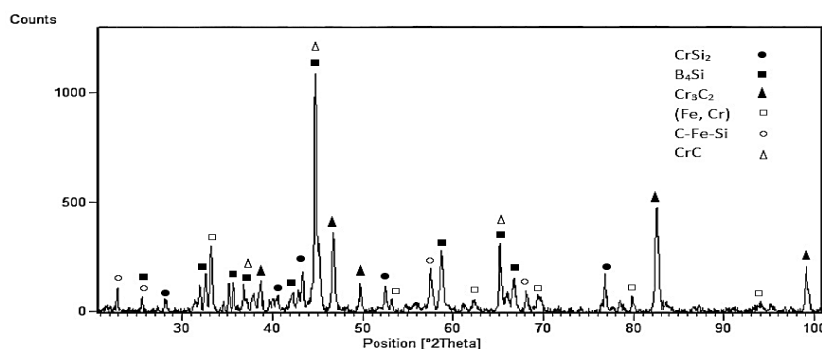


شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع نمونه‌ی اولیه قبل از پوشش‌دهی

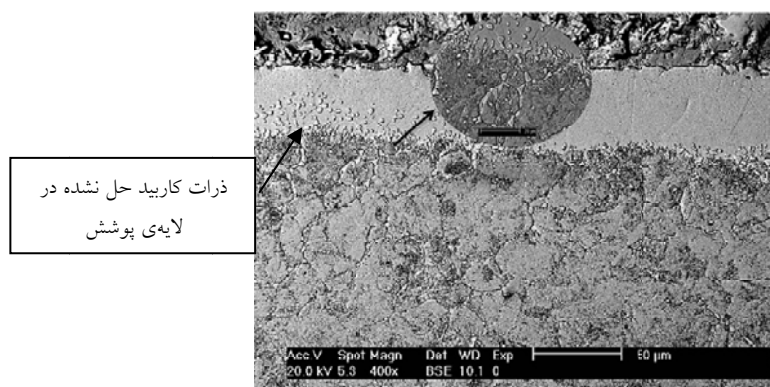
لایه‌ی پوشش فصل مشترک یکنواختی با زمینه ندارد و حالت دندانهای به‌خود گرفته است. به نظر می‌رسد که دلیل این رفتار، وجود مکان‌های ترجیحی مانند مرز دانه‌ها و عیب‌های بلوری، برای نفوذ سیلیسیم و کروم درون شبکه‌ی آهن و افزایش عمق نفوذ آن و در نتیجه، رشد بیش‌تر منطقه‌ی محلول در فصل مشترک باشد [12]. البته، با افزایش دما و زمان پوشش‌دهی و بهتر شدن شرایط نفوذ، فصل مشترک تقریباً همواری به‌وجود می‌آید (مقایسه‌ی شکل‌های (۲) و (۴)). در شکل‌های (۲) و (۴)، ذرات کاربید حل نشده در نزدیکی لایه‌ی پوشش قابل مشاهده‌اند. حضور کاربیدهای حل نشده در نزدیکی لایه‌ی پوشش، نشان‌دهنده نفوذ کربن از لایه‌ی پوشش به سمت درون نمونه است. با توجه به نفوذ کربن از سطح به مرکز، می‌توان انتظار داشت که ذرات کاربیدی در نزدیکی لایه‌ی پوشش تشکیل شود. افزایش ذرات کاربیدی از مرکز به سمت لایه‌ی پوشش و نیز، تراکم بیش‌تر این ذرات در نزدیکی لایه‌ی پوشش نشان می‌دهد که حضور این ذرات، به نفوذ کربن از سطح به سمت فلز پایه مربوط می‌شود. در واقع، دلیل نفوذ کربن از سطح به سمت مرکز، وجود شیب غلظتی این عنصر در لایه‌ی نفوذی است. در کار تحقیقاتی که در رابطه با بوردهی



شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ نوری (الف) و الکترونی روبشی (ب) از سطح مقطع فولاد پوشش داده شده در دمای ۹۵۰ °C به مدت زمان ۳ ساعت



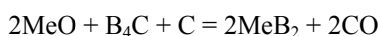
شکل ۳ نتیجه‌ی آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده به مدت ۳ ساعت در دمای 950°C



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی پوشش داده شده در دمای 950°C به مدت ۶ ساعت

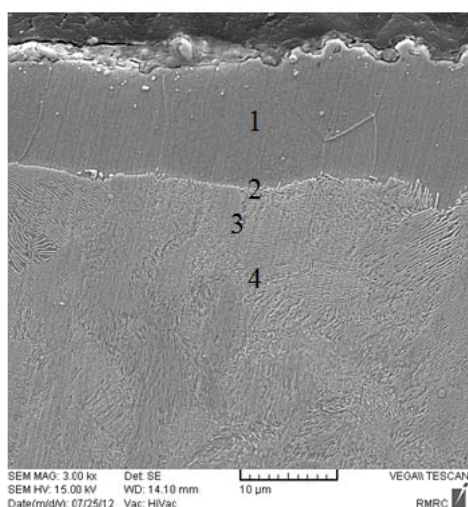
در واقع، کاربیدهای اولیه پس از عملیات حرارتی در آستنیت حل می‌شوند و کاربیدهای جدید از مارتنزیت بازپخت شده ایجاد می‌شوند [16]. کاربیدهای اولیه شامل مقدار زیادی کروم هستند که پس از حل شدن، باعث افزایش میزان کروم در زمینه می‌شوند. به همین دلیل است که کاربیدهای کروم جدید در نزدیکی پوشش ایجاد می‌شوند. در شکل (۴) که مربوط به نمونه‌ی حرارت دیده در دمای 950°C به مدت ۶ ساعت می‌باشد، مشاهده می‌شود که مقدار و اندازه‌ی کاربیدها نسبت به نمونه‌ی حرارت دیده به مدت ۳ ساعت بیش‌تر است. این رفتار به ناکافی بودن زمان لازم برای نفوذ کربن و تشکیل کاربیدها در زمان کم‌تر مربوط می‌شود. البته، دمای بالاتر (نتایج حاصل از حرارت‌دهی در دمای 1000°C) این کمبود زمانی را تا حدی جبران کرده است (شکل ۷). درصد‌های عناصر کروم و سیلیسیم با توجه به

حل نشدن کربن در بوراید‌های فلزی دو ظرفیتی (مانند تیتانیم، زیرکونیم و یا هافنیم) نیز مطالعه شده است. نتیجه‌ی به‌دست آمده از این تحقیقات هم عدم حلالیت کربن در این نوع از بوراید‌های دو ظرفیتی (مطابق با واکنش زیر) اعلام شده است [15]:



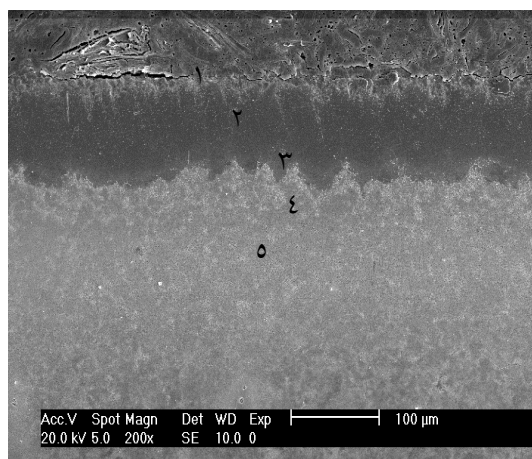
حلالیت کربن در بوراید سیلیسیم را نمی‌توان با قطعیت رد کرد، ولی با توجه به نتایج به‌دست آمده از تحقیقات قبلی که به چند مورد از آن‌ها اشاره شد و حضور کاربیدهای حل نشده در لایه‌ی نفوذی، احتمال عدم حلالیت کربن در این نوع بوراید نیز وجود داد. افزون بر این، حضور این کاربیدها می‌تواند به دلیل پس زده شدن کربن پس از تشکیل لایه‌ی B_4Si باشد. در هنگام نفوذ کربن به سمت زیرلایه، میل ترکیبی کربن به عناصر آلیاژی موجود در فولاد، باعث تشکیل کاربیدها در لایه‌ی نفوذی شده است.

در نقطه‌ی ۳ بیش از ناحیه‌ی نزدیک به فصل مشترک (نقطه‌ی ۴) است. در واقع، کروم از زیرلایه به سمت بیرون و سیلیسیم از درون بسته‌ی پودر به سمت درون نفوذ کرده است. افزون بر این، به دلیل نفوذ کروم به سمت بیرون از زیرلایه، ترکیب بین‌فلزی از کروم و آهن نیز تشکیل شده است. متأسفانه تعیین درصد عناصر بور و کربن با آزمون EDS با خطای زیادی همراه است. به همین دلیل، از ارائه‌ی نتایج مربوط به این آزمون خودداری شده است، اما نفوذ و وجود بور را می‌توان با توجه به نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس (شکل ۳) نتیجه گرفت. افزون بر این، حضور آهن و سیلیسیم در لایه‌ی پوشش نشان‌دهنده‌ی حضور ترکیب‌های بین‌فلزی (سیلیسیم و آهن) است. نتایج به دست آمده از آزمون پراش پرتوی ایکس این نتیجه را تأیید می‌کند (شکل ۸). با مقایسه‌ی شکل‌های (۳) و (۸) (نتایج حاصل از پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های پوشش داده شده در دما و زمان‌های مختلف)، می‌توان نتیجه گرفت که نوع کاربیدهای ایجاد شده با تغییر دما و زمان پوشش‌دهی تغییر می‌کند. در واقع، این نتیجه‌گیری با توجه به تغییر شرایط نفوذ عناصر در دماها و زمان‌های مختلف، منطقی به نظر می‌رسد.

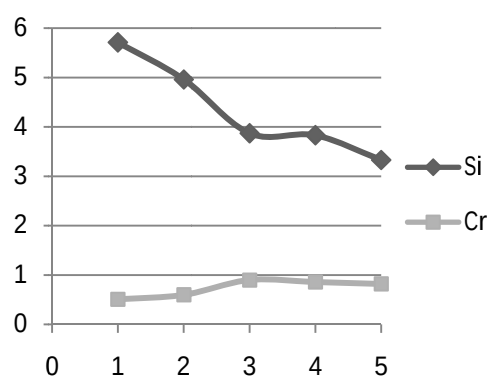


(الف)

نتایج آزمون EDS (طیف سنجی پراکنگی الکترون) که از نقاط مشخص شده در شکل‌های (۶) و (۵) تهیه شده‌اند، نشان می‌دهند که میزان سیلیسیم از سطح پوشش به سمت زیرلایه در حال کاهش است. این نتیجه، با توجه به نفوذ سیلیسیم قابل پیش‌بینی بوده است.



(الف)

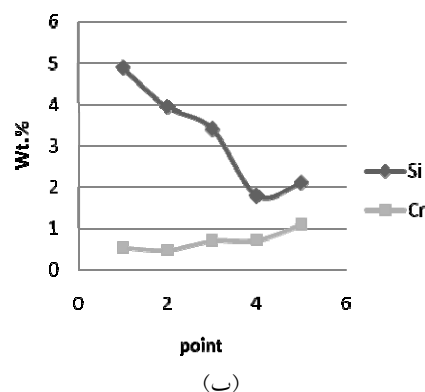


(ب)

شکل ۵ الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌ی حرارت‌دهی شده به مدت زمان ۳ ساعت در دمای ۹۵۰°C و ب) درصد وزنی عناصر کروم و سیلیسیم در لایه‌ی پوشش و زیرلایه

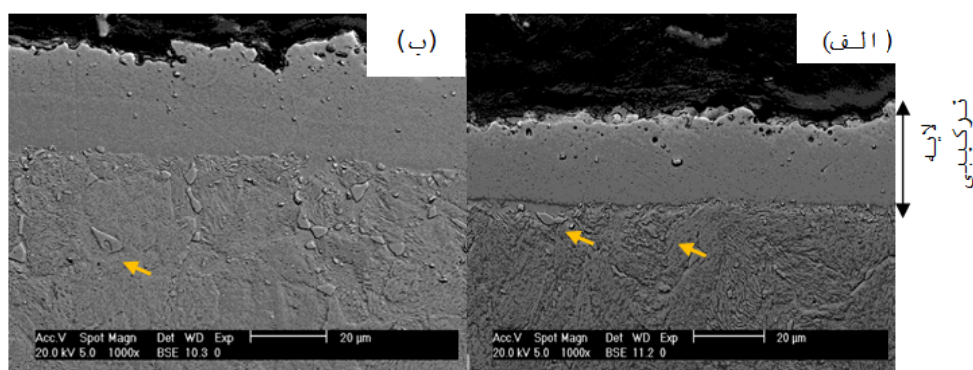
درصد سیلیسیم در زیرلایه مجدداً افزایش یافته است. به دلیل این که فولاد مورد استفاده حاوی ۱/۲ درصد سیلیسیم (جدول ۱) است، افزایش درصد وزنی این عنصر در زیرلایه قابل انتظار بوده است. درصد کروم

قوانین فیک، نفوذ با دما و زمان رابطه‌ی مستقیمی دارد انتظار می‌رود که ضخامت پوشش در دمای 1000°C بیش از ضخامت آن در دمای 950°C باشد، اما نتایج این را نشان ندادند. در ترکیب بسته‌ی پودری، از NaF به‌عنوان ماده‌ی فعال‌ساز استفاده شد و با توجه به دمای ذوب این ترکیب که حدود 993°C می‌باشد، به‌نظر می‌رسد که فعال‌ساز در دمای 1000°C ذوب و یا خمیری شده و مانع از نفوذ راحت‌تر عناصر می‌شود (سمانتاسیون بسته‌ای فرایندی ترموشیمیایی در حالت جامد است). به‌همین دلیل، در دمای 950°C که NaF هنوز در حالت جامد است، نفوذ راحت‌تر انجام شده و ضخامت لایه‌ی پوشش افزایش یافته است. اما، با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۲)، زمان نفوذ بر اساس قوانین فیک مطابق انتظار است و در زمان ۶ ساعت نسبت به زمان ۳ ساعت در هر دو دما، لایه‌ی پوشش ضخیم‌تر شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، به نظرمی‌رسد که مدت زمان ۳ ساعت و دمای 950°C برای پوشش‌دهی، دما و زمان بهینه هستند. با توجه به فازهای به‌دست آمده (شکل‌های (۸) و (۳))، سختی پوشش بیش از سختی زیرلایه است (نمودار شکل (۹)). حضور کاربیدهای حل نشده و عنصر بور و ایجاد لایه‌ی بوراید (B_4Si) در لایه‌ی پوشش، باعث افزایش سختی لایه‌های پوشش و افزایش سختی در فصل مشترک شده‌اند.

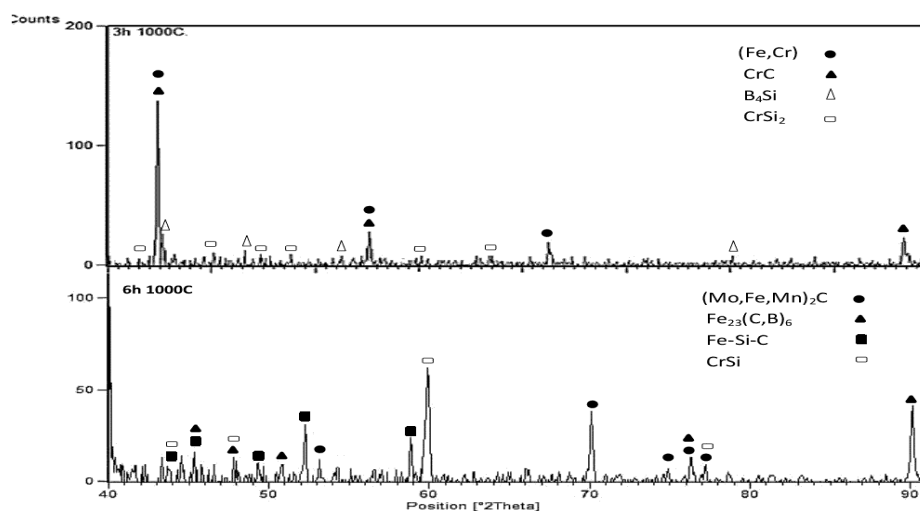


شکل ۶ الف) تصویر میکروسکپ الکترونی از سطح مقطع نمونه ی حرارت دهی شده به مدت زمان ۳ ساعت در دمای 1000°C و ب) درصد وزنی عناصر کروم و سیلیسیم در پوشش و زیرلایه

با توجه به اطلاعات موجود در شکل (۷) (ذرات کاربیدی در این شکل با فلش مشخص شده‌اند)، با افزایش دمای پوشش‌دهی اندازه‌ی ذرات کاربیدی نسبت به نمونه‌ی پوشش‌دهی شده در دمای 950°C به مدت ۳ ساعت (شکل ۲) درشت‌تر و تعداد آن‌ها کم‌تر شده است. در مورد نمونه‌ی پوشش‌دهی شده در دمای 1000°C به مدت ۶ ساعت (بیش‌ترین دما و زمان)، نفوذ عناصر سنگین‌تر مانند منگنز و مولیبدن نیز از زیرلایه اتفاق افتاده است (جدول ۱) و کاربیدهای حاصل از این عناصر نیز ایجاد شده‌اند (شکل ۸). با توجه به نتایج در جدول (۲)، مشخص است که ضخامت لایه‌ی پوشش در دمای کم‌تر بر خلاف انتظار، بیش از ضخامت لایه در دمای بالاتر است. از آنجا که این لایه‌ی پوشش یک لایه‌ی نفوذی است و بر اساس



شکل ۷ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی (الکترون برگشتی) از نمونه‌های پوشش‌دهی شده در دمای 1000°C به مدت زمان‌های ۶ ساعت (الف) و ۳ ساعت (ب).



شکل ۸ نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده در دمای 1000°C به مدت زمان‌های ۳ ساعت (الف) و ۶ ساعت (ب)

جدول ۲ ضخامت لایه‌های پوشش ایجاد شده

ضخامت پوشش (μm)	نمونه
20	3h 1000°C
22	6h 1000°C
52	3h 950°C
55	6hr 950°C



شکل ۹ نمودار تغییر سختی بر حسب فاصله از سطح پوشش مربوط به نمونه‌ی حرارت‌دهی شده در دمای 950°C به مدت زمان‌های ۳ و ۶ ساعت

نتیجه‌گیری

نمونه‌ها مشابه و شامل دو لایه‌ی ترکیبی و نفوذی بود. لایه‌ی ترکیبی در همه‌ی نمونه‌ها حاوی فازی

۱- ساختار کلی پوشش به‌دست آمده در تمامی

شدند. به نظر رسید که با کاهش زمان و دمای پوشش دهی، اندازه‌ی این کاربیدها کاهش می‌یابد.

۳- سختی پوشش‌ها به دلیل حضور ترکیب‌های سخت مانند کاربیدها و بوراید‌ها، افزایش یافت. بیش‌ترین سختی به دست آمده از فرایند بورسیلیسیم‌دهی فولاد مورد استفاده، در حدود ۵۰۰ تا ۷۰۰ ویکرز بود و سختی از سطح به سمت فلز پایه کاهش یافت.

۴- با توجه به نتایج به دست آمده، نوع کاربیدهای ایجاد شده و اندازه‌ی آن‌ها با توجه به تغییر دما و زمان (تغییر شرایط نفوذ)، تغییر کرد.

متشکل از کروم و سیلیسیم (CrSi یا CrSi_2) بود که در نتیجه‌ی نفوذ کروم از زیرلایه به درون لایه‌ی پوشش و نفوذ سیلیسیم از بستر پودری به سطح فولاد تشکیل شده بود. نفوذ اتم‌های بور به درون زیرلایه نیز باعث تشکیل ترکیب بین‌فلزی از بور و سیلیسیم شد (B_4Si). لایه‌ی نفوذی حاوی ذرات ریز کاربید حل نشده در نزدیکی فصل مشترک بود. ۲- به دلیل نفوذ کربن از سطح لایه‌ی پوشش به سمت فلز پایه، ذرات کاربیدی در نزدیکی لایه‌ی پوشش و در نمونه‌ی پوشش دهی شده در دمای 950°C به مدت زمان ۶ ساعت، در درون پوشش تشکیل

مراجع

۱. محمد علی گل‌گذار، "اصول و کاربرد عملیات حرارتی فولادها"، ویرایش دوم، چاپ هشتم، اصفهان، دانشکده صنعتی اصفهان مرکز نشر. (۱۳۸۷).
۲. حسن علم خواه "ایجاد پوشش‌های نانو ساختار TiN بر روی فولاد H11 نیتروژن دهی پلاسمایی شده با استفاده از روش PACVD"، دکتر امیر عبدا.. زاده، دکتر فرزاد محبوب و استاد مشاور (دکتر شاهرخ آهنگرانی) دانشگاه تربیت مدرس تهران، بهمن (۱۳۸۸).
3. B. Fnides, M.A. Yallese, H. Aouici, "Hard Turning of Hot Work Steel AISI H11: EvalEvaluation of Cutting Pressures, Resulting Force and Temperature", *Mechanic* 72(4), pp. 59-63, (2008).
4. T.N. Reys, Jones, "Coatings For Blade And Vane Applications", *Corrosion Science*, Vol. 29, pp. 623-646, (1989).
5. Davis and Associates, Surface Engineering For Corrosion And Wear Resistance, ASM International, (2001).
۶. حاج کریم خرازی، یوسف، تریبولوژی علم سایش و فرسایش، ویراسته مهندس محمد رضا بیاتی، چاپ اول، تهران، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۵.
7. Saduman Sen, "The Characterization Of Vanadium Boride Coatings On AISI 8620 Steel", *Surface And Coatings Technology*, Vol. 190, pp. 1-6, (2005).
8. V. A. Ravi, P. Choquet and R. A. Rapp, Proc. MRS Conf. Advanced Materials, Tokyo, 1988. 9.S. Majumdar , A. Arya, I.G. Sharma, A.K. Suri, S. Banerjee, "Deposition of aluminide and silicide based protective coatings on niobium", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 635-640, (2010).
10. N.E. Maragoudakis a , G. Stergioudis b, H. Omar a , H. Paulidou c , D.N. Tsipias a, "Boron/aluminide coatings applied by pack cementation methodon low-alloy steels", *Materials Letters*, Vol. 53, pp.406 - 410, (2002).
11. Harper, Mark A., Rapp, Robert A, "Chromized/siliconized diffusion coatings for iron-base alloys by

-
- pack cementation", *Materials Performance*, 30.Issue 9, pp.41-44, (1991).
12. A.R. Castle, D.R. Gabe, "Chromium Diffusion Coatings", *International Materials Reviews*, Vol.44, pp. 37-58, (1999).
13. P. Jurci and M. Hudakova, "Diffusion Boronizing of H11 Hot Work Tool Steel", *JMEPEG*, Vol. 20, pp. 1180–1187, (2011).
14. I. Campos, R. Torres, G. Ramirez, R. Ganem, and J. Martinez, "Kinetics of Boride Layers, Dimensional Analysis", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 252, pp. 8662–8667, (2006).
15. Yu. V. Levinskiy and S. Ye. Salibekov, "Interaction Of The Diborides Of Titanium, Zirconium and Hfium with Carbon", *Neorganicheskoy Khimii*, Vol. 10(3), pp.538-591, (1965).
16. P. Jurci, M. Hudakova, M. Kusy, "Nature Of Phases In Boronized H11 Hot Work Tool Steel", *Kovove Master*, Vol. 50, pp. 177-184, (2012).
-

Microstructure and Corrosion Behavior of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel Coating on AZ91 Mg Alloy

A. Zarebidaki^{1,*}, M. R. Aboutalebi²
H. Mahmoudikohani³

1- Introduction

Mg and its alloys have superior physical and mechanical properties that make them excellent choices for application in the automotive and aerospace industries. Unfortunately low corrosion and wear resistance of Mg and its alloys limit its widespread use in many applications, particularly in atmospheres contributing to pitting corrosion. The most effective way to enhance the corrosion resistance of Mg alloys is to cover them with a barrier coating that can separate the base metal from the corrosive environment. Formation of oxide/hydroxide layers on the surface of Mg and its alloy in contact with air and water has a dreadful effect on the adhesion and uniformity of the coating. Many attempts have been made for nickel deposition on Mg and its alloys via different methods such as electroless and electroplating techniques [1-7]. Utilizing an appropriate pretreatment process is the most critical step in plating of Mg and its alloys. Developing a suitable under-coating is a key factor in adhesion, corrosion and other properties of the top layers. There are two main pretreatment processes for Mg plating including zinc immersion process [8-10] and electroless nickel plating [10-13].

The current work focuses on the development of an effective protective nickel layer on AZ91 Mg alloy and investigation of its corrosion resistance via EIS and polarization methods.

2- Experimental Work

As cast Mg alloy, AZ91, was used as a substrate. Specimens were immersed first in pickling bath, next activation bath, next zincating bath and then Cu electroplating bath. Nickel electroplating was conducted as the final step. After each step, specimens were rinsed using distilled water and immediately immersed in the following bath.

The surface morphology and elemental composition of the coating were characterized by the Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (EDS). Hardness of the coating, in the cross section, was determined using a Vickers micro-hardness tester.

Coating thickness was determined by observation of a cross section of the specimen by SEM. Philips X'Pert PRO type X-ray diffractometer (XRD) with copper target was used for microstructure determination. The grain size was estimated by the Scherrer equation [18]. The corrosion resistance of the specimens in 3.5 wt % NaCl solution with pH of 7 was assessed via polarization and EIS methods. For more comparison, the corrosion resistance of the AZ91 Mg substrate and pure nickel was measured.

3- Results and Discussion

Fig.1. shows the cross section image with line scan analysis of nickel electroplated AZ91 Mg alloy.

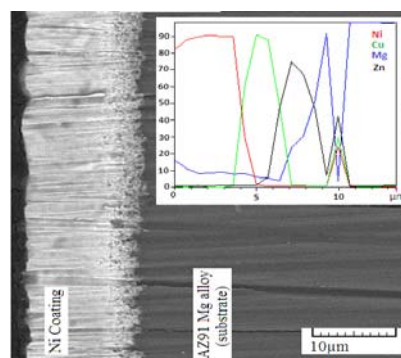


Fig.1. SEM image of cross section and elemental line profile around coating-substrate interface of Ni electroplated AZ91 Mg alloy.

It can be seen that the zincate process and the copper electrodeposition pretreatments have developed thin layers of Zn and Cu on the substrate that can enhance the adhesion of the nickel coating to the substrate [19]. Regarding the thickness of the coating, deposition rate of 30 μm/h has been achieved from the current nickel bath.

The X-ray diffraction pattern of the coating is shown in Fig 2.

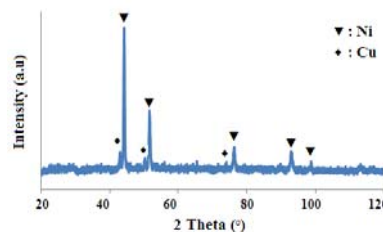


Fig.2. XRD spectra of nickel electroplated AZ91 Mg alloy.

Measurements carried out according to the Debye-Scherrer equation revealed that the coating has a nanocrystalline structure with the grain size of 95 nm. Micro hardness of the coating is about 204 HV₅₀ while the micro hardness of the AZ91 Mg substrate is about 73 HV₅₀. Figs 3, 4, and 5 show the Nyquist plot obtained for the AZ 91 Mg alloy, pure nickel, and electrodeposited nickel coating in 3.5 wt% NaCl solution at their respective OCP_s, respectively.

^{1*} Corresponding Author, Department of Metallurgical Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran. Tel.: +98 35 38243130
E-mail address: arman.zare@iauyazd.ac.ir

² School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, 16846-13114, Tehran, Iran.

³ Department of Metallurgical Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran.

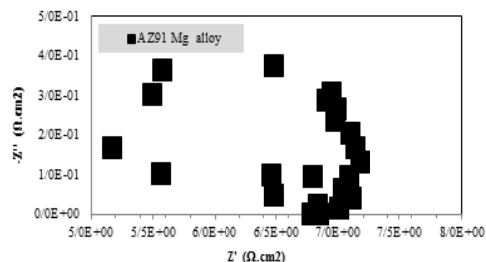


Fig.3. Nyquist plot for the AZ91 Mg alloy in 3.5 wt% NaCl solution.

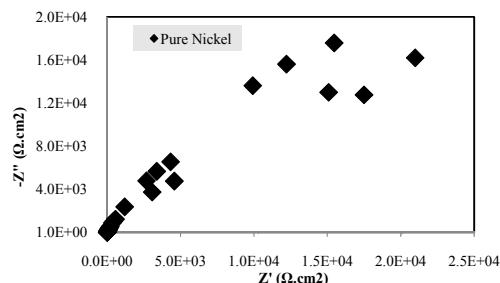


Fig.4. Nyquist plot for pure nickel in 3.5 wt% NaCl solution

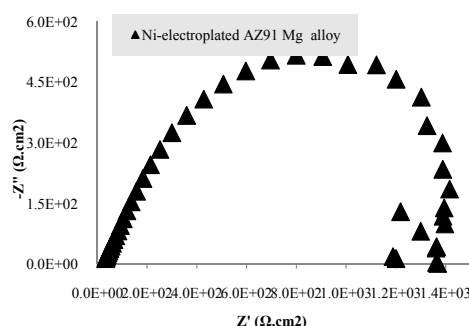


Fig.5. Nyquist plot for Ni-electroplated AZ91 Mg alloy in 3.5 wt% NaCl solution

The EIS patterns show obvious differences between corrosion behavior of the AZ 91 Mg alloy and the nickel coated specimen. It can be seen that the Nyquist curves appear to be similar with respect to their shape, noticing the charge controlled reaction; they differed considerably in their size.

An equivalent circuit model given in Fig. 6 has been utilized to simulate the metal/solution interface and to analyze the Nyquist plot of the specimens.

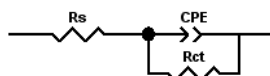


Fig.6. Equivalent electrical circuit model used to analyze the EIS data of the specimens.

The potentiodynamic polarization curves of the specimens in 3.5 wt% NaCl solution are shown in Fig.7.

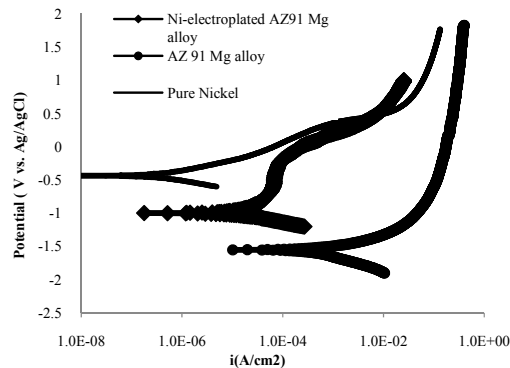


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of the AZ 91 Mg alloy, pure nickel, and Ni-electroplated AZ91 Mg alloy in 3.5 wt% NaCl solution.

4- Conclusions

It can be concluded from the present study that depositing a pore-free nickel coating with average grain size of 95 nm can be achieved by using proper activation, zincating and Cu electrodeposition pretreatment processes. The nickel layer developed in this condition can effectively improve the corrosion resistance and hardness of the AZ91 Mg alloy that makes it more reliable for industrial applications. The low corrosion resistance of the AZ91 Mg alloy compared to the pure nickel and nickel electroplated AZ91 Mg alloy is due to the formation of a galvanic couple between β and α phases in the structure. Furthermore, Cl^- ions can deteriorate the protective ability of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ which is formed on the surface. Nickel coating and it can increase the polarization resistance of the AZ91 Mg alloy substrate and decrease the corrosion current density of the AZ Mg alloy from 2.5×10^{-4} to 1.5×10^{-5} .

Synthesis of Nanocrystalline Al₃Zr Intermetallic Compound with Mechanical Alloying and Heat Treatment

E. Pourkhorshid^{1*}, M.H Enayati², F. Karimzadeh³
M.H Paydar⁴

1- Introduction

Modern aerospace systems demands new materials which are stronger, stiffer and lighter than traditional materials. Numerous investigations have been performed to develop alloys suitable for the aerospace industry. For some aerospace and automotive applications, lightweight alloys which can operate at high temperatures for long periods are required. Intermetallic compounds and engineering ceramics are the most important materials in this field. Intermetallic compounds are relatively new engineering materials that show unique features such as the ability to function at high temperatures, good mechanical properties, high strength to weight ratio and good wear resistance. Among intermetallic compounds, aluminides have been focused on by many researchers due to favorable properties such as low density, high specific strength and high corrosion resistance. However, their inherent brittleness at ambient temperatures limits their applications. In the meantime, Al₃Zr has been used in many different fields due to its unparalleled properties such as high melting point, low density, high corrosion resistance and thermal stability.

Recently, many efforts have been made to improve the ductility of intermetallic compounds. The strength and ductility of polycrystalline alloys can be increased by micro structural refinement.

Nanocrystalline materials can be expected to exhibit a set of unique properties such as high strength, hardness, and impact resistance. To produce nanostructured materials, very different methods such as CVD, PVD and MA have been presented. Mechanical alloying (MA) has attracted much attention because of the simplicity, practicality and no need of carrying out extensive instructions. This method is highly used because of its ability to produce new alloys and non-adherence to restrictions of phase diagram.

The aim of this work was to produce nanostructured Al₃Zr by mechanical alloying (MA) and subsequent heat treatment and to investigate the microstructure of the intermetallic powder.

2- Experimental Work

Commercially pure aluminum and zirconium powders were used as starting materials.

MA experiments were performed in a planetary ball mill at ambient temperature. The Thermal behavior of milled samples was studied by means of differential scanning calorimetry (DSC) analysis (Setaram model) at a heating rate of 10 °C/min and under argon at atmosphere.

The structure and phase compositions of the sample were analyzed by using X-ray diffraction with a copper target (1.5405 Å wavelength) at 40 kV. XRD patterns were recorded with a step size of 0.05° at a time step of 1 s.

The microstructure was investigated by the scanning electron microscopy (SEM-Philips-XL30) at an acceleration voltage of 30 kV.

The grain size was evaluated from the XRD line broadening by using the Williamson–Hall equation:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{d} + 2\epsilon \sin \theta$$

where β is the peak breadth at half-maximum intensity, θ is the Bragg angle, λ is the wavelength of the X-ray (0.15406 nm), D is the average grain size, and ϵ is the mean value of the internal strain.

Results and Discussions

Fig. 1 shows the XRD patterns of powder mixtures of Al₇₅Zr₂₅, after different times of mechanical alloying. After 10 hours of mechanical alloying only the peaks of pure zirconium and aluminum are observed. MA caused peak weakening and broadening as a result of grain refinement and straining during the milling process. No new phase diffraction peak was observed after 10 hours of milling which indicates that intermetallic compounds were not formed after 10 hours of MA. With increasing MA time to 20 hours, a metastable compound formed and remained unchanged up to 50 hours with no traces of stable Al₃Zr compound. Production of this metastable compound prevented producing stable Al₃Zr.

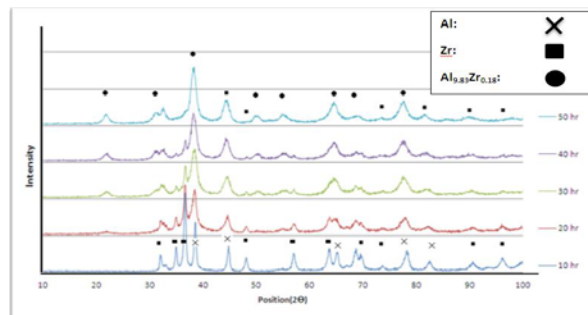


Fig. 1. XRD patterns of Al₇₅Zr₂₅ after 50 hours of MA.

In order to form the desired compound, a mixture of powder was heat treated after 10 hours of milling. Fig 2. shows the XRD pattern of the sample after heat

¹ *Corresponding Author, Graduated Student, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

² Professor of Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

³ Associated Professor of Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

⁴ Professor of Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

treatment at 600°C for 1 hour. As seen in Fig.2, after this heat treatment stable Al_3Zr with tetragonal structure was formed without any indication of metastable compound.

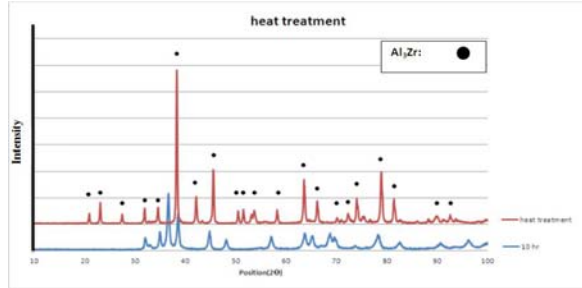


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Al}_{75}\text{Zr}_{25}$ after 10 hours of MA and heat treatment at 600°C for 1 hour.

To determine the grain size of the produced compound, the Williamson–Hall method was used. The grain size of Al_3Zr is presented in Fig.3. Fig 3. shows the Williamson–Hall relationship based on X-ray diffraction of the final produced Al_3Zr . On this basis, grain size is estimated to be 32 nm.

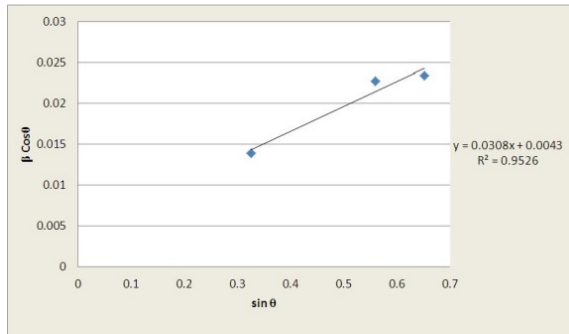


Fig. 3. Williamson–Hall relationship based on X-ray diffraction of the final Al_3Zr .

To evaluate the accuracy of the method, the particles of the powder were observed by transmission electron microscopy (TEM). Fig 4. shows the image of TEM of the final product. As it can be seen, the grain size of the product is in the range of 35 ± 8 nm, which is in a very good agreement with the result of the Williamson–Hall relationship.

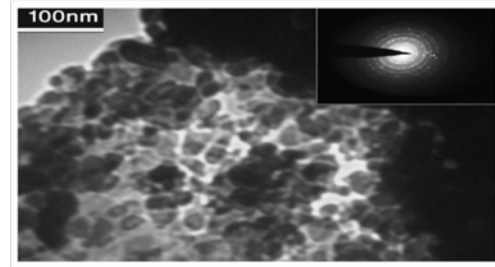


Fig. 4. TEM image of final Al_3Zr .

5- Conclusion

In this study, nanocrystalline Al_3Zr was successfully fabricated by MA and subsequent heat treatment of elemental powders. The conclusions are summarized in the following points:

- 1- Due to the formation of the metastable phase, stable Al_3Zr was not produced until 50 hours of milling.
- 2- By using the MA for 10 hours and then heat treatment at 600°C for 1 hour, stable Al_3Zr was produced.
- 3- The grain size of the final product was measured to be 32nm.

Analysis of Thermodynamic Factors Affecting the Formation of Nanostructured Super Saturated Solution in Mechanical Alloying of the Cu-Fe System

M. Mojtahedi^{1*}, M. Goodarzi², M.R. Aboutalebi³

1- Introduction

Synthesis of nonequilibrium materials is one of the various applications of mechanical alloying. Different viewpoints are available about the reasons for the formation of supersaturated solid solutions (SSSS) via mechanical alloying. Firstly, Schwarz stated that the formation of an amorphous phase causes a change in the place of tangents of Gibbs free energy curves, and also changes the stability regions of the phases. Afterwards, Suryanarayana claimed that the formation of SSSS is due to the accumulation of structural defects and their energy. On the other hand, Yavari mentioned the formation of sharp points and the effect of curvature. Dorofeev also declared that synthesis of inter-metallic compounds can act as a transition thermodynamic stage for the formation of SSSS. Finally, Kaloshkin stated that the process of dissolving occurs via the transformation of high energy amorphous phase to solid solution at grain boundaries.

It can be seen that a comparative study about the potential reasons for the formation of the solution is needed. In this study, a geometrical-statistical model of the grains and their interfaces is developed. The simplifying assumptions of previous studies are somehow corrected and the model is more similar to reality. Afterwards, supersaturated solid solutions in the Cu-Fe system are synthesized and the various reasons of dissolving are evaluated in a single system.

2- Experimental Work

The elemental powders of copper and iron were mixed at the same weight proportions. The mechanical alloying process was done in a planetary ball mill under argon in earth's atmosphere. The ball to powder weight ratio and speed of rotation were set at 20/1 and 370 rpm, respectively. One percent of stearic acid was also added. The milling times of 6, 12, 24, 48 and 96 hours were applied.

The microstructure and phases of the prepared samples were studied using X-ray diffraction. APHILIPS-X pertapparatus with 1.789 ÅCoK_α radiation was used. The instrumental broadening was corrected via Halder-Wagner method. Afterwards, the crystallite size is calculated via four diffraction analysis methods of Scherrer, Williamson-Hall,

Rietveld and Kiejser. On the other hand, a Tecnai G2HRTEM was applied for observation and examination of the microstructure. Finally, the calculated crystallite sizes were used for the determination of the proportion of interface. For this aim, the crystallite sizes and interface energies were applied in the geometrical-statistical model.

3- Calculations

Firstly, the Gibbs free energy of solution and amorphization of the Cu-Fe system was calculated using Miedema method. The resulting curves are presented in Figure 1. After wards, a model is developed for the calculation of the proportion of interfaces. For this purpose, the shape of A and B components were assumed as a truncated octahedral (Figure 2). The 3D interfacial volumes can be seen in this Figure by considering triple junctions and vortex points.

One mole of the mechanically alloyed materials is assumed as the system under inspection. The total amount of grains in the system is shown by n^{TO} which is equal to:

$$n^{TO} = n_A^{TO} + n_B^{TO} \quad (1)$$

For calculating the quantity of A and B grains, the volume of components should be divided by the volume of a single grain. On the other hand, three kinds of interfaces of A-A, B-B and A-B are present. Moreover, as illustrated in Figure 2, there are four shapes of interface volumes which are shared between adjacent amounts of grains. The quantity of grains in one mole of material is equal to the division of molar volume (V^m) by the sum of the volume of a grain and its related interfacial volume.

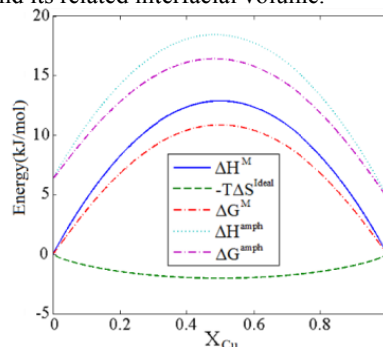


Fig. 1 The enthalpy and free energy of formation of solid solution and amorphous phases in the Cu-Fe system at 350 K



Fig. 2 Schematic illustration of truncated octahedral grains and 3D interfacial regions

If the length of each octahedral side and the thickness of the interface between hexagonal faces are denoted by s and m , respectively, then the quantity of grains can be calculated by:

¹ *Corresponding Author, Ph.D Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Science and Technology.

² Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Science and Technology.

³ Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Science and Technology.

$$n^{TO} = V^m / 8\sqrt{2}(s+m/\sqrt{6})^3 \quad (2)$$

In order to calculate the interfacial volume which is adjacent to each grain, the number of each interfacial region should be multiplied by its volume and also to the proportion of it that belongs to each grain. In this way, the volume of interface for each grain can be calculated as equation 3.

$$V_{IS}^{TO} = 2\sqrt{3}s^2m + 6\sqrt{3}s^2m + 3.266\sqrt{3}m^2s + \sqrt{3/2}m^3 \quad (3)$$

Finally, the stored interface energy in the A-B system will be calculated as:

$$\Delta H_I^{TO} = V_I^{TO} \times [(f_A^{TO})^2 H_{AA} + (f_B^{TO})^2 H_{BB} + (2f_A^{TO} f_B^{TO}) H_{AB}] \quad (4)$$

where H_{AA} , H_{BB} and H_{AB} are interface energy per unit interface volume for A-A, B-B and A-B interfaces; f_A^{TO} and f_B^{TO} are ratio of the amount of A and B grains to the total amount of grains in the system, respectively.

4- Results and Discussion

Different crystallite sizes for FCC and BCC phases were calculated using four XRD analysis methods. The maximum and minimum of calculated sizes were used for each sample. In this way, the maximum and minimum possible amounts of the interface volume and the stored energy in it were obtained. According to the available literature data, the thickness of non equilibrium interfaces in mechanically milled samples is assumed to be 0.8 nm.

The interface energy is composed of structural and chemical parts. The formation of solid solution can remove the chemical part and thus it results in decrease of the stored energy. In this way, the maximum and minimum of the released energy are calculated due to the formation of solid solution (Table I). By comparison of Table I and Figure 1, it will be revealed that the released energy is one order of magnitude smaller than the energy of solid solution formation.

Tab.1. The minimum and maximum released energies (J/mol) due to the elimination of the chemical proportion of the interface energy

Milling time (h)	6	12	24	48	96
Minimum energy	446	596	602	435	349
Maximum energy	730	878	849	644	549

The effect of interface curvature is also studied. If a spherical particle with a radius r which is rich in B atoms (β phase) is located inside α matrix, the change of solid solubility limit can be calculated via equation (5).

$$\ln X_B^a(r) / X_B^a(\infty) = 2\gamma V_B^m / RT r \quad (5)$$

where $X_B^a(r)$ is the solubility limit of B in α in the vicinity of the spherical β particle with radius r , and $X_B^a(\infty)$ is the equilibrium solubility limit of B atoms. The equilibrium solubility limits of Cu and Fe at 350K were calculated by extrapolation of the literature data. The calculations show that the solubility limit increases up to experimental values only if the radius of curvature decreases to less than 1 nm. It can be concluded that sufficient effect of the

curvature factor is limited to a few points of the material.

In the next step, the effect of formation of amorphous phase at the interface on the increase of solubility limit is investigated. In this case, the formation energy of amorphous phase is used as the interface energy. The stored energy at the interfaces of one mole of Cu-Fe powder is calculated and exhibited in Figure 3. The assumed crystallite sizes of 7 and 5 nm are used for FCC and BCC phases, respectively.

When the interface thickness is increased to 2.6 nm, the stored energy is improved up to the solid solution formation energy; but in this condition about 70% of the material should be located at the interfaces. Therefore, a sufficient amount of amorphous phase cannot be actually produced. On the other hand, amorphous regions with size of a few nanometers were detected in HRTEM images, such as Figure 4. From the thermodynamic perspective, transformation of these regions to solid solution is rational.

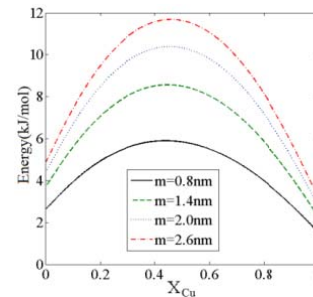


Fig. 3: The variation of stored energy at amorphous interfaces by variation of the interface thickness

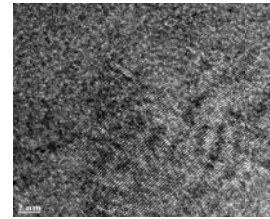


Fig. 4: Distortion of lattice order and formation of amorphous phase after 48 hours of milling (top left region)

5- Conclusion

In this research, potential thermodynamic factors which can affect the formation of super saturated solid solution are investigated in the Cu-Fe system. A geometrical-statistical model is developed for this aim. It is revealed that the energy of the developed boundaries in the nanostructured material cannot act as the driving force for solution formation. Moreover, the interface curvature can be an effective factor at the initial stages; but it cannot be the main reason for the notably extended solubility limit in the Cu-Fe system. On the other hand, the extension of solubility limits to the observed amounts can be performed locally, via continuous formation and transformation of the amorphous regions.

The Study of Wear Behavior of Plasma Sprayed Alumina - Titania Composite Coating

M. Gheirati¹, M.H. Fathi², A.R. Ahmadi³

1- Introduction

Plasma spray technology is one of the most versatile coating technologies available today. Recent technological advancements, including more efficient equipment and improved production methods, have made the application of plasma spray coatings practical. The process is widely used in preparing surface coatings for industry pieces; recent advancements have rendered the repair and installation of industrial equipment timely and cost efficient. This technology has been employed to generate coatings that are more resistant to mechanical wear, erosion, corrosion, or oxidation that can damage metallic surfaces under a variety of external conditions.

In this study, it was attempted to design and prepare an optimum composite coating of Alumina - Titania via plasma spray technique using various terms of the plasma input power, and study the influence of morphology, microhardness and elastic properties of the prepared coating on erosion behavior.

2- Experimental Work

In preparing the coating, a composite powder of Alumina-Titania, with 3 wt. % Titania, was prepared through mechanical activation. Commercially available Alumina spray powder, with particle size of about 50 microns, and a Titania powder, with particle size of about 100 nm, were acquired for this purpose (Sigma Aldrich). The composite powder was prepared using a high-energy planetary ball mill (FretchPulverisette 5) performing the mechanical activation for six hours.

Plasma spraying experiments were carried out using an atmosphere plasma spraying (APS) system with Metallization PS50M (PoodrAfshan Company (PACO), Isfahan Science and Technology Town, Isfahan, Iran) under operating conditions: stand-off distance 115 mm and the powder feed rate of 20 gr/min. The primary plasma gas was Argon and the secondary gas was Nitrogen with gas flow rates of 70 and 14 SLPM (Standard Liter per Minute), respectively. Carrier gas for powder transport was

Table 1. Operation condition for deposition of the Alumina-Titania composite coating

Feedstock type	Metallization PS50M
Input Power, kW	24,28,32
Stand off distance, mm	115
Plasma gas, SLPM	Ar, 70
Auxiliary gas, SLPM	N ₂ , 14
Powder federate, g/min	20
Torch transfer speed, mm/s	25

Argon. The input power was variable and the velocity of the powder at the nozzle's outlet was 30 m/sec. Other operation parameters utilized in spraying of the Alumina-Titania powder are listed in Table 1.

Microstructure and morphology of the as-sprayed coatings were investigated using a VEGA\\TESCAN-LMU scanning electron microscope (SEM) (SEM laboratory of Razi Metallurgical Research Center (RMRC), Tehran, Iran) equipped with an energy-dispersive x-ray analyzer (EDAX). Prior to the SEM study, samples were coated with a thin layer of gold. Subsequently, images with a magnification of 500 times were used to evaluate the surface morphology.

Erosion test on the coatings was performed using a slurry pot arrangement with 15% concentration of alumina particles in distilled water. Alumina particles with an average grain size of 60 microns were used for the testing. The specimens were placed in the holder, rotating at 700 rpm such that the coating surface comes in contact with the erosive slurry. The specimens were ultrasonically cleaned and weighed after every 2 h of test run. Weight loss of coated specimens during the slurry erosion test was measured using an electronic balance with a resolution of 0.1 mgr. The test was performed for 12 h. The erosion performance was evaluated in terms of weight loss observed during the test.

3- Results and Discussion

As shown in Fig. 1(a), since the plasma temperature is not high enough for complete melting of the particle at input power of 24kW, the majority of the particles reaching the surface are in solid and semi-solid states. The weak adhesion of these particles causes deep holes and porosity on the surface of the coating. For this case, most pores and porosity are formed at the interface of unmelted or partially melted particles. The porosity provides a place for weakening the wear and erosion performance of the coatings.

¹*Corresponding Author, Plasma Engineering Group, Department of Sciences and High Technology, Graduate University Of Advanced Technology, Kerman.

² Biomaterials Research Group, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan.

³ Department of Mechanical Engineering, Graduate University Of Advance Technology, Kerman.

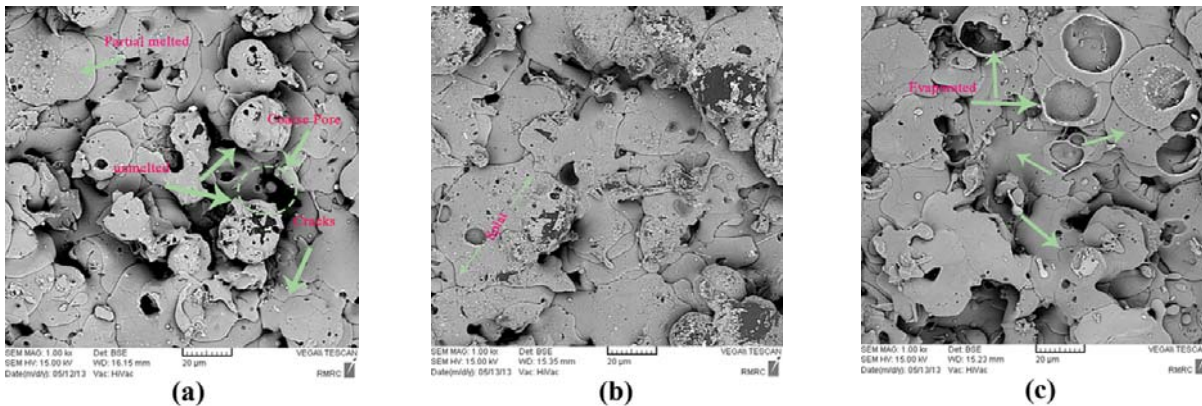


Fig. 1. SEM micrograph of the surface of Alumina-Titania composite coating deposited at Input power a: 24kW b: 28 c: 32

In Fig 1 (b) the presence of a small share (about 10%) of semi-solid particles in the coating structure can be seen. These particles are completely protected by the split surrounding. Reported research papers show that the appropriate amount of protected particles can inhibit the growth of microcracks in the coating. For this case, the presence of a high percentage of molten particles resulted in the remarkable ability of the particles to flatten in collision with the substrate. This flattening of the particles increases the interface between the coating layers, reduces the amount of porosity, and enhances the coating adhesion and density. The increased coating density induced by the presence of molten particles on the coating surface can create compressive stresses in the coating layers, which inhibits the growth of microcracks and increases hardness of the coating. Furthermore, the presence of these particles improves the fatigue behavior, residual stress, and quality of the coating.

As shown in Fig. 1 (c), for the input power of 32 kW, the majority of the particles reaching the substrate surface had completely melted. In this state, the high temperature of the plasma facilitates the complete melting of the particles and the evaporation of a small percentage of the particles reaches the substrate. The remnants of evaporated particles increase the porosity and decreases the density of the coating. The high

temperature of the plasma and the rapid cooling rate of the coating has resulted in the increased content of gamma alumina phase for this case. The decreasing coating density and increasing porosity, in turn, introduce a problem for wear, erosion, and microhardness performance of the coating. The increased gamma phase, reduced microhardness, and increased toughness of the coating have different impacts on the performance of the coating.

Erosion test for ceramic coatings is a standard procedure for estimating the lifetime of the coating. Slurry erosion depends on the particle velocity, angle of particles collision with the surface, texture of the particles, and morphology of the coating. For small collision angles, particles separate from the surface with the friction mechanism, whereas for large angles, it is the growth of microcracks and pores that can undermine the erosion performance of the coating. For erosive wear in the slurry of alumina, collisions can occur at any angle. Here, factors differentiating the performance of erosion are microstructure, microhardness, and toughness of the coating. Dependence of the electrical input power of Alumina-Titania composite coating with erosion behavior is shown in Fig. 2. As shown in the Figure, it was observed that the erosive performance of the coating is improved by decreasing the amount of voids, microcracks, porosity and solid and semi-solid particles.

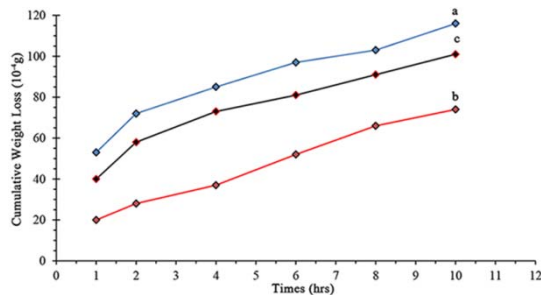


Fig. 2. Dependence of input power of Alumina-Titania composite coating with erosion behavior at a: 24 kW b: 28 kW c: 32 kW

4- Conclusion

In the present study, Alumina-Titania with 3% wt. Titania composite coating, as wear and erosion resistant coating, was chosen to evaluate the influence of input power on the wear and erosion behavior and performance of plasma sprayed coatings. The results showed that elastic properties have the most influence on the erosion performance of the coating. It was concluded that the input power of 28 kW, caused an increase of microhardness and elastic properties of the coating, simultaneously.

Sequence and Mechanism of Ilmenite and Aluminum System Reactions

R. Khoshhal,^{1*} M. Soltanieh,² M. A. Boutorabi³

1- Introduction

Al₂O₃ - TiC composites are used as cutting tools and adding a metal such as Fe can help to improve their stiffness [1, 2]. These composites can be produced by various methods [3]. Among them, the combustion synthesis method requires the least energy [4]. Several research works [5-8] have been performed using ilmenite as a raw material, for the production of Al₂O₃-TiC/Fe composites by the combustion synthesis method, due to the higher price of titanium, compared to ilmenite.

There are few papers available in this field [5-9]. Zou et al [5-7] investigated the mechanism and the effect of the carbon source, additives (Mo, Cr) and the preheating time applied on the FeTiO₃-Al-C system. The mechanism was based on the TiO₂-Al-C system. They proposed that at first, ilmenite be reduced to different valent titanium oxides and iron by molten aluminum, including TiO₂, Ti₃O₅, Ti₂O₃ and other unknown Ti_xO_y phases. When the Ti/O ratio in the Ti-Al-O system comes to equilibrium, aluminum does not have enough reducibility to deoxidize Ti_xO_y, and for this reaction, low valent titanium oxides react with C and as a result, TiC phase is formed. Finally, the residual aluminum combines with α -Fe formation which is a Fe-Al solid solution. However, Zou et al [5-7] did not mention the effect of the released Fe in the mechanism. Furthermore, all of their claims were based on the final product. Therefore, the intermediate steps were not explicit to clarify the sequence of the reactions. Zargarani [8] determined the effect of temperature, heating rate, stoichiometry and pressure on the similar system (FeTiO₃-Al-C). And the best condition which had the most TiC as product was determined. However, the reaction mechanism was not determined.

Researchers showed that in the FeTiO₃-Al-C system, even where carbon is available, the reduction reactions start after the melting of aluminum [5-7, 9]. However, there is no agreement on the product phases and their formation sequence. Therefore, in this research a simplified binary system of FeTiO₃-Al was investigated to determine the ilmenite

reduction reaction mechanism. Furthermore, in this work, according to the previously published methods, synthesized ilmenite was used instead of ilmenite concentrate for preparing pure ilmenite [10-12] due to the effects of the impurities available in the ilmenite concentrate. The effect of these impurities on the reaction mechanism is not known. Furthermore, in the ilmenite concentrate, Fe²⁺ and Fe³⁺ coexist; but in the synthesized ilmenite only Fe²⁺ is available.

2- Experimental Work

The synthesized ilmenite and aluminum with the ratio of 1:2 were mixed for 20 minutes in a fast mill at 400 rpm with an alumina jar, including 16 alumina balls of 2cm diameter. The ball to powder ratio (BPR) was (5:1).

After the milling procedure, the mixed powder was pressed in a mold under 500 Psi to obtain pellets of 1cm diameter and 5 mm height.

DTA analysis was used to determine the thermal properties of the mixture.

Results and Discussion

Differential thermal analysis (DTA) was performed on the synthesized ilmenite and aluminum powder mixture with a molar ratio of 1:2. 30 mg of this mixture was loaded into an alumina crucible and was heated under inert argon atmosphere to 1200°C at a rate of 10°C/min. As it can be seen in the DTA curve (Figure 1), no reaction is detected up to 649°C.

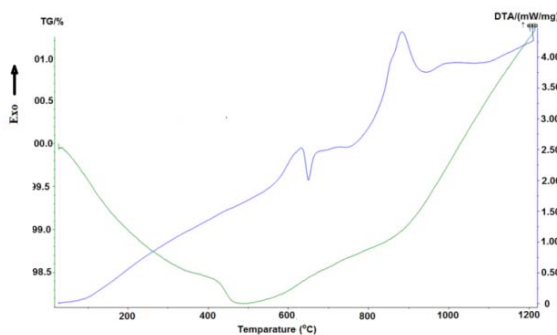


Fig. 1. DTA result for the powder mixture of ilmenite and aluminum (FeTiO₃: Al, 1:2)

After the melting of the Al powder, an exothermic reaction starts at 740°C and at 883°C, an exothermic peak is revealed.

Figure 2.a. shows the reacted ilmenite heat treated for 15h at 740°C. The Fe areas are distributed all over the sample as a separate region alongside TiO₂. The XRD pattern of the sample heat treated at 740°C for 15h is shown in Figure 4. According to the XRD pattern, Fe and TiO₂ are present in the product and there is no trace of titanium sub-oxides such as: Ti₂O₃, Ti₃O₅ or TiO. For this reason, it may be concluded that most probably aluminum could not reduce TiO₂ during this time.

^{1*}Corresponding Author, Assistant Professor of Department of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology.

² Professor of Department of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology.

³ Professor of Department of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology.

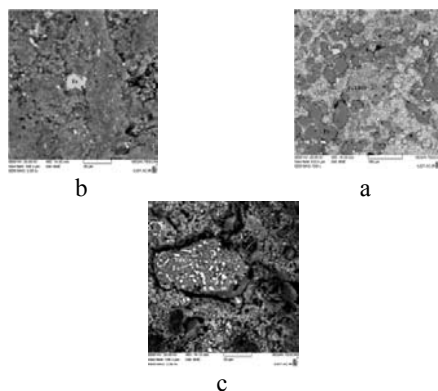


Figure 2: The SEM image of the sample heat treated for 15h at 540°C with an ilmenite: aluminum ratio of 1:2

Figure 2. The XRD patterns of the milled and pressed samples with an ilmenite: aluminum

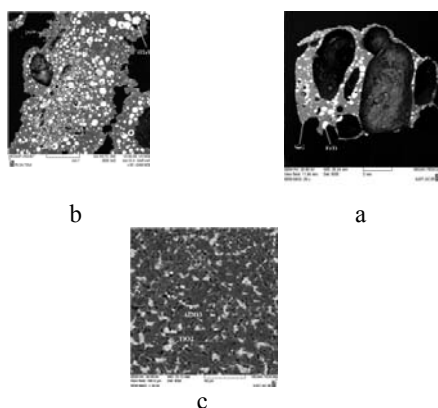


Fig. 3: The SEM image of the sample heat treated for 24h at 540°C with an ilmenite: aluminum ratio of 1:2

The XRD pattern of the sample heat treated at 740°C for 15h is shown in Figure 8. According to the XRD pattern, the samples heat treated for 24h were porous (Figure 3.a.) and according to Figure 3.b. there was a globular phase in the matrix. An elemental map using EDX analysis from the globular phase was prepared. It can be seen that the circular shaped phase consists of Fe and Ti. The XRD pattern identified this phase as Fe_2Ti . According to Figure 4, the white area in the matrix consists of Ti and no Al is detected in it. Therefore, this phase is TiO_2 , as approved by the XRD pattern presented in Figure 4.

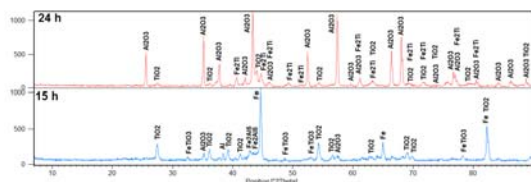


Fig. 4. The XRD patterns of the milled and pressed samples with an ilmenite: aluminum ratio of 1:2 heat treated for 3, 12, 15 and 24h at 740°C.

The result of 72h is the same as that for 24h. The Gibbs free energy formation of $FeTi$, Fe_2Ti and Fe increase, respectively. This means that $FeTi$ has the least Gibbs free energy formation; so it has the most formation tendency; but in this study no trace of $FeTi$ was detected.

After the formation of Fe and TiO_2 , in the first step a competition between Equation (1) and (2) determines the final product. As it can be seen in Figure 6, the formation of Fe_2Ti has the least Gibbs free energy of formation. Therefore, it has more tendency to form compared with $FeTi$.

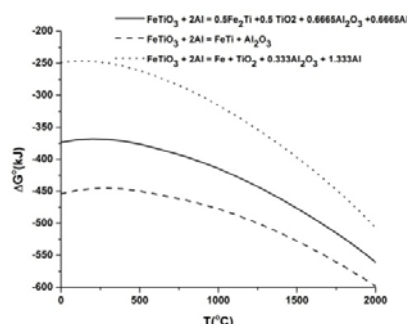


Fig. 5. The standard Gibbs free energy versus temperature for different reactions calculated by HSC software.

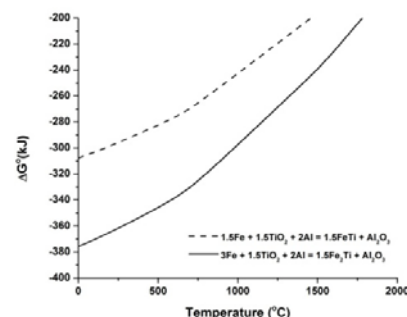


Fig. 6. The standard Gibbs free energy versus temperature for different reactions calculated by HSC software.

5- Conclusion

As a conclusion, it can be mentioned that if ilmenite and aluminum are prepared with an ilmenite:aluminum ratio of 1:2 according to Equation 1, and heat treated at 740°C which is the temperature in which the reaction between ilmenite and molten aluminum starts, a transient phase between Fe and TiO_2 will form at the first stage. Subsequently, by the consumption of the raw materials, there are more tendencies for the formation of Fe_2Ti . For this reason, Fe and TiO_2 react with aluminum resulting in the formation of spherical Fe_2Ti in the TiO_2 and Al_2O_3 matrix.

Study of Surface Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Composite Polyamide 6-Gamma Alumina Modified with Ethylene Octin Copolymer Graft Maleic Anhydride

F. S. Hosseini,^{1*} S. Samiei,²
M. R. Vaseghi Jahromi,³ E. Ahmadloo⁴

1- Introduction

PAs can be toughened by the addition of low modulus impact modifiers. Elastomers such as ethylene propylene-diene monomer (EPDM), ethylene-propylene rubber, styrene-ethylene-butylene-styrene, acrylate styrene-acrylonitrile and ethylene-octene elastomers (EOC) are usually added to PAs to improve their toughness. These types of elastomers are generally grafted with maleic anhydride (MA) groups in order to increase the compatibility between the PA6 as a matrix and elastomeric phase. Maleic anhydrides can react with the amine groups of PAs, which can improve the compatibility and dispersion state of the olefinic phase within the PA matrix. Among the mentioned toughening agents, MA grafted polyolefin elastomers were evaluated to be the effective candidate in nylon 6 based ternary composites. A number of reports in the literature studied the PA6-alumina nanocomposite prepared via in situ polymerization. Only a few studies focused on toughening of this form of composite as well as the preparation of composite with high powder loading of 10–15 wt-% of alumina through melt blending. On the other hand, fillers in nanoscale are quite expensive. So it seems that further research is needed to prepare a toughened polyamide composite with alumina powder on the micrometer scale due to the cost. The purpose of the present study is to synthesize toughened polyamide-c-alumina composite which possesses sufficient stiffness, toughness and thermal stability through melting process as a result of many industrial applications. The first part of the research focused on the effectiveness of c-alumina as reinforcing filler, and the second part investigated the influence of maleated EOC (EOC-g-MAH) as an impact modifier for PA6-c-alumina composite. Finally, the morphology, mechanical properties and thermal stability of the composites were studied using scanning electron microscope (SEM), mechanical analysis and thermogravimetric analysis, respectively.

2- Experimental Work

2-1- Materials

In this work, the matrix material polyamide 6 with

1.14 g/cm³ density and melt flow index (2.16 kg, 230 °C) of 4 g/10 min was used. The impact modifier, ethylene octene copolymer (EOC) grade of Exact 0203 was obtained. Its density and melt flow rate were 0.87 g/cm³ and 3g/10min, respectively. The compatibilizer, low density polyethylene grafted by ~1w% maleic anhydride (PE-g-MAH) was produced. Its melt flow index was 1.7g/10min. The micron Al₂O₃ powder (gamma-alumina) grade of 101095 was a product of Merck Co., Germany. It was a white powder with no surface treatment, having the following characteristics: specific surface area of 120 - 190 m²/g; the average diameter of grain of ~ 63 µm and density of 3.94g/cm³. All the pre-designed compositions used in this investigation are listed in Table 1.

Table 1. Compositional data in the following Table, PA, F, M, and E stand for polyamide 6, filler of alumina, grafted maleic anhydride, and ethylene octene copolymer, respectively.

Formulation of Specimens	PE-g-MAH (w%)	Ethylene Octene Copolymer (w%)	γ-Al ₂ O ₃ (w%)	Polyamide 6 (w%)
Specimen PA/F5	-	-	5	95
Specimen PA/F10	-	-	10	90
Specimen PA/F15	-	-	15	85
Specimen PA/M5/E5	5	5	-	90
Specimen PA/M5/E10	5	10	-	85
Specimen PA/M5/E15	5	15	-	80
Specimen PA/M5/E20	5	20	-	75
Specimen PA/F5/M5/E15	5	15	5	75
Specimen PA/F10/M5/E15	5	15	10	70
Specimen PA/F15/M5/E15	5	15	15	65

3. Results and discussion

Figure. 1 shows the effect of maleated ethylene octene copolymer content on the mechanical properties of neat PA 6. As it is shown in Figure. 1, the impact strength was increased by intensifying the EOC content. The increase in impact strength caused better transformation of stress across the interfaces in the blend. As it is found from this Figure, the incorporation of the alumina filler in the polyamide matrix up to 5 wt% resulted in an increase in value of the tensile strength and modulus. It was also due to filler particles oriented.

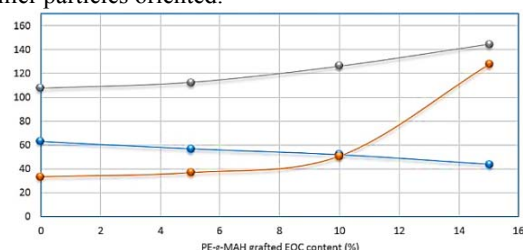


Figure 1. Effect of the maleated ethylene octene copolymer on the neat polyamide 6 matrix.

Figure. 2 also indicates the effect of the alumina loading on the modified and unmodified polyamide.

However, these properties were further lowered because of the formation of agglomerations of alumina powder which caused defects during the tensile test. This also happened because of elongation for exiting the unmodified polyamide so that alumina

^{1*}Corresponding Author, Young Researchers and Elite Club, Shiraz Branch, Islamic AzadUniversity, Shiraz, Iran

² Department of Polymer Engineering, Darab Branch, Azad University, Darab, Iran.

³ Department of Polymer Engineering, Shiraz Branch, Azad University, Shiraz, Iran.

⁴ Young Researchers and Elite Club, Darab Branch, Islamic AzadUniversity, Darab, Iran

powder particles were not oriented in the flow direction during the drawing process. But it was the other way around for the modified polyamide blend with filler content of higher than 5 wt%. Fundamentally, ethylene octene copolymer is an impact modifier which forms an elastomeric phase in the matrix, which in turn prevents brittleness and lowers modulus resulting in higher strain. On the other hand, using a compatibilizer, i.e. maleic anhydride, caused better binding between the elastomeric phase of EOC and the plastomeric phase of polyamide. Actually, this improved elongation was due to breakage of the particle network and flow of filler particles through the polymer matrix to form layers of alumina between matrix structures. Basically, elongation and also impact strength were enhanced because of the dipole-dipole and hydrogen binding that occurred between maleic anhydride and end group of polyamide as well as the dipole-dipole binding with alumina powder. This synergistic effect of maleated ethylene octene copolymer improved impact strength and elongation of the maleic anhydride grafted polyamide composites so that these values were at an acceptable level.

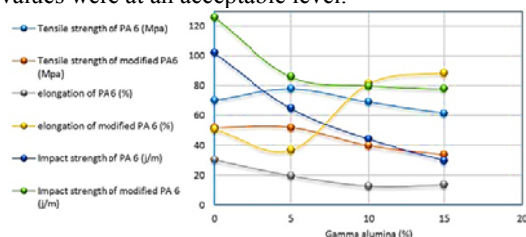


Fig. 2. Effect of the powder loading on the modified and unmodified polyamide 6.

As it was mentioned previously, thermal stability of the modified polyamide 6 filled and unfilled was accomplished by thermo gravimetric analysis method and the results are shown in Figure. 3. As can be seen in this Figure. 3, the thermal stability and degradation of the polyamide 6 composites were slightly increased by incorporation of the alumina powder and also by increasing of the powder loading.

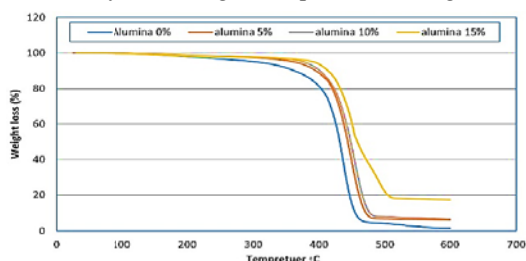


Fig. 3. Weight loss curves determined by TGA at a heating rate of 10 °C/min.

Enhanced decomposition behavior of the composites may be related to the ceramic particle phase and also impact modifier grafted by maleic anhydride which caused a sufficient bonding between filler particles and matrix phase, resulting in improvement of thermal degradation of the composites. Figure. 4a and b present the SEM micrograph of PA 6 modified and toughened by ethylene octene copolymer grafted with maleic anhydride. A homogenous character of the morphology of the blend can be observed in the

Figures. It was due to sufficient miscibility between maleated EOC and polyamide 6 so that holes are elongated or distorted and the phase boundary is almost indistinguishable. From the

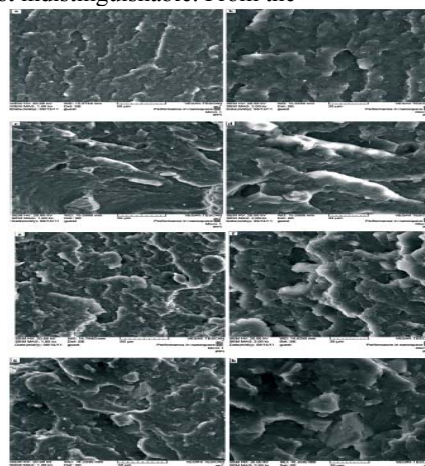


Fig. 4. SEM micrographs of the modified polyamide 6 composites filled and unfilled. PA, F, M, and E stand for polyamide 6, filler of alumina, grafted maleic anhydride, and ethylene octene copolymer, respectively.

SEM photomicrographs, c, d, e, f, g, and h, it can be found that alumina powders were well-distributed and dispersed into the overall composites. In fact, ethylene octene copolymer that was grafted with a suitable content of maleic anhydride could make a proper binding between alumina powder and polyamide matrix, but it caused a reduction in the interfacial tension of the blend. However, sufficient mixing obtained by high shear force twin screw extruder helped to form a homogeneous composite blend.

4. Conclusion

The introduction of maleated ethylene octene copolymer in PA 6 indicated that both strain and impact strength of the polyamide 6 were increased due to the fine interfacial bonding which occurred between the major phase of polyamide and the minor phase of dispersed particles of EOC. Also, by increasing the content of EOC, tensile strength and Young's modulus were lowered because of the lower modulus of EOC compared with the polyamide 6. Addition of alumina loading up to 5 wt% in the polyamide matrix improved the stiffness of the composite. This is because of the orientation of filler during tension. In the case of more than 5 wt% of powder loading in the matrix, breaking the particles network and flow into the matrix as well as formation of the agglomerations which prevent it from being extended led to a decrease of tensile strength and modulus of elasticity. The impact strength of the modified PA 6 composites was at an acceptable level which was related to the maleated EOC in the composites. The thermal stability of the composites was slightly increased by adding powder loading. SEM photomicrographs showed uniform polyamide composites so that EOC and alumina particles could be properly dispersed in the polyamide matrix and less agglomeration could be seen.

An Investigation of the Strength Properties of Aluminium-Based Composite Foams Produced by Powder Metallurgy Method

S. Niksirat^{1*}, M. Rangi², A. R. Mojtahedzadeh³.

1- Introduction

Solid metallic foams are known to have many interesting combinations of physical and mechanical properties such as high stiffness in conjunction with very low specific weight or high gas permeability combined with high strength. For this reason, the past ten years have seen an increased interest in these materials.

Among cellular metals, aluminium foams have received a considerable amount of attention in recent years because of their extremely low density and unique functional properties, such as impact energy absorption and heat resistance. They have many interesting applications in automobiles, sound and heat insulation, heat exchangers, etc. These foams are usually reinforced by different ceramic particles in order to improve their properties.

There are many different ways to manufacture aluminum matrix composite foams. Powder metallurgy process is a new one. The principle of this method is simpler and its operation is easier than metal casting.

In the present work, two types of fine ceramic particles, alumina (Al_2O_3) and silicon carbide (SiC) were chosen as additions to enhance the performance of Al foams. Various amounts of ceramic particles were blended with Aluminium powder to produce composite foams in powder metallurgical route. Sodium chloride (NaCl) was used as a space-holder.

The microstructure, young's modulus and compressive strength of each of these foams have been measured to investigate the effect of the amount of reinforcement particles on Aluminium matrix composite foams.

2- Experimental Work

The characteristics of the starting materials are summarized in Table 1. The method consists of the following four steps: mixing, compacting, sintering and leaching. Firstly, the starting materials, i.e. Aluminium powder and ceramic particles (5, 10 and

15% wt) were thoroughly mixed together using a ball milling system. Then, NaCl particles (50%wt) were added. After the ingredients were mixed together homogeneously, the mixture was poured into a mold and compacted into green compacts 15 mm×30mm size.

Table 1.The specifications of the raw materials

Name	%Purity	Size (μm)	Producer
Al	>90%	<1	Merck
NaCl	>99.5%	<300	Merck
Al_2O_3	>99%	63-200	Merck
SiC	>99%	<65	Sd Fine

The green compacts were subsequently sintered into composites at a temperature of 570°C under an argon gas atmosphere for 5h. Thereafter, the composites were placed into a hot running water bath to leach out the embedded space holding particles (NaCl), leaving behind an Aluminium matrix composite foam with a porous structure.

Porosity of the foams was measured by equation 1:

$$\rho^* = \rho / 2.7 \quad (1)$$

In this equation, ρ is foam density that was measured using mass and volume of the produced foams and ρ^* is its relative density.

Strength properties were calculated by the pressure test at 1 s⁻¹ strain rate. Three specimens for each sample were tested under the same test conditions to guarantee the reliability of the results.

3- Results and Discussion

The microstructure of the raw materials is shown in Fig.1. Fig.1.a shows Aluminium particles that are irregular and flake like. Fig.1.b shows sodium chloride regular and cubic particles. Fig .1.c and d show Al_2O_3 and SiC particles with irregular and spherical particles, respectively.

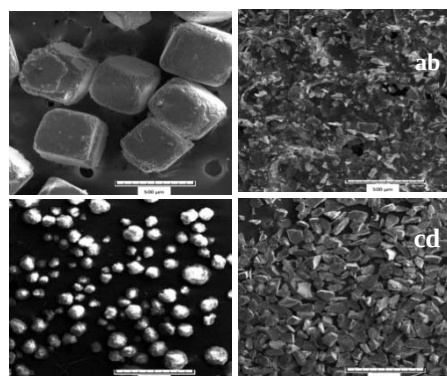


Fig.1. Microstructure of raw materials. a) Aluminium, b) NaCl, c) Alumina, d) SiC.

Typical engineering compression stress-strain curves of three different samples of each kind of produced foams are shown in Fig 2. The curves show the typical shape which may be divided into three

^{1*}. Corresponding Author, Department of Metallurgy and Material Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

². Science and Research Branch, Department of Biomedical Engineering, Islamic Azad University of Tehran, Tehran, Iran.

³. Science and Research Branch, Department of material Engineering, Islamic Azad University of Saveh, Saveh, Iran.

regions: (1) linear elastic region, (2) collapse or plateau region and finally, (3) a densification region.

As the porosity was nearly equal in all of the foams, percentage of reinforcement particles is the only effective parameter on the properties of the produced foams. The compressive strength of the composite foams strongly depends on the particle content. The effects of addition of ceramic particles are clear in Fig.2.

Table 2 presents the average amount of yield stress, plateau stress, young modulus and densification strain extracted from stress-strain curves.

In this Table, the yield stress is defined as the peak stress at the end of the initial linear elastic region and the plateau stress is defined as the stress level after the initial drop. The reported value is calculated as the average from the start of the plateau to the densification strain. The densification strain is defined as the strain in the plastic region where stress exceeds the compressive strength value.

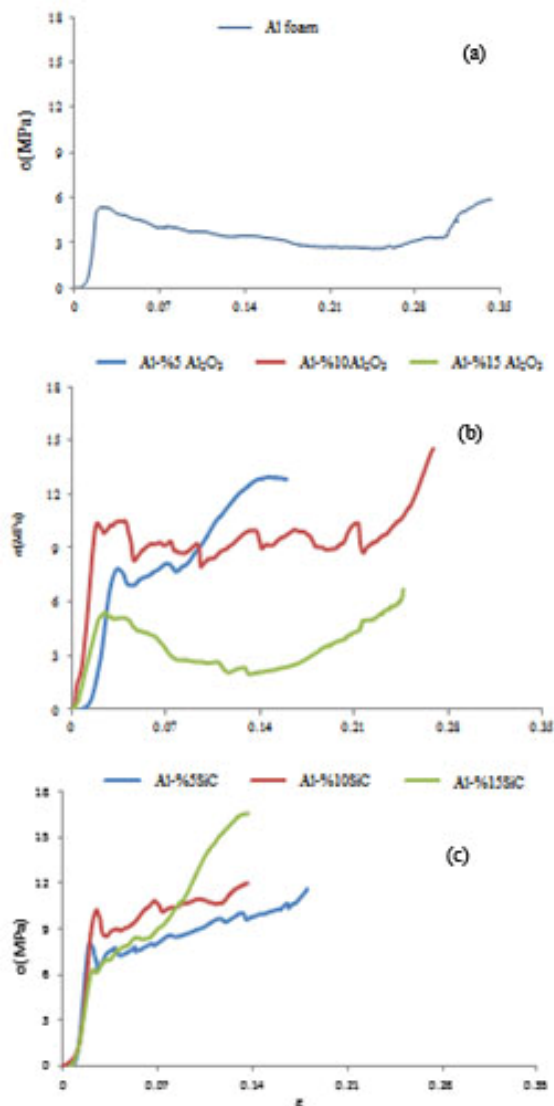


Fig.2. Comparison of compression stress-strain curves of the produced foams. a) Al foam. b) Al-SiC foams. c) Al-Al₂O₃ foams.

All of the strength properties have increased in composite foams compared with metal foams. This is probably the result of high strength and hardness.

Although 5% and 10% of the reinforced samples showed higher strength properties compared with Al foam samples, composite foams of 15% SiC and 15% Al₂O₃ showed a brittle compression behavior. The possible reasons of the brittle nature of SiC/Al foams and Al₂O₃/Al foams include the increased stress concentration at the particle/metal interface, the presence of brittle phase at the particle/metal interface and high stress concentrations in the regions of particle segregation.

The increased collapse stress of composite foams over Al foams may be partly due to the modification of the microstructure of the foamed Al metal, i.e. increased hardness of the foamed metal in the composite foam and partly due to the modification of the cell morphology, i.e. reduced fraction of metal in the plateau borders. However, the calculations of foam plateau stresses based on the same yield strength of the foamed metal in Al and composite foams have shown that the latter effect is the most likely explanation for the increased collapse stresses in the composite foam.

Table 2. Strength properties of aluminium matrix composite.

Properties Sample	Yield stress(MPa)	Young modulus(GPa)	Plateau stress(MPa)	Densification strain
Aluminium foam	6.12±0.24	0.308±0.01	5.2±0.17	0.055±0.007
Al-5%Al ₂ O ₃	7.34±0.3	0.382±0.11	6.17±0.09	0.065±0.009
Al-10%Al ₂ O ₃	9.11±0.37	0.502±0.16	7.45±0.24	0.16±0.005
Al-15%Al ₂ O ₃	7.12±0.18	0.337±0.008	5.31±0.15	0.14±0.005
Al-5%SiC	8.52±0.26	0.551±0.007	7.23±0.2	0.097±0.008
Al-10%SiC	11.84±0.35	0.617±0.13	9.83±0.26	0.1±0.004
Al-15%SiC	7.12±0.29	0.278±0.008	6.75±0.17	0.084±0.006

4. Conclusion

The effect of the amount of Silicon Carbide and alumina particles (5, 10 and 15wt) on the properties of aluminium matrix composite foams produced by the metallurgy powder method is investigated in this research.

The results showed that addition of ceramic particles lead to improvement of strength properties in all composite foams compared with metal foam; since they are strong and brittle in nature.

Yield strength has increased in all composite foams compared with aluminium foams. 5% of the reinforced foams are still not strong enough and 15% of the reinforced foams are too brittle; so their walls tears easily. 10%wt of Alumina and silicon carbide particles was more effective than 5% and 15%.

The Effect of Phosphorous on the Microstructure and Magnetic Properties of Fe Based Alloys

S. Jafari^{1,2*}, A. Beitollahi², B. Eftekhari-Yekta², T. Ohkubo¹,
R. Gopalan¹, Giselher Herzer³, K. Hono¹

1- Introduction

Soft magnetic materials are used extensively in transformers where high magnetic induction (B) is one of the important requirements. Transformers operate under a.c. conditions and hence apart from high magnetic induction, it is also necessary to have low eddy current losses. High saturation magnetic flux density (B_s) of about 2 T is obtained with Si steels. However, still further reduction of the core losses is demanded for Si steels to solve the energy saving problem. It is already shown that core loss decreases with increasing the silicon content but at the cost of increasing the brittleness and reduction of magnetization. In this respect, the effects of addition of various elements have been studied. However, the effect of addition of phosphorous on the core loss and magnetization has not been explored in full details. In the work presented here, an attempt is made to study the microstructural and magnetic properties relationship of the as-rolled and heat-treated $Fe_{1-x}P_x$ ($x=0.36, 0.7, 1.1$ at. %) alloys.

2- Experimental Work

Fe-P alloys were prepared by induction melting of high purity Fe and Fe_3P master alloy. As-cast samples were hot-rolled at 900 °C, forged and then cold rolled to a final thickness of 0.3mm to prepare rolled sheets. The specimens were then heat treated in an infrared heating furnace at 800, 900 and 1000°C for 1h in a vacuum atmosphere and then gas cooled by helium. Second step annealing was performed at 500 °C and 600 °C for 30 min in vacuum atmosphere followed by furnace cooling. Magnetic properties of the ring samples were measured using a B-H loop tracer by Iwatsu B-H/u Analyzer SY-8285. Measurement of the losses were done at 1T/400 Hz using a wattmeter. The electrical resistivity of the sheets were measured by the standard four-point probe technique. Micro structural analyses of the samples were carried out by optical

microscopy (OM) using a Nikon eclipse LV100 and a Tecnai T20 transmission electron microscope (TEM) at 200 kV.

3- Results and discussion

Table.1 summarizes the magnitudes of coercivities (H_c) of the prepared samples. As it can be understood from this Table, the coercivity values of the as-rolled alloys were very high compared to those of the annealed samples due to the large amounts of dislocations in those samples. Fig. 1(a) illustrates the optical microscopy image of as-rolled Fe- 0.36% P sample with the elongated grains along the rolling direction. In the TEM micrograph of this sample (Fig. 1(b)) high densities of dislocations could be seen. As it can be noticed from Table .1, increasing the annealing temperature led to the reduction of H_c reaching to its lowest values at higher temperatures i.e. 900 °C and 1000 °C. The decline of coercivity with annealing at high temperatures is attributed to the removal of internal stresses and annihilation of dislocations already formed during the rolling process. Also based on the H_c magnitudes of the post annealed samples, one could suggest that in general H_c decreased upon post annealing.

Further, Figs. 2(a-c) demonstrate the microstructure of the samples FP106-0.36, FP106-0.7 and FP106-1.1 obtained by optical microscopy which highlights the existence of well crystallized grains. Fig. 2(d) illustrates the variation of the average grain sizes versus the phosphorus content. It is evident that the average grain sizes were risen as the content of Phosphorus increased.

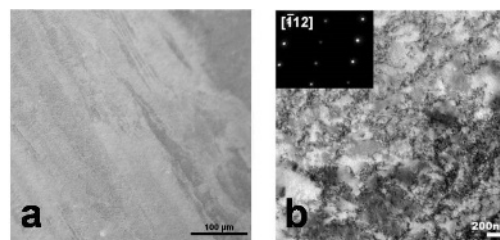


Fig. 1. a) Optical microscopy as-rolled Fe-0.36% P sample. b) TEM image the same sample. The inset show the SAED pattern obtained along the [112] zone axis of the matrix α -Fe (P) phase.

¹ Magnetic Materials unit, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.

² *Corresponding Author, Center of Excellence for Ceramics in Energy and Environment, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, 16846-13114, Iran.

³ Vacuum schmelze Gm BH, D-63450 Hanau, Germany.

Table1. Coercivity values for various Fe-P samples prepared in this research

Sample	Heat treatment Conditions	Composition	(A/m)
As-rolled0.36	...	Fe-0.36 at.%P	905
F8-0.36	800°C/1h	Fe-0.36 at.%P	369
F9-0.36	900°C/1h	Fe-0.36 at.%P	261
F10-0.36	1000°C/1h	Fe-0.36 at.%P	238
FP86-0.36	800°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	345
FP96-0.36	900°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	261
FP106-0.36	1000°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	260
FP85-0.36	800°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	321
FP95-0.36	900°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	226
FP105-0.36	1000°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.36 at.%P	260
As-rolled0.7	...	Fe-0.7 at.%P	798
F8-0.7	800°C/1h	Fe-0.7 at.%P	323
F9-0.7	900°C/1h	Fe-0.7 at.%P	228
F10-0.7	1000°C/1h	Fe-0.7 at.%P	254
FP86-0.7	800°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	289
FP96-0.7	900°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	262
FP106-0.7	1000°C/1h+600°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	246
FP85-0.7	800°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	328
FP95-0.7	900°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	244
FP105-0.7	1000°C/1h+500°C/0.5h	Fe-0.7 at.%P	246
As-rolled1.1	...	Fe-1.1 at.%P	662
F8-1.1	800°C/1h	Fe-1.1 at.%P	324
F9-1.1	900°C/1h	Fe-1.1 at.%P	243
F10-1.1	1000°C/1h	Fe-1.1 at.%P	229
FP86-1.1	800°C/1h+600°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	243
FP96-1.1	900°C/1h+600°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	240
FP106-1.1	1000°C/1h+600°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	189
FP85-1.1	800°C/1h+500°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	351
FP95-1.1	900°C/1h+500°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	202
FP105-1.1	1000°C/1h+500°C/0.5h	Fe-1.1 at.%P	243

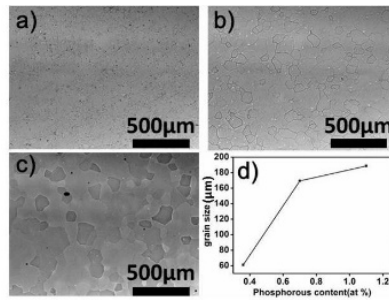


Fig. 2. Optical microstructure of heat treated a) Fe-0.36P, b) Fe-0.7P, c) Fe-1.1at%P. d) The relationship between phosphorous content and grain size.

Fig. 3(a) shows the first quadrant of the B-H curves of the FP106-0.36, FP106-0.7 and FP106-1.1 samples measured at 50 Hz/1T. Fig. 3(b) also shows the effect of phosphorous content on B_{50} . As it can be depicted from Fig. 3(b), the magnitudes of B_{50} and B_2 values that were obtained for the annealed Fe-P rolled sheets rose with increasing Phosphorous content. The same trend could be also detected for μ_{max} , and the measurements showed that μ_{max} increased from 4600 to 6200 with increasing Phosphorus content from 0.36 at.% to 1.1 at.%.

Fig. 4 also compares three components of the core loss: eddy current loss, hysteresis loss and excess loss for the studied samples. As it can be realized from this Figure, the magnitude of hysteresis and eddy current losses decreased with increasing the content of Phosphorous. However, this was not the case with excess loss for which an increase was seen with increasing the Phosphorous content.

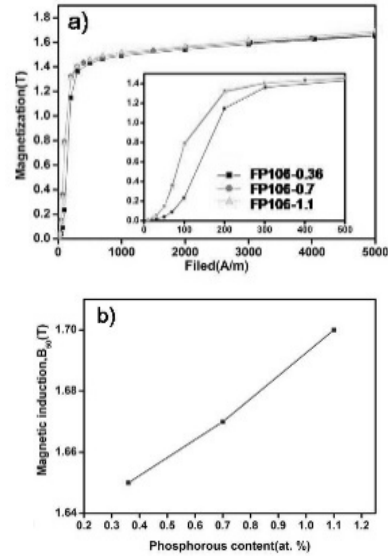


Fig.3. a) The magnetization curves of FP106-0.36, FP106-0.7, FP106-1.1 measured by BH loop tracer at 50Hz/1 T. The inset shows the low field area of magnetization curve. b) The effect of P content on magnetic induction B_{50} .

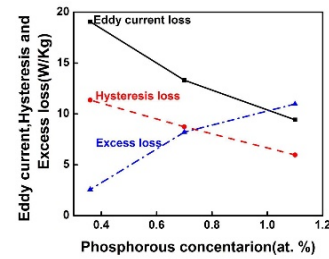


Fig. 4. The effect of phosphorous addition on three components of the core loss.

4- Conclusion

We investigated the effects of Phosphorous addition on soft magnetic properties and microstructure of $Fe_{1-x}P_x$ ($x=0.36, 0.7, 1.1$ at. %) rolled sheet alloys. The obtained results showed that increasing the Phosphorous concentration increased B_{50} and μ_{max} . It was also found that increasing the Phosphorous content caused the decline of the eddy current loss due to the observed rise of the electrical resistivity. Also the grain size increased about 3 times with increasing Phosphorous concentration, leading to the decrease of Hysteresis loss.

CONTENTS

Corrosion Behavior of Electrodeposited Nickel Coatings on AZ91 Mg Alloy	A. Zarebidaki - M. R. Aboutalebi H. Mahmoudi kohani	1
Synthesis of Nanocrystalline Al₃Zr Intermetallic Compound by Mechanical Alloying and Heat Treatment	E. Pourkhorshid - H. Enayati F. Karimzadeh - M.H. Paydar	11
Analysis of Thermodynamic Factors Affecting the Formation of Nanostructured Supersaturated Solution in Mechanical Alloying of Cu-Fe System	M. Mojtahedi –M. Goodarzi M.R. Aboutalebi	23
The Study of Wear Behaviour of Alumina-Titania Composite Coating Produced by Plasma Spraying Technique	M. Gheirati –M. H. Fathi A. R. Ahmadi	38
Sequence and Mechanism of Reactions in Ilmenite and Aluminum System	R. Khoshhal – M. Soltanieh M. A. Boutorabi	51
The Study of Surface Morphology and Thermal and Mechanical Properties of Polyamide 6-Gamma Alumina Composite Modified with Ethylene Octene Copolymer Grafted by Maleic Anhydride	F. S. Hosseini – S. Sameie M. R. Vaseghi – E. Ahmadloo	63
An Investigation of the Strength Properties of Aluminium-Based Composite Foams Produced by Powder Metallurgy Method	S. Niksirat - M. Rangi A. R. Mojtahedzadeh	75
The Effect of Phosphorous on Microstructure and Magnetic Properties of Fe Based Alloys	S. Jafari - A. Beitollahi - B. Eftekhari Yekta - T. Ohkubo - R. Gopalan G. Herzer - K. Hono	86
The Effect of Processing Parameters of Borosiliconizing Treatment in H11 Hot Work Tool Steel	Z. karbakhs Ravari - Sh. Mirdamadi A. khavandi	99
Investigating the Effect of Nano-Silica on Wear Behavior of UHMWPE Based Composite Reinforced with Short Carbon Fibers	A. R Khavandi - M. A. Sattari M. R. Naimi-Jamal	109



**JOURNAL OF METALLURGICAL
AND MATERIALS ENGINEERING
FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD**

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

General Director: A. Haerian Ardakani
Editor-Chief : J. Vahdati Khaki
Published: Ferdowsi University of Mashhad

Editorial Board:

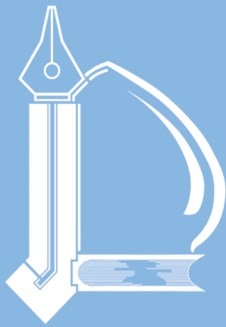
R. Azari khosroshahi	Associate professor	Sahand University of Technology
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad Institute of higher Education
M. Haddad Sabzevar	professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. A. Sajjadi	professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Salehi	Professor	Isfahan University of Technology
M. R. Torroghinejad	Associate professor	Isfahan University of Technology
H. Arabi	Professor	Iran University of Science & Technology
M. Kashefi Torbati	Associate professor	Ferdowsi University of Mashhad
A. R. Kiani Rashid	professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Mazinani	Associate Professor	Ferdowsi University of Mashhad
J. Vahdati Khaki	Professor	Ferdowsi University of Mashhad

Text Editor : M. Mazinani

Administrative Director: T. Hooshmand

Journal of Metallurgical and Materials Engineering
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN
Tel: +98 511 8763301 ; Fax: +98 511 8806024 ; Email: ejour@um.ac.ir
Web site : <http://jm.um.ac.ir>

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

**JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING**

(Journal of School of Engineering)

Corrosion Behavior of Electrodeposited Nickel Coatings on AZ91 Mg Alloy	1
A. Zarebidaki - M. R. Aboutalebi - H. Mahmoudi kohani	
Synthesis of Nanocrystalline Al₃Zr Intermetallic Compound by Mechanical Alloying and Heat Treatment	11
E. Pourkhorshid - H. Enayati - F. Karimzadeh - M.H. Paydar	
Analysis of Thermodynamic Factors Affecting the Formation of Nanostructured Supersaturated Solution in Mechanical Alloying of Cu-Fe System	23
M. Mojtahedi -M. Goodarzi - M.R. Aboutalebi	
The Study of Wear Behaviour of Alumina-Titania Composite Coating Produced by Plasma Spraying Technique	38
M. Gheirati- M. H. Fathi - A. R. Ahmadi	
Sequence and Mechanism of Reactions in Ilmenite and Aluminum System	51
R. Khoshhal - M. Soltanieh - M. A. Boutorabi	
The Study of Surface Morphology and Thermal and Mechanical Properties of Polyamide 6-Gamma Alumina Composite Modified with Ethylene Octene Copolymer Grafted by Maleic Anhydride	63
F. S. Hosseini- S. Sameie - M. R. Vaseghi - E. Ahmadloo	
An Investigation of the Strength Properties of Aluminium-Based Composite Foams Produced by Powder Metallurgy Method	75
S. Niksirat - M. Rangi - A. R. Mojtahedzadeh	
The Effect of Phosphorous on Microstructure and Magnetic Properties of Fe Based Alloys	86
S. Jafari - A. Beitollahi - B. Eftekhari Yekta - T. Ohkubo	
The Effect of Processing Parameters of Borosiliconizing Treatment in H11 Hot Work Tool Steel	99
R. Gopalan - G. Herzer - K. Hono	
Investigating the Effect of Nano-Silica on Wear Behavior of UHMWPE Based Composite Reinforced with Short Carbon Fibers	109
Z. karbakhs Ravari - Sh. Mirdamadi A. khavandi	
A. R Khavandi- M. A. Sattari - M. R. Naimi-Jamal	

Vol. 26, No. 2
Spring & Summer 2015