ISSN 2008 - 7462



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

(علمی - پژوهشی)

سنتز زیرکُنات کلسیم به روش سرامیکی ۱

علیرضا رضایی – رحیم نقی زاده – حمیدرضا رضایی

رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل–نیترید تیتانیم با استفاده از جریان مستقیم ۱۱

نفیسه پرهیزکار– ابوالقاسم دولتی – رویا آقابابازاده

ارزیابی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهم‌سان فولاد A387–Gr.11 و فولاد A240–TP. 316 ۲۳

سید حسین میرکریمی – دکتر خلیل رنجبر – محسن روشنی – دکتر رضا دهملایی

استفاده از مدلی بر اساس سازوکار بیرون کشیده شدن ذرات $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی فولاد ابزار 1.2542 به منظور تخمین چقرمگی و استحکام ۳۹

سید ابراهیم وحدت – سعید ناطق – شمس الدین میردامادی تهرانی

بررسی سنتز احتراقی، ساختار و خواص مکانیکی ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3 در مجموعه‌ی $Al–V_2O_5$ تولید شده به روش درجا ۵۱

محمد آشناگر– علیرضا مشرقی – مهدی کلانتر

مشخصّه‌یابی ریزساختاری و بررسی خواص مکانیکی آلیاژ نانوساختار AA2024 و ماده‌ی مرکب بر پایه آن ۶۵

علیرضا عبدالهی – علی علیزاده

بررسی تجربی تأثیر متغیرهای نورد گرم بر دماهای بحرانی در فولاد لوله‌ی انتقال گاز طبیعی نوع X70 ۸۱

مصطفی نخعی – مسعود رخش خورشید – سیدحجت هاشمی

تأثیر افزودن منگنز بر مقاومت به اکسایش Ti–48Al تولید شده به‌روش آلیاژسازی مکانیکی (یادداشت پژوهشی) ۹۳

هادی کریمی – احمد زارع – مرتضی هادی – محسن صادقی – علی قاسمی

سال ۲۷، شماره ۱

پاییز و زمستان، ۱۳۹۴

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

علمی-پژوهشی

ISSN: 2008-7462

سردبیر : 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 سبزوار	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرجد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
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 طرقی‌نژاد	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 کیانی‌رشید	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 : تکتم 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 : ۱۱۱۱-۹۱۷۷۵

تلفن: ۳۸۸۰۶۰۲۴ پست الکترونیکی : ejour@um.ac.ir وب سایت : http:// jmme.um.ac.ir

چاپ : مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مطالب

سنتز زیرکُنات کلسیم به‌روش سرامیکی	علیرضا رضایی – رحیم نقی زاده حمیدرضا رضایی	۱
رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم با استفاده از جریان مستقیم	نفیسه پرهیزکار- ابوالقاسم دولتی- رویا آقابابازاده	۱۱
ارزیابی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهم‌سان فولاد A387-Gr.11 و فولاد A240-TP. 316	سید حسین میرکریمی - دکتر خلیل رنجبر محسن روشنی – دکتر رضا دهملایی	۲۳
استفاده از مدلی بر اساس سازوکار بیرون کشیده شدن ذرات $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی فولاد ابزار 1.2542 به‌منظور تخمین چقرمگی و استحکام	سید ابراهیم وحدت – سعید ناطق شمس الدین میردامادی تهرانی	۳۹
بررسی سنتز احتراقی، ساختار و خواص مکانیکی ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3 در مجموعه‌ی $Al\text{-}V_2O_5$ تولید شده به‌روش درجا	محمد آشناگر- علیرضا مشرقی – مهدی کلانتر	۵۱
مشخصّه‌یابی ریزساختاری و بررسی خواص مکانیکی آلیاژ نانوساختار AA2024 و ماده‌ی مرکب بر پایه آن	علیرضا عبدالهی – علی علیزاده	۶۵
بررسی تجربی تأثیر متغیرهای نورد گرم بر دماهای بحرانی در فولاد لوله‌ی انتقال گاز طبیعی نوع X70	مصطفی نخعی – مسعود رخش خورشید سیدحجت هاشمی	۸۱
تأثیر افزودن منگنز بر مقاومت به اکسایش Ti-48Al تولید شده به‌روش آلیاژسازی مکانیکی (یادداشت پژوهشی)	هادی کریمی –احمد زارع – مرتضی هادی محسن صادقی –علی قاسمی	۹۳

سنتز زیرکُنات کلسیم به‌روش سرامیکی*

علیرضا رضایی(۱) رحیم نقی زاده(۲) حمیدرضا رضایی(۳)

چکیده

دو مخلوط شامل کربنات کلسیم و زیرکُنیا و دولُمیت و زیرکونیا با نسبت مولی مساوی تهیّه شد و پس از فشرده شدن، در دماهای مختلف بین ۱۳۰۰ °C تا ۱۶۷۰ °C پخته شدند.آزمون تعیین فازها در مورد نمونه‌های پخته شده انجام شد. پیک غالب در تمام نمونه‌ها به زیرکُنات کلسیم مربوط بود. در دمای ۱۳۰۰ °C، ZrO_2 تک‌مایلی شناسایی شد و شدّت آن در نمونه‌های دولُمیتی بیش‌تر بود. با افزایش دما، از شدّت پیک ZrO_2 کاسته شد و زیرکُنیای پایدار شده با کَلسیا ($Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$) ظاهر شد و شدّت پیک مربوط به آن، در نمونه‌های حاوی دولُمیت بیش‌تر بود.

واژه‌های کلیدی زیرکُنات کلسیم، زیرکُنیا، کربنات کلسیم، دولُمیت، زیرکُنیای پایدار شده.

Synthesis of Calcium Zirconate by Ceramic Methods

A. Rezaie R. Naghizadeh H. Rezaie

Abstract

Two mixtures consisting of calcium carbonate- zirconia and dolomite- zirconia with the molar ratio of 1:1 were prepared. After mixing the powders, the samples were pressed and then fired at different temperatures between 1300 to 1670 ˚C. The phase evaluation was done by X-ray diffraction (XRD) method. Calcium zirconate was formed in all samples. At 1300 ˚C, monoclinic zirconia phase was observed whose intensity in the samples containing dolomite was greater than those of other samples. With increasing temperature, the intensity of ZrO_2 phase decreased and calcia stabilized zirconia ($Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$) was observed. The intensity of this phase in the samples containing dolomite was greater than those of other samples.

Key Word Calcium Zirconate, Zirconia, Calcium Carbonate, Dolomite, Stablized Zirconia.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۱۲/۱۲ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹٤/٦/٤ به دفتر نشریه رسیده است.

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

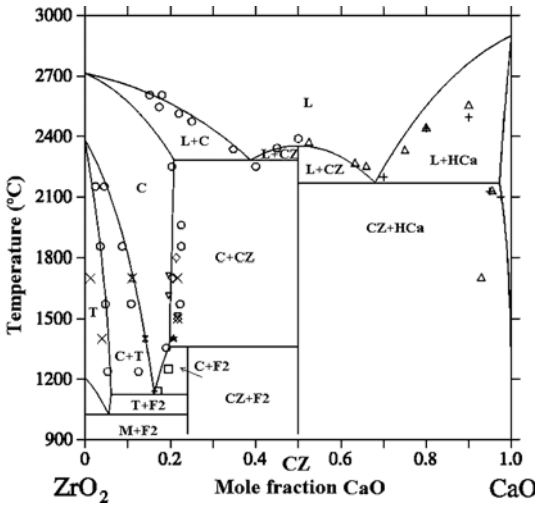
(۲) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

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

مقدمه

زیرکُنات کلسیم ($CaZrO_3$) با نقطه‌ی ذوب برابر با ۲۳٤۰ °C، به‌عنوان یک ترکیب دیرگداز شناخته می‌شود. از نقطه‌نظر ساختار بلوری، $CaZrO_3$ یک پروسکایت مکعب‌مستطیل شامل هشت‌وجهی‌های معوّج ZrO_6 است که در دمای ۱۷۵۰ °C، در یک استحاله‌ی چندشکلی، به ساختار مکعبی تبدیل می‌شود [1].

زیرکُنات کلسیم، پایدارترین ترکیب در دستگاه دوتایی ZrO_2-CaO می‌باشد (شکل (۱)). محدوده‌ی پایداری این ترکیب بسیار باریک است. بنابراین، محلول جامد CaO یا ZrO_2 در $CaZrO_3$، تاکنون تشخیص داده نشده است، امّا، محلول‌های جامد CaO در ZrO_2 کاملاً شناخته شده‌اند [2,3]. وجود دو ترکیب دیگر به‌شکل $CaZr_4O_9$ و $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ نیز تأیید شده است، ولی محدوده‌ی پایداری آن‌ها بحث‌انگیز شده است. در شکل (۱)، نمودار فازی دستگاه ZrO_2-CaO نشان داده شده است که در آن، L نشان‌دهنده‌ی فاز مذاب، C، T و M به‌ترتیب، نشان‌دهنده‌ی زیرکُنیای مکعبی، راست‌وجهی، تک‌مایلی، HCa نشان‌دهنده‌ی CaO، CZ بیان‌گر $CaZrO_3$ و F2 نشان‌دهنده‌ی $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ می‌باشد.



شکل ۱ نمودار فازی دستگاه ZrO_2-CaO [3].

زیرکُنات کلسیم، به‌دلیل داشتن خواص با ارزشی از جمله دیرگدازی خوب، پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی‌الکتریک بالا، ضریب انبساط حرارتی کم، استحکام بالا و مقاومت به خوردگی عالی، ماده‌ی سرامیکی با کاربردهای متنوع عملی و بالقوّه می‌باشد. از جمله‌ی این کاربردها، می‌توان به آجر و نازل دیرگداز، هادی یونی برای الکترودها در سلول‌های سوختی، دی‌الکتریک در خازن‌های سرامیکی چندلایه، انواع حس‌گرها، فیلترها و پایه‌ی کاتالیست‌ها، اشاره کرد [4]. دیرگدازهای MgO-$CaZrO_3$، در بخش پخت کوره‌ی سیمان، چسبندگی عالی پوشش و مقاومت به خوردگی بالایی از خود نشان داده‌اند. امّا، در مناطق تحت تنش‌های بالای مکانیکی، کمی ضعیف هستند و قطعه‌های بسیار کوچکی از آن جدا می‌شوند [5].

برای تهیّه‌ی پودر زیرکُنات کلسیم، از روش‌های مختلفی مانند حالت جامد (مخلوط پودرها یا روش سنتی) [6]، نمک مذاب [7]، روش‌های شیمیایی تر [8]، و روش سنتز احتراقی [9]، استفاده شده است. روش مرسوم و تجاری، با وجود داشتن معایب مختلف، سنتز حالت جامد است. در این روش، اکسیدها، هیدروکسیدها و کربنات‌های حاوی کاتیون‌های مورد نظر، پس از مخلوط شدن به نسبت‌های مورد نظر، در دمای مناسب حرارت داده می‌شوند و پس از آن محصول به‌دست آمده، برای رسیدن به دانه‌بندی مورد نظر، آسیا می‌شود. لی و همکاران [10]، از کربنات کلسیم ($CaCO_3$) و زیرکُنیای تک‌مایلی با خلوص ۹۹ درصد دوغابی با ۷۰ درصد وزنی جامد تهیّه و پس از ریخته‌گری به‌شکل میله، آن را در کوره‌ی الکتریکی در دمای ۱۵۰۰–۱۳۰۰ °C به‌مدّت زمان ۳ ساعت تف‌جوشی کرده‌اند. مطابق با نتایج آزمون افتراق حرارتی (DTA)، دمای شروع تشکیل زیرکُنات کلسیم، ۱۱۳۵ °C و مطابق با نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس، دمای از بین رفتن ZrO_2 حدود ۱٤۰۰ °C بوده است. در این دما، افزون بر فاز زیرکُنات کلسیم $CaZrO_3$، فاز $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ نیز

شناسایی شد [10]. پالت و همکاران [11]، کربنات کلسیم و زیرکُنیای شیمیایی با خلوص ۹۹/۹۵ درصد را مخلوط کرده‌اند و پس از پرس‌کاری به‌شکل دیسک، آن‌ها را در دماهای مختلف تف‌جوشی کرده‌اند. آن‌ها مشاهده کرده‌اند که پس از تجزیه‌ی کربنات کلسیم، واکنش تشکیل $CaZrO_3$ در حدود دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ شروع می‌شود و تقریباً در دمای $^{\circ}C$ ۱۳۰۰ کامل می‌شود. افزون بر این، با اضافه شدن $LiNO_3$، دمای تف‌جوشی حدود $^{\circ}C$ ۵۰ کاهش یافت [11]. هان و همکاران [12]، کربنات کلسیم و زیرکُنیای خالص در حد نانومتری را در محیط اِتانول آسیا کرده‌اند و مخلوط به‌دست آمده را پس از خشک کردن، در دماهای مختلف به مدت یک تا ده ساعت، کَلسینه کرده‌اند. نتیجه‌ی کار آن‌ها نشان می‌دهد که تشکیل زیرکُنات کلسیم، به دو روش واکنش مستقیم CaO حاصل از کَلسینه شدن $CaCO_3$ با ZrO_2 و واکنش محصول اولیّه‌ی $CaZr_4O_9$ به‌دست آمده در دمای حدود $^{\circ}C$ ۷۳۱ با باقی‌مانده‌ی CaO، رخ می‌دهد. مطابق با نتایج کار این محقّقین، انرژی فعّال‌سازی تشکیل زیرکُنات کلسیم حدود kJ/mol ۱۲۰ می‌باشد و واکنش در لحظه‌های اولیّه سریع و سپس کند رخ می‌دهد. آن‌ها با افزودن In_2O_3 با اندازه‌ی ذره‌ی یک‌صد نانومتری به مخلوط زیرکُنیای ۱۲۰ نانومتری و کربنات کلسیم ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتری، ترکیب $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ را در دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ به‌مدّت زمان ٦ ساعت تف‌جوشی کردند و پس از تهیّه‌ی قطعات و تف‌جوشی آن‌ها در دمای $^{\circ}C$ ۱٤۰۰، توانسته‌اند به‌میزان حدود $^{\circ}C$ ۲۰۰ پایین‌تر از سایر روش‌های حالت جامد، به ۹۸/۲ درصد چگالی تئوری برسند.

چند محقّق، سنتز مواد مرکب حاوی زیرکُنات کلسیم از مخلوط $CaZrO_3$+MgO را بیش‌تر با هدف کاربرد به‌عنوان مواد دیرگداز انجام داده‌اند [6,13,14]. در این‌حالت، افزون بر فازهای اصلی زیرکُنات کلسیم و پری‌کلاز (MgO)، فازهای فرعی سیلیکاتی مانند Ca_2SiO_4، $Ca_3MgSi_2O_8$، زیرکُنیای دارای CaO و فازهای حاصل از وجود ناخالصی‌ها در مواد اولیّه مثل $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ و $2CaO.Fe_2O_3$ هم وجود دارند.

کارهای تحقیقاتی قبلی، بیش‌تر بر روی استفاده از موادی با خلوص بالا و یا نانومتری و یا با افزودن موادی مانند اکسید ایندیم برای تشکیل ترکیب زیرکُنات کلسیم، تمرکز یافته‌اند. هدف از انجام این تحقیق، سنتز زیرکُنات کلسیم با استفاده از مواد اولیّه‌ی میکرونی با خلوص صنعتی و رسیدن به پودرهای بلورین درشت با تخلخل کم به‌منظور کاربرد در تهیّه‌ی محصولات دیرگداز بوده است. قبل از این، تمرکز تحقیقات بر روی سنتز زیرکُنات کلسیم از مخلوط دولُمیت و زیرکُن ($ZrSiO_4$) بوده است. در این تحقیق، هدف سنتز زیرکُنات کلسیم از مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا (ZrO_2) و یا کَلسیت- زیرکُنیا می‌باشد.

مواد و روش‌های آزمایش

ماده‌ی اولیّه‌ی مورد استفاده در این تحقیق، زیرکُنیای تجاری دارای کد ZCO-E6 با اندازه‌ی میانگین ذرات برابر با ۵/۵۱ میکرومتر بوده است (جدول (۱)).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی زیرکُنیای مصرفی در این تحقیق

اکسید	ZrO_2+HfO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2
درصد	۹۸/۸	۰/۰۲	۰/۳۷	۰/۱٤	۰/۱۸

کربنات کلسیم و دولُمیت تجاری که در این تحقیق استفاده شد، کم‌تر از ۲۰۰ مش (۷۳ μm) و با خلوص بالای ۹۸ درصد بود. برای تف‌جوشی زیرکُنات کلسیم، از دو روش زیر استفاده شد:

الف- استفاده از مخلوط کربنات کلسیم و زیرکُنیا

ب- استفاده از مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا

در روش اوّل، مواد اولیّه مطابق با واکنش زیر، با نسبت مولی یک به یک، با یک‌دیگر مخلوط شدند:

$$CaCO_3 + ZrO_2 \longrightarrow CaZrO_3 + CO_2 \qquad (1)$$

در روش دوّم، مواد اولیّه مطابق با واکنش زیر، با نسبت مولی یک به یک، با یک‌دیگر مخلوط شدند:

$$MgCa(CO_3)_2 + ZrO_2 \longrightarrow CaZrO_3 + MgO + 2CO_2 \quad (۲)$$

مطابق با دو واکنش فوق، مقادیر مواد اولیّه به‌صورت استوکیومتری محاسبه شد و با استفاده از ترازوی دیجیتالی با دقّت ۰/۱ گرم، وزن شدند. برای همگن کردن مخلوط مواد اولیّه، دوغابی با نسبت برابر از آب و ماده‌ی خشک آماده شد. کار اختلاط درون آسیای سریع یک لیتری با جداره‌ی تفلون و گلوله‌های آلومینایی، به‌مدّت زمان ۱۵ دقیقه انجام شد. سرند کردن دوغاب با استفاده از اَلک ۸۰ مش انجام شد. خشک کردن دوغاب مواد اولیّه درون خشک‌کن الکتریکی در دمای ٦٠ °C به‌مدّت زمان ۲۰ ساعت انجام شد. بعد از خشک شدن دوغاب، مواد آن دوباره کاملاً نرم شدند و برای کلوخه‌سازی و دانه‌بندی، از اَلک ۲۰ مش عبور داده شدند. به‌این ترتیب، دو مخلوط کلی، یکی حاوی مخلوط استوکیومتری کربنات کلسیم و زیرکُنیا و دیگری حاوی مخلوط استوکیومتری دولُمیت و زیرکُنیا، تهیّه شد. با استفاده از دستگاه پرس چند منظوره‌ی آزمایشگاهی (Tokyo Koki –۱۰۰t Seizosho)، استوانه‌هایی به‌قطر ۲ و ارتفاع تقریبی ۱/۵ سانتی‌متر (وزن حدود ۱۰ گرم) با نیروی ۱۰۰۰ Kgf پرس شدند. از هر مخلوط، ۱۵ نمونه آماده شد. پس از آن، پخت نمونه‌ها در سه دمای ۱۳۰۰ °C، ۱٤۰۰ °C و ۱۵۰۰ °C در کوره‌ی گازی و در دمای ۱٦۷۰ °C در کوره‌ی تونلی، انجام شد. برای مشخص شدن نمونه‌ها، کدگذاری مطابق با شرح جدول (۲) انجام شد. سرعت افزایش دما حدود ۱۰ °C بر دقیقه بود و زمان نگه‌داری در دمای بیشینه، سه ساعت تعیین شد (درون کوره‌ی گازی). بعد از پخت نمونه‌ها، کوره‌ی گازی خاموش شد و سرد شدن نمونه‌ها درون آن انجام شد. چرخه‌ی پخت نمونه‌ها درون کوره‌ی تونلی به‌مدّت ۵۲ ساعت و زمان نگه‌داری در دمای بیشینه حدود ۳/۵ ساعت در نظر گرفته شد. در هر دما، سه نمونه از هر دو مخلوط پخته شد. برای مطالعه‌ی تحوّلات فازی و تعیین شرایط بهینه‌ی سنتز، از آزمون پراش پرتوی ایکس کمک گرفته شد. برای این‌منظور، از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) مدل PW1800 PHILIPS استفاده شد. به‌کمک این دستگاه و با استفاده از پرتوی CuKα با طول موج ۱/٥٤۱ آنگستروم، الگوی پراش نمونه‌های پودری (زیر ۱۷۰ مش) در محدوده‌ی زاویه‌ی 2θ برابر با ۵ تا ۹۰ درجه تهیّه شد. افزون بر این، برای بررسی ریزساختاری، نمونه‌های کد ۷ و ۸ آماده و پولیش شدند و به‌کمک میکروسکُپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پرتوی ایکس (SEM/EDS) ارزیابی شدند.

جدول ۲ کدگذاری نمونه‌ها بر اساس دما و ترکیب مخلوط

مخلوط / دما	$ZrO_2 - CaCO_3$	$ZrO_2 - MgCa(CO_3)_2$
۱۳۰۰ °C	کد ۱	کد ۲
۱٤۰۰ °C	کد ۳	کد ٤
۱۵۰۰ °C	کد ۵	کد ٦
۱٦۷۰ °C	کد ۷	کد ۸

نتایج و بحث

الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های مخلوط کربنات کلسیم و زیرکُنیای تجاری پخت شده در دماهای ۱۳۰۰ °C، ۱٤۰۰ °C، ۱۵۰۰ °C و ۱٦۷۰°C، به‌ترتیب با کدهای ۱، ۳، ۵ و ۷ و نمونه‌های مخلوط دولُمیت و زیرکُنیای تجاری در همان دماها، به‌ترتیب با کدهای ۲، ٤، ٦ و ۸، در شکل ۲ آورده شده‌اند. در دماهای پخت ۱۳۰۰ °C تا ۱۵۰۰ °C، زیرکُنات کلسیم فاز اصلی مورد نظر بود. در تمام نمونه‌ها، افزون بر فاز اصلی، فازهای فرعی زیرکُنیای تک‌مایلی و مقدار کم‌تری زیرکُنیای تثبیت شده با کَلسیا

($Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$)، به جز کد ۱، وجود داشت. به‌نظر می‌رسد که با افزایش دما به ۱۶۷۰ °C (کدهای ۷ و ۸)، میزان فاز زیرکُنیای تثبیت شده بسیار کاهش یافته است و یا میزان آن در حد شناسایی پرتوی ایکس نبوده است. در نمونه‌های پخت شده حاصل از مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا، مقداری فاز پری‌کلاز (MgO) مشاهده شد.

همان‌طور که قبلاً گفته شد، تشکیل زیرکُنات کلسیم از مخلوط‌های با خلوص بالا و ریز دانه و بسیار ریزدانه‌ی کربنات کلسیم با زیرکُنیا، از حدود دمای ۱۰۰۰ °C شروع شده و در دمای ۱۳۰۰ °C، به‌مقدار قابل توجهی می‌رسد [12-10]. همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، تشکیل زیرکُنات کلسیم در هر دو مخلوط حاصل از پودرهای تجاری کربنات کلسیم با زیرکُنیا و دولُمیت با زیرکُنیا در دمای ۱۳۰۰ °C قابل توجه است. این موضوع نشان می‌دهد که بدون نیاز به مواد اولیّه‌ی با خلوص بالا و بسیار ریزدانه نیز می‌توان ترکیب فوق را به‌منظور کاربرد در دیرگدازها، تهیّه کرد. فازهای جانبی حاصل مانند زیرکُنیای تک‌مایلی، زیرکُنیای تثبیت شده یا کَلسیا و منیزیا، دیرگدازند و بر روی زیرکُنات کلسیم حاصل، اثر مخرب ندارند.

در مخلوط کربنات کلسیم و زیرکُنیا حین حرارت‌دهی، ابتدا کربنات کلسیم در نزدیکی دمای ۸۰۰ °C تجزیه می‌شود و سپس، با زیرکُنیا در حدود دمای ۱۱۰۰ °C، شروع به انجام واکنش می‌کند. این‌که واکنش مستقیم بین CaO و ZrO_2 انجام می‌شود و یا ابتدا فاز واسطه‌ای مانند $CaZr_4O_9$ تشکیل می‌شود و پس از آن، محصول نهایی زیرکُنات کلسیم ($CaZrO_3$) به‌دست می‌آید، دقیقاً معلوم نیست. در نمونه‌های تهیّه شده توسط لی و همکاران [10]، در دمای ۱۳۰۰ °C، افزون بر فاز اصلی زیرکُنات کلسیم، فازهای فرعی زیرکُنیای تک‌مایلی و زیرکُنیای تثبیت شده‌ی مکعبی ($Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$) شبیه به نمونه‌ی با کد ۱ در این مطالعه وجود داشته است، منتها در آن تحقیق، با حرارت‌دهی تا دمای ۱۵۰۰ °C، فاز زیرکُنیای تک‌مایلی از بین می‌رود. این تفاوت را می‌توان به درشت‌تر بودن زیرکُنیا در این تحقیق نسبت به تحقیق لی و همکاران نسبت داد.

هان و همکاران [12]، ذکر کرده‌اند که اندازه و شکل محصول نهایی (زیرکُنات کلسیم)، عمدتاً به‌وسیله‌ی دمای تف‌جوشی و شکل ذرات اولیّه‌ی ZrO_2 کنترل می‌شود، زیرا $CaCO_3$ قبل از واکنش به CaO تجزیه می‌شود.

در مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا حین حرارت‌دهی در محیط معمولی در نزدیکی دمای ۷۵۰ °C، ابتدا دولُمیت به منیزیا (MgO) و کربنات کلسیم ($CaCO_3$) تجزیه می‌شود و سپس در نزدیکی دمای ۸۵۰ °C تجزیه‌ی کربنات کلسیم رخ می‌دهد و در نتیجه، مخلوط شبه‌یوتکتیکی (CaO+MgO) حاصل می‌شود. رودری‌گواز و همکاران [13]، واکنش تجزیه را به‌صورت دو مرحله‌ای زیر گزارش کرده‌اند:

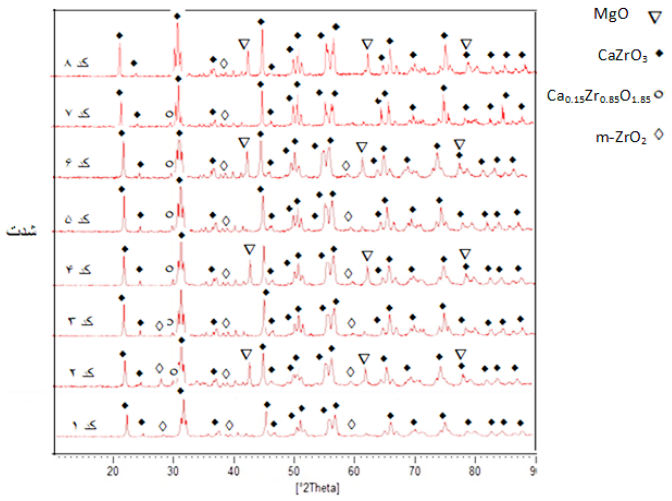
$$CaMg(CO_3)_2\ (s) \longrightarrow Ca_{1-x}Mg_xCO_3(s) + MgO\ (s) + CO_2\ (g) \quad (۳)$$

$$CaCO_3\ (s) \longrightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g) \quad (٤)$$

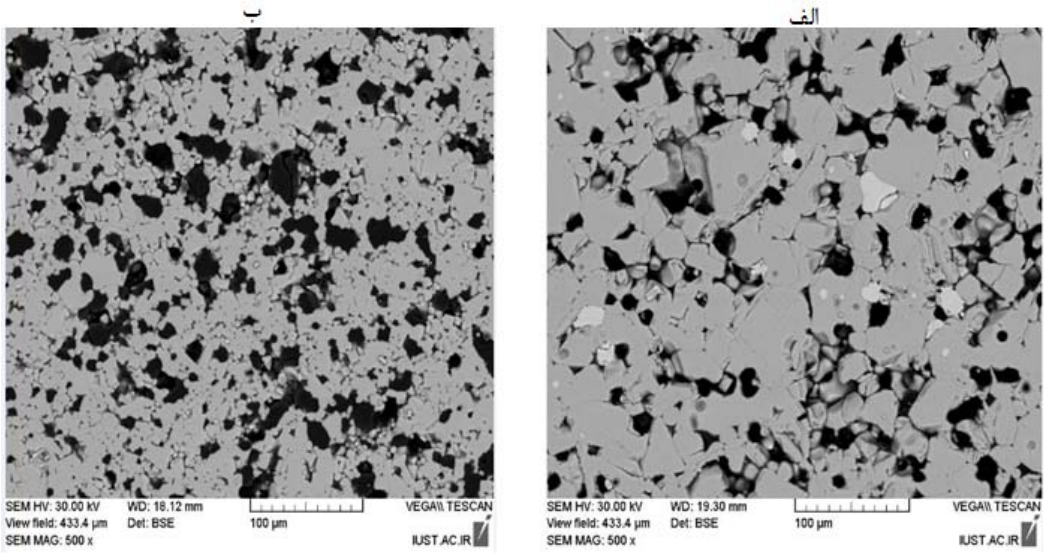
در ادامه‌ی کار، امکان وقوع واکنش CaO و MgO با ZrO_2 در نزدیکی دمای ۱۱۰۰ °C وجود دارد، امّا با توجه به فعالیّت زیاد CaO و موضوع انرژی آزاد، MgO با ZrO_2 عملاً واکنش نمی‌دهد، تنها در بالاتر از دمای ۱۰۰۰ °C، محلول جامد راست‌وجهی زیرکُنیا تولید می‌شود. پس از آن، زیرکُنات کلسیم در بین ذرات CaO و ZrO_2 تشکیل می‌شود. ادامه‌ی واکنش، بسته به نفوذ یون کلسیم (Ca^{2+}) از میان ترکیب فوق و وقوع واکنش با ZrO_2، رخ می‌دهد [6,١٤]. با ادامه‌ی مرحله‌ی گرمایش، منیزیا با $CaZrO_3$ نه به‌صورت محلول در می‌آید و نه با آن واکنش می‌دهد. بنابراین، منیزیا به‌صورت آزاد باقی می‌ماند.

شکل (۳)، تصویرهایی از ریزساختارها را نشان می‌دهد که با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی از نمونه‌های کد ۷ و ۸ تهیّه شده‌اند. تصویر شکل (۳- الف) که حاصل از پخت کربنات کلسیم با زیرکُنیا در دمای ۱۶۷۰ °C است، عمدتاً حاوی مناطق روشن به‌همراه ذرات زیرکُنات کلسیم با اندازه‌ی ۱۰ تا ۵۰ میکرومتر می‌باشد. در این تصویر، چندین نقطه‌ی روشن‌تر وجود دارد که با توجه به الگوی پراش پرتوی ایکس، زیرکُنیای باقی‌مانده یا زیرکُنیای تثبیت شده با کَلسیا می‌باشند.

تصویر شکل (۳ – ب)، ریزساختار نمونه‌ی کد ۸ حاصل از پخت مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا در دمای ۱۶۷۰°C را نشان می‌دهد. در این تصویر، مناطق روشن فاز اصلی $CaZrO_3$ هستند. در برخی از مناطق، ذرات تیره وجود دارند که مطابق با الگوی پراش پرتوی ایکس (شکل ۲)، منیزیا هستند.



شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های با کد یک تا هشت

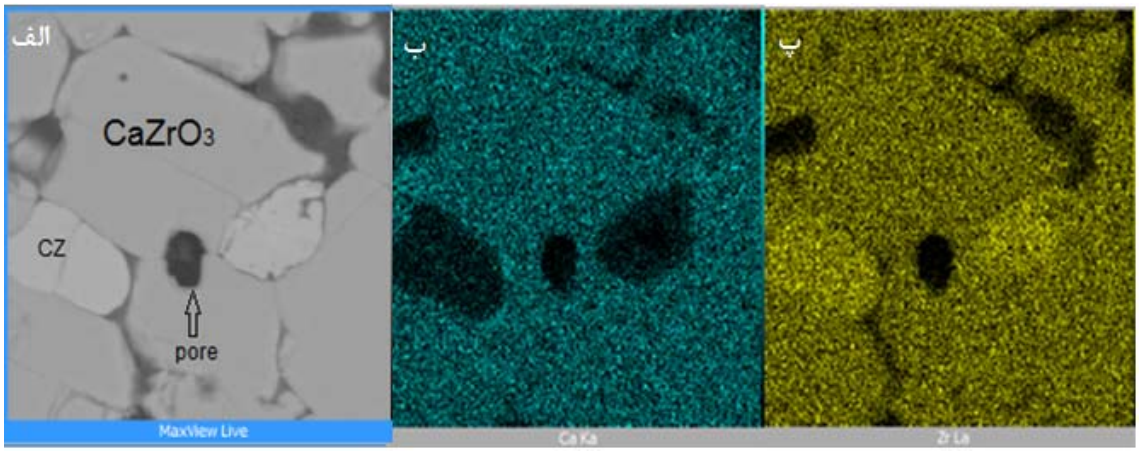


شکل ۳ تصویرهای ریزساختار نمونه‌ها حاصل از میکروسکُپ الکترونی روبشی،

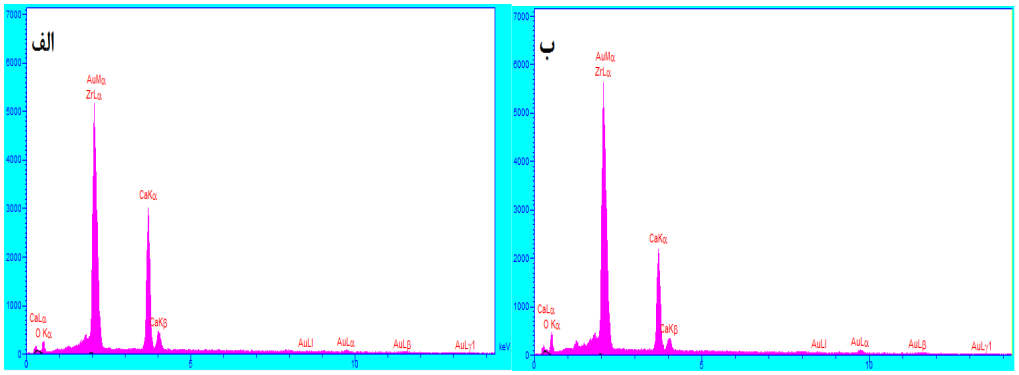
الف) نمونه‌ی با کد ۷ و ب) نمونه‌ی با کد ۸

شکل‌های (٤) و (٥)، تصویرهای ریزساختاری به‌همراه نتایج تحلیل سطحی (map) و تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای مربوط به نمونه‌ی با کد ۷ را نشان می‌دهند. در این نمونه، همان‌طور که انتظار می‌رفت، فاز غالب مربوط به زیرکُنات کلسیم (خاکستری روشن) است و مقدار جزئی از فاز زیرکُنیای پایدار شده با کَلسیا (CZ) به‌رنگ سفید مشاهده می‌شود. نقاط سیاه رنگ، مربوط به تخلخل می‌باشند. شکل‌های (٦) و (٧)، این تصویرها را برای نمونه‌ی با کد ۸ نشان می‌دهند. در این نمونه، فاز غالب زیرکُنات کلسیم (خاکستری روشن) است و مقداری از فاز MgO (سیاه رنگ)، مقدار جزئی از فاز CZ (زیرکُنیای پایدار شده با کَلسیا) به‌رنگ سفید و تخلخل مشاهده می‌شوند.

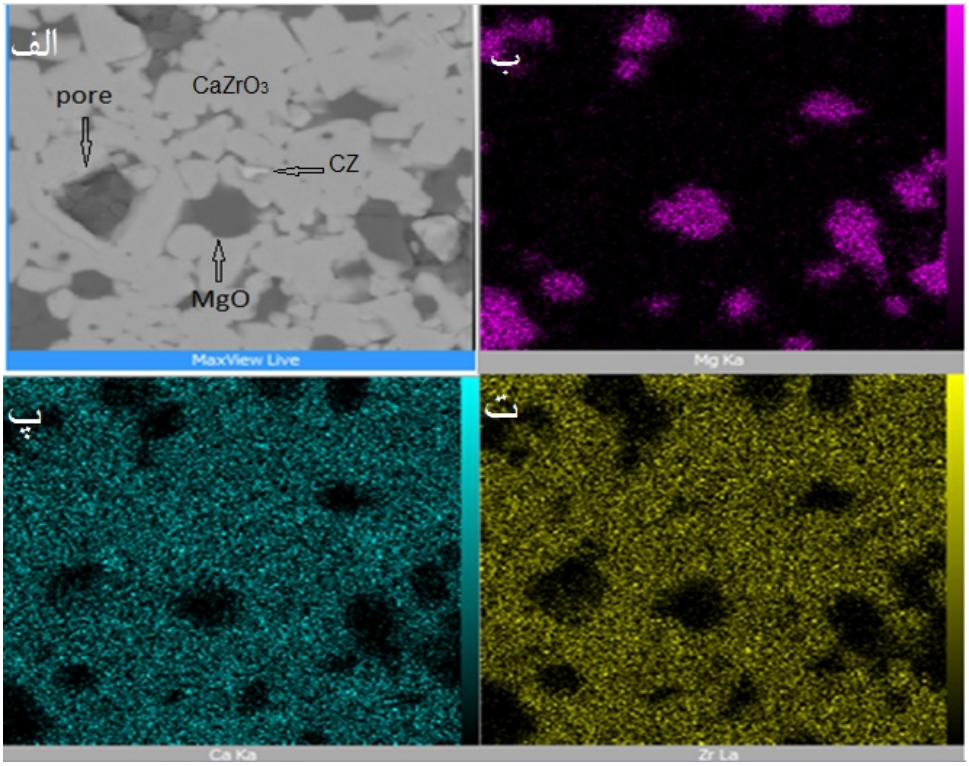
با توجه به نتایج حاصل از آزمون پراش پرتوی ایکس و تصویرهای ریزساختاری و آزمون‌های تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای و تحلیل سطحی به‌دست آمده از مطالعات میکروسکُپ الکترونی روبشی مجهز به طیف-سنج پرتوی ایکس (SEM-EDS)، نمونه‌های پخته شده در دمای ١٦٧٠ °C حاوی کربنات کلسیم، از نقطه نظر تشکیل فاز زیرکُنات کلسیم از شرایط بهتری برخوردارند.



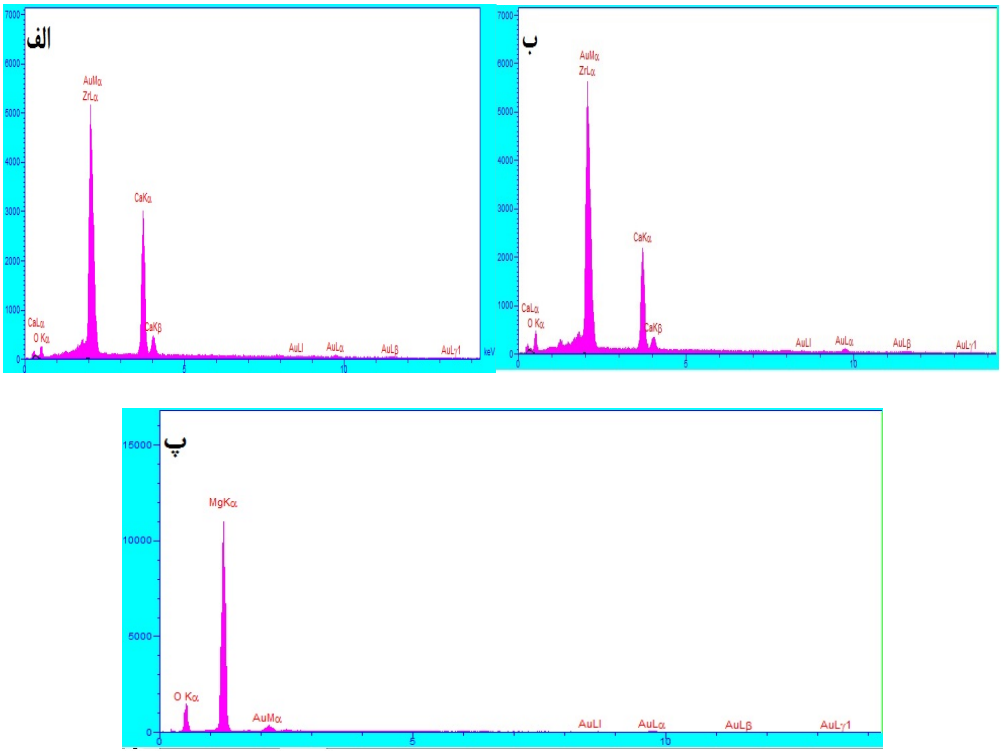
شکل٤: تصویر ریزساختاری و آنالیز سطحی(map) نمونه‌ی کد ۷، تهیه شده به وسیله‌ی (SEM+EDS) الف)ریزساختار نمونه ب)EDS نقاط کلسیم دار پ)EDS نقاط زیرکونیم دار



شکل ٥ نتایج تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای مربوط به فازهای موجود در نمونه‌ی با کد ۷، تهیّه شده به‌وسیله‌ی SEM-EDS، الف) $CaZrO_3$ و ب) CZ



شکل ٦ : تصویر ریزساختاری و آنالیز سطحی(map) نمونه‌ی کد ۸، تهیه شده به وسیله‌ی (SEM-EDS) الف) ریزساختار نمونه ب)EDS نقاط منیزیم دار پ) EDS نقاط کلسیم دار ت)EDS نقاط زیرکونیم دار



شکل ۷ نتایج تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای مربوط به فازهای موجود در نمونه‌ی با کد ۸، تهیّه شده به‌وسیله‌ی (SEM-EDS)، الف) $CaZrO_3$، ب) CZ و پ) MgO

نتیجه‌گیری

۱- با انتخاب نسبت مولی برابر در هر یک از مخلوط‌های کربنات کلسیم- زیرکُنیا و دولُمیت- زیرکونیا و پختن در دمای ۱۳۰۰ $^{\circ}C$ و بالاتر از آن، می‌توان به ریزساختاری متشکل از فاز غالب $CaZrO_3$، بدون CaO آزاد (یا بسیار کم که با آزمون پراش پرتوی ایکس قابل شناسایی نیست)، دست یافت.

۲- به‌نظر می‌رسد که با انتخاب نسبت مولی بزرگ‌تر از یک در هر یک از مجموعه‌ها (یعنی $\frac{CaO}{ZrO_2}>1$)، بتوان به‌ریزساختاری بدون زیرکُنیای آزاد دست یافت.

۳- با افزایش دمای پختن نمونه‌ها از ۱۳۰۰ $^{\circ}C$ به ۱۶۷۰ $^{\circ}C$، از شدّت پیک مربوط به ZrO_2 کاسته شد، به‌طوری که نمونه‌های با کدهای ۷ و ۸ دارای مقدار جزئی از این فاز بودند. ضمن این‌که، پیک ضعیفی از زیرکُنیای پایدار شده با کَلسیا در الگوی پراش پرتوی ایکس مشاهده شد.

٤- در نمونه‌های حاوی دولُمیت، پیک مربوط به فاز MgO به‌وضوح دیده شد و این نشان داد که هیچ واکنشی بین MgO و ZrO_2 رخ نداده است.

۵- نمونه‌ی با کد ۷ حاوی کربنات کلسیم که در دمای ۱۶۷۰ $^{\circ}C$ پخته شد، از نقطه نظر تشکیل فاز زیرکُنات کلسیم، شرایط بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها داشت.

مراجع

1. Ianoş,R., Barvinschi,P., "Solution combustion synthesis of calcium zirconate, $CaZrO_3$, powders", *Journalof Solid State Chemistry,*Vol.183 (3), pp 491-496, (2010).
2. Róg, G ., Dudek, M., Kozłowska-Róg, A., Bućko,M., "Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells", ElectrochimicaActa, Vol.47 (28), pp 4523-4529, (2002).
3. Serena, S., Sainz,M. A., de Aza, S., Caballero, A., "Thermodynamic assessment of the system ZrO_2-CaO-MgO using new experimental results", *Journal of the European ceramic Society,* Vol. 25, pp 681-693, (2005).
4. Prasanth, C. S., Padma, Kumar, H., Razhani, R.," Synthesis, Characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline $CaZrO_3$ ceramics", *Journal of alloysand compounds,* Vol. 464, pp 306-309, (2008).
5. Saavedra, M.J., Parada, C., "Ca-Zr-O system: Synthesis and characterization of compound using several routes of preparation", Solid state lonics, Vol. 63-65, pp. 213-217, (1993).
6. Szczerba, J., pedzich, Z., "The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution", Ceramic International, Vol. 36, pp. 535-547, (2010).
7. Li, Z., Lee, W. E ., "Low-temperature synthesis of $CaZrO_3$ powder from molten salts", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 90 (2), pp364-368, (2007).
8. Le, J., Van Rij, L. N., Landschoot, V., Schoonman, J., "A wet-chemical method for the synthesis of In-doped $CaZrO_3$ ceramic powders", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 19,pp 2589-

2591, (1999).

9. Lanos, R., Barvinschi, P., "Solution combustion synthesis of calcium zirconate, $CaZrO_3$, powders", *Journal of solid state chemistry,* Vol 183,pp 491-496, (2010).
10. Li, M., Gehre, P., Anezeris, C. G., "Investigation of calcium zirconate ceramic synthesis by slip casting and calcinations", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 33, pp. 2007-2012, (2013).
11. Pollet, M., Marinel, S., Desgardin, G., "$CaZrO_3$, a Ni-C-Co- sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications", *Journal of European Ceramic Society,* Vol. 24, pp. 119-127, (2004).
12. Han, J., Wen, Z., Zhang, J., Gu, Z., Xu, X., "Fabrication of dense $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ ceramics from the fine powders prepared by an optimized solid-state nucleation method", Solid-State Ionics, Vol. 119, pp.1108-1111, (2008).
13. Rodriguez, J. L., Rodriguez, M. A., De Aza, S., Pena, P., "Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 21, pp. 343-354, (2001).

۱٤. امین. محمد حسن، حکمی. محمد، صولتی. مهران و کاوه ارزانی،" بررسی تاثیر افزودنی کلینکر زیرکونات کلسیم بر تحـولات فـازی و ریزساختار دیرگدازهای منیزیایی،" چهارمین کنگره سرامیک ایران، (۱۳۸۱).

رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم با استفاده از جریان مستقیم*

نفیسه پرهیزکار(۱) ابوالقاسم دولتی(۲) رویا آقابابازاده(۳)

چکیده

پوشش نیکل، خواص مکانیکی ضعیفی از خود نشان می‌دهد. به‌منظور بهبود این خواص، نیکل به‌همراه ذرات سرامیکی پوشش داده می‌شود. در این پژوهش، پوشش Ni/TiN با استفاده از حمّام واتس حاوی نانوذرات TiN ایجاد شد و اثر چگالی جریان رسوب‌دهی، سرعت تلاطم الکترولیت و میزان ذرات در محلول بررسی شد. میزان حضور نانوذرات TiN در پوشش، به‌کمک آزمون EDS تعیین و مُرفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکُپ الکترونی روبشی بررسی شد. خوردگی نمونه‌ها، با استفاده از روش پلاریزاسیون خطی ارزیابی شد. نتایج نشان دادند که در چگالی جریان $4\ A/dm^2$ و سرعت تلاطم 450 دور در دقیقه، بیش‌ترین ذرات در پوشش نانوماده‌ی مرکب به‌دام می‌افتند.

واژه‌های کلیدی رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، نانوماده‌ی مرکب، نیترید تیتانیم.

Electrochemical Deposition of Ni/TiN Nanocomposite Coating by Direct Current

N. Parhizkar A. Dolati R. Aghababazade

Abstract

Nickel coating has a poor surface mechanical properties. In order to improve the mechanical properties, nickel were covered with ceramic particles. In this study, the Ni/TiN composite coatings were produced by Watts bath containing TiN nanoparticles. The effects of deposition current density, electrolyte agitation speed and the number of particles were investigated. The presence of particles was determined by EDS analysis and the coating morphology was examined by SEM. The corrosion samples were examined by linear polarization tests. It was observed that the maximum amount of particles is formed at the current density of 4 A/dm^2 and the agitation speed of 450 rpm.

Key Word Electrochemical Deposition, Nanocomposite, Titanium nitride.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱/۱۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/٤/۱۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: فارغ التحصیل کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

(۲) استاد، عضو هیات علمی دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

(۳) استادیار، عضو هیأت علمی پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ تهران.

مقدمه

نانومواد مرکب زمینه فلزی متشکّل از ذرات بسیار ریز فلزات خالص، سرامیک‌ها و مواد آلی در یک زمینه‌ی فلزی هستند [1]. این ذرات برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی نانومواد مرکب از قبیل سختی و سایش سطح پوشش، استفاده می‌شوند [2]. روش‌های مختلفی برای توسعه‌ی نانومواد مرکب زمینه فلزی استفاده شده‌اند. از میان آن‌ها، فرایند رسوب‌دهی الکتروشیمیایی هم‌زمان (فرایند تلفیق ذرات حین نشست الکترولیتی فلز) مزیت‌هایی از قبیل تشکیل رسوبات یکنواخت روی زیرلایه با شکل‌های پیچیده، هزینه‌ی کم، تکرارپذیری خوب و کاهش ضایعات را دارد [3]. زمینه‌ی فلزی به‌کار رفته در این فرایند، فلزات و آلیاژهای نیکل، مس، کروم، کبالت، آهن، طلا، روی، سرب و ماده‌ی مورد استفاده برای ذرات فاز ثانویه، ترکیبات فلزی و سرامیکی هستند. نیکل به‌عنوان یک ماده‌ی مهندسی، عمدتاً به‌عنوان زمینه‌ی فلزی استفاده شده است [4]. رسوب‌دهی نیکل به‌روش آب‌کاری الکتریکی، بسیار متداول است، زیرا پوشش نیکل ویژگی‌های مکانیکی خوب، مقاومت به خوردگی عالی، رسانایی الکتریکی بالا، هدایت حرارتی خوب و خاصیت مغناطیسی مطلوبی از خود ارائه می‌دهد [5].

امروزه، مواد مرکب Ni-SiC به‌صورت تجاری برای حفاظت از قطعات اصطکاکی، موتورهای احتراق و قالب‌های ریخته‌گری استفاده شده‌اند [4]. با این‌حال، رسوب‌دهی هم‌زمان نیکل با نانوذرات دیگر مانند Si_3N_4، TiN و TiC که از مواد با خواص خوب سایشی هستند و آرایش فضایی شبیه به SiC دارند، کم‌تر گزارش شده است. نانوذرات TiN، مقاومت به خوردگی، هدایت حرارتی و رسانایی الکتریکی خوبی دارند. در ضمن، TiN سختی بالایی دارد و می‌تواند به‌عنوان فاز ثانویه برای بالا بردن استحکام و سختی زیرلایه‌ی فلزی یا سرامیکی استفاده شود. بنابراین، نانوذرات TiN یک جنبه‌ی خوب کاربردی به‌عنوان افزودنی دارند [6]. میزان نانوذرات در زمینه‌ی فلزی، وابسته به بسیاری از متغّیرهای فرایند شامل مشخصات ذره (بار سطحی، نوع، شکل و اندازه)، ترکیب الکترولیت (غلظت الکترولیت، افزودنی‌ها، دما، pH، غلظت و نوع عوامل سطحی)، چگالی جریان (جریان مستقیم، جریان پالس، زمان پالس، چرخه‌ی کار)، هیدرودینامیک (جریان آرام، متلاطم و مختلط) و هندسه‌ی الکترود (الکترود دیسک چرخان، الکترود سیلندر چرخان، الکترود صفحه‌ای موازی و مانند آن) می‌باشد. ترکیب الکترولیت، عاملی مهم و مؤثر در فرایند رسوب‌دهی هم‌زمان می‌باشد، اگرچه اغلب تصویر واضحی از اثر دقیق عوامل آزمایشگاهی مشکل به‌دست می‌آید. بیش‌تر پژوهش‌های انجام شده‌ی اخیر پیشنهاد کرده‌اند که فرایند رسوب‌دهی هم‌زمان تحت تأثیر سه عامل کلی می‌باشد؛ ۱) چگالی جریان اعمالی، ۲) نوع و غلظت ذرات و ۳) تلاطم حمّام یا حرکت الکترود [7].

مواد و روش تحقیق

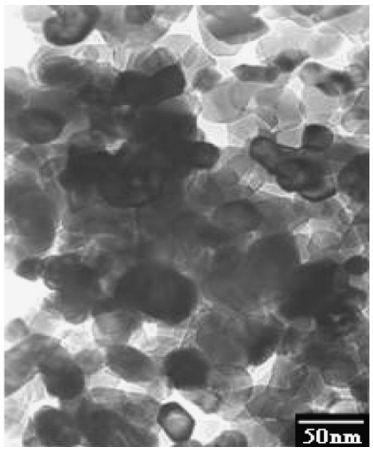
در این پژوهش، از حمّام واتس برای آب‌کاری پوشش‌های نیکل خالص و مواد مرکب نیکل- نیترید تیتانیوم استفاده شد. ترکیب شیمیایی حمّام مورد استفاده و شرایط آب‌کاری نمونه‌ها، در جدول (۱) آورده شده است. زیرلایه (کاتد) از جنس ورق مس به‌ضخامت ۱ میلی‌متر و طول و عرض به‌ترتیب ۵ و ۱ سانتی‌متر انتخاب شد. سطح پوشش‌دهی، ۱ سانتی‌متر مربع انتخاب شد و برای محدود کردن ابعاد نمونه، از چسب عایق برق استفاده شد. در بررسی‌های الکتروشیمیایی، از ورق پلاتین به‌ابعاد ۱/۵ × ۲ سانتی‌متر مربع به‌عنوان آند برای پوشش‌دهی و از فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به‌ابعاد ۵ × ۲ سانتی‌متر مربع، به‌عنوان الکترود کمکی استفاده شد. به‌منظور آماده سازی و خارج کردن اکسیدهای سطحی در زیرلایه‌ها، از سنباده‌های با درجه‌های به‌ترتیب ۲۴۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ استفاده شد. چربی‌گیری به‌مدّت ۱۵ دقیقه در بِشر حاوی اَستن تحت امواج فوق صوت انجام شد. پس از محدود کردن ابعاد زیرلایه توسط چسب برق، نمونه‌ها قبل از انجام پوشش‌دهی، به‌مدّت ۱۰ ثانیه در محلول اسیدشویی ($50\%V\ H_2SO_4 + 20\%V\ HNO_3 +$

15%V HCL + 10%V H_2O) قرار گرفت و سپس، دو بار با آب مقطّر شسته شدند. تلاطم مورد نیاز حین رسوب‌دهی، به‌وسیله‌ی یک دستگاه هم‌زن مغناطیسی آیکا و مغناطیس ۱ سانتی‌متری اعمال شد. قبل از انجام آب‌کاری و به‌منظور شکستن خوشه‌های تشکیل شده، محلول به‌مدّت ۳۰ دقیقه در دستگاه فوق صوت پالسی قرار گرفت.

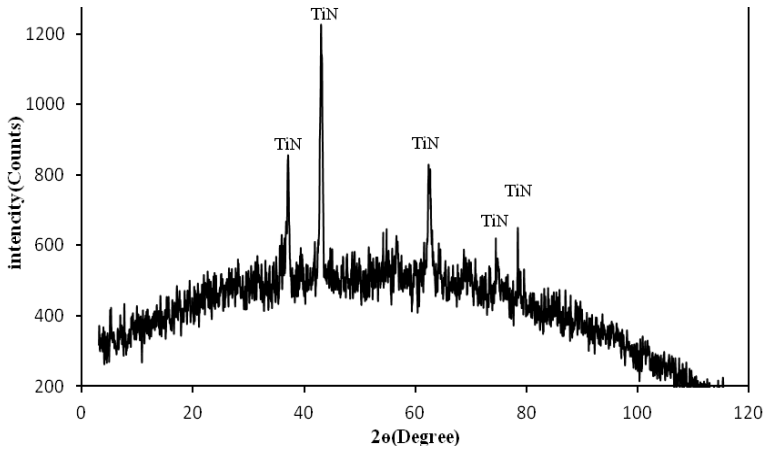
جدول ۱ ترکیب شیمیایی حمّام مورد استفاده و شرایط آب‌کاری نمونه‌ها

اجزاء و شرایط	مقدار
سولفات نیکل ($NiSO_4.6H_2O$)	240 (g/lit)
کلرید نیکل ($NiCl_4.6H_2O$)	40 (g/lit)
اسید بوریک (H_3BO_3)	30 (g/lit)
دما	50 ± 5 °C
pH	4 ± 0/2
چگالی جریان اعمالی	1 , 2 , 3 , 4 , 6 (A/dm^2)
سرعت تلاطم الکترولیت	300 , 450 , 600 , 750 (rpm)
غلظت ذرات TiN	0 , 10 , 20 , 30 (g/lit)

پودر استفاده شده در این تحقیق با میانگین اندازه‌ی دانه‌ی 40 nm و مساحت سطح ویژه‌ی 19-31 m^2/gr، در پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ تهران تهیّه شد. تصویر میکروسکُپ الکترونی عبوری (TEM) از این ذرات در شکل (۱)، بیانگر وجود ذرات در گستره‌ی ۲۰ تا ۵۰ نانومتر می‌باشد [8]. الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به TiN، در شکل (۲) آورده شده است. داده‌های این الگو، با کد مرجع 00-038-1420 تطبیق داده شد. برای بررسی خواص خوردگی پوشش‌های ماده‌ی مرکب نیکل – نیترید تیتانیوم، از محلول 3/5 درصد وزنی کلرید سدیم استفاده شد. بررسی مُرفولوژی سطح نمونه‌ها، توسط میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت IROST صورت گرفت. به‌منظور مطالعه‌ی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها، از آزمون طیف‌نگاری EDS استفاده شد. روش تحلیل داده‌ها در این آزمون، تولید شرکت IROST بود که به دستگاه میکروسکُپ الکترونی روبشی متصل شده بود. در این روش، میزان نسبی عناصر نیکل و تیتانیم بررسی شدند و نتایج حاصل، به درصد حجمی Ni و TiN تبدیل شدند.



شکل ۱ تصویر TEM میدان روشن از پودر TiN [8]

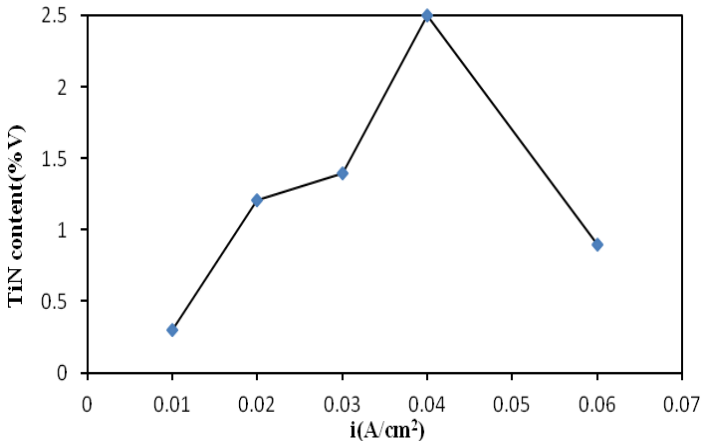


شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس از پودر TiN

نتایج و بحث

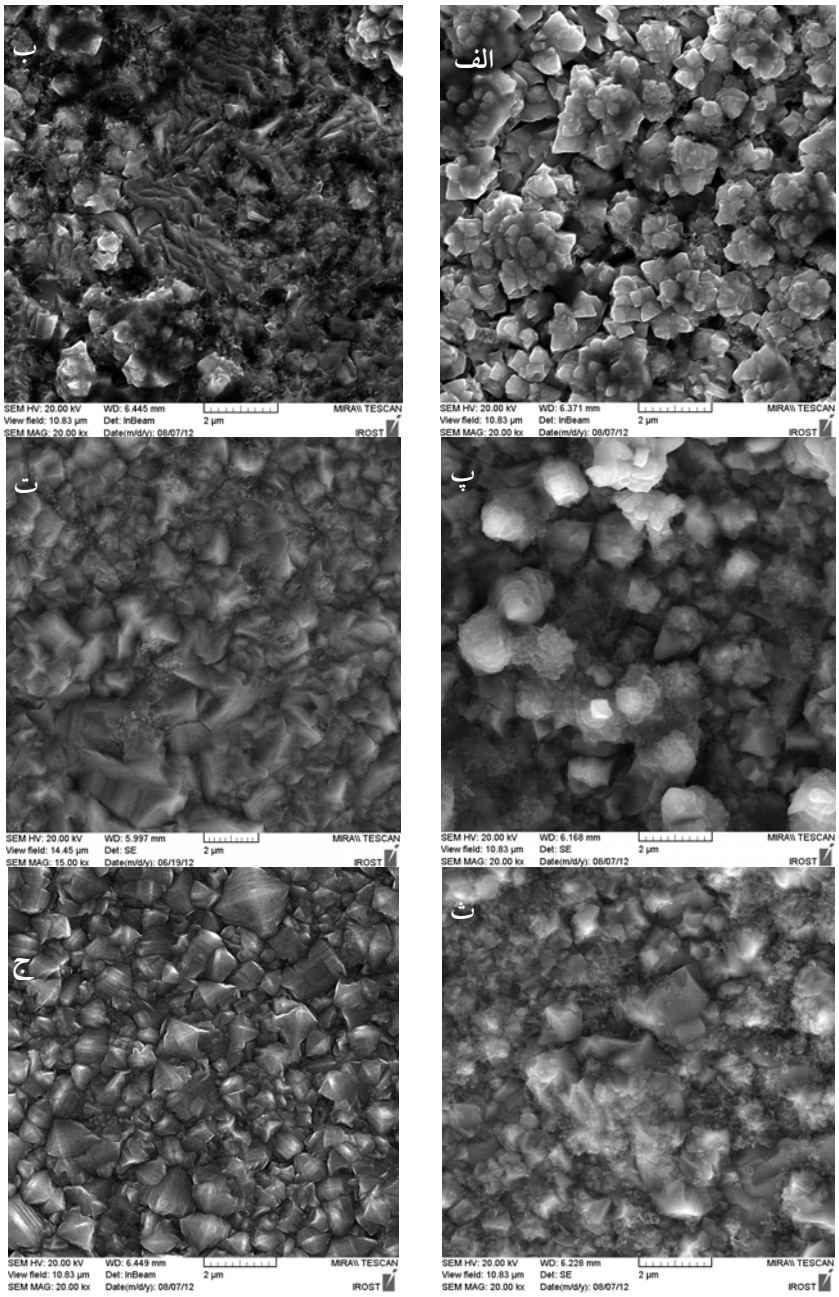
بررسی اثر چگالی جریان پوشش‌دهی

به‌منظور بررسی اثر چگالی جریان اعمالی، میزان پودر نیترید تیتانیم در حمّام 10 g/lit، سرعت تلاطم الکترولیت 450 rpm و چگالی جریان از ۱ تا 6 A/dm^2 تغییر داده شد. همان‌گونه که در شکل (۳) دیده می‌شود، با افزایش چگالی جریان اعمالی، ابتدا درصد حجمی ذرات نیترید تیتانیم در پوشش مادهی مرکب افزایش یافته است و میزان حضور ذرات در چگالی جریان ٤ A/dm^2، به بیش‌ترین مقدار خود رسیده است. با افزایش بیش‌تر چگالی جریان اعمالی، درصد حجمی ذرات نیترید تیتانیم رسوب کرده کاهش یافته است. در چگالی جریان کم‌تر از ٤ A/dm^2، افزایش میزان ذرات با افزایش چگالی جریان، در توافق با مدل گاگلمی است. مدل گاگلمی، شامل یک فرایند دو مرحله‌ای جذب بی‌قاعده و جذب قوی ذرات می‌باشد. اوّلین مرحله، جذب فیزیکی بی‌قاعده‌ی ذرات روی کاتد است که با درجه‌ی بالایی از پوشش‌دهی و بدون تخلیه‌ی یون‌های الکترواَکتیو جذب شده روی ذرات همراه است. دوّمین مرحله، جذب الکتروشیمیایی قوی ذرات است. این مرحله، به‌علّت میدان الکتروشیمیایی اعمال شده است و همراه با تخلیه‌ی یون‌های الکترواَکتیو می‌باشد [9]. معمولاً جذب قوی، مرحله‌ی کنترل کننده‌ی سرعت فرایند رسوب‌دهی الکتروشیمیایی است، زیرا نسبت به جذب بی‌قاعده، مشکل‌تر رخ می‌دهد. جذب قوی، می‌تواند از طریق ولتاژ اضافی بالا مطابق با افزایش چگالی جریان، بیش‌تر شود. در نتیجه، مقدار ذره در پوشش با افزایش چگالی جریان افزایش می‌یابد. با این‌حال، در چگالی جریان‌های بالاتر از ٤ A/dm^2، بهبود سرعت رسوب‌دهی نیکل به‌علّت افزایش چگالی جریان، بر اثر افزایش حضور ذرات غالب است و این، منجر به کاهش مقدار ذرات می‌شود. به‌عبارت دیگر، در چگالی جریان‌های بالاتر از ٤ A/dm^2، افزایش چگالی جریان افزون بر این‌که به جذب قوی و دائمی ذرات نیترید تیتانیم به درون پوشش کمک می‌کند، سرعت حرکت و رسیدن یون‌های Ni^{2+} به سطح کاتد را نیز افزایش می‌دهد و در رقابت میان یون‌های آزاد نیکل با ذرات نیترید تیتانیم، یون‌های نیکل موفق‌تر خواهند بود و میزان ذرات نیترید تیتانیم در مجاور کاتد کاهش می‌یابد.



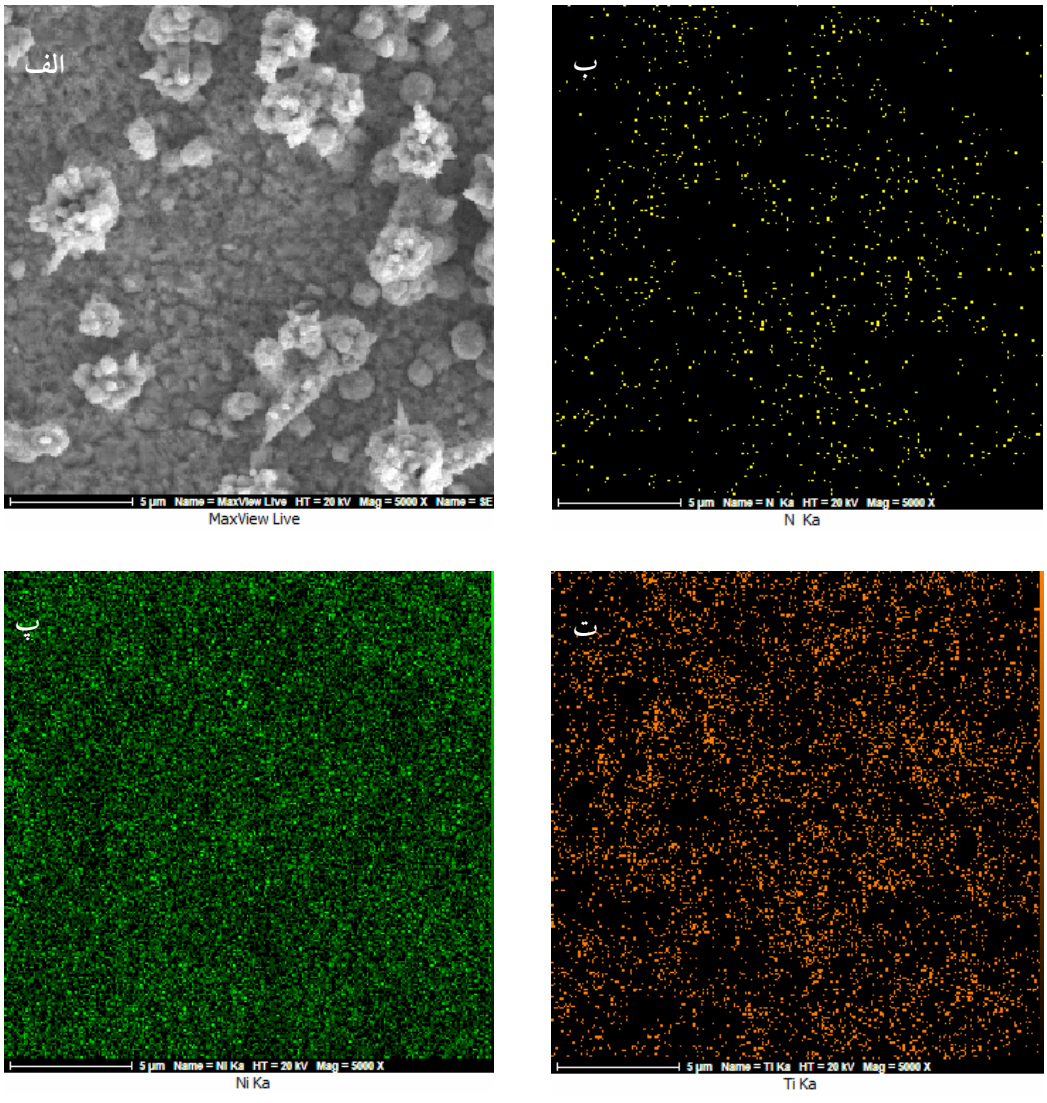
شکل ۳ درصد حجمی نانو ذرات نیترید تیتانیم در پوشش مادهی مرکب بر حسب چگالی جریان اعمالی

شکل (٤)، تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های مادهی مرکب در پنج چگالی جریان مختلف و تصویر پوشش نیکل خالص را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با تغییر چگالی جریان، مُرفولوژی و شکل هندسی پوشش تغییر می‌کند. افزون بر این، با افزایش چگالی جریان از ٤ A/dm^2 به ٦ A/dm^2، میزان بلورهای هرمی شکلِ کوچک‌تر، بیش‌تر شده است. این نتایج، در توافق با نظریه‌ی هسته‌زایی و رشد رسوب‌های الکتروشیمیایی است. در چگالی جریان‌های بالاتر، سرعت هسته‌زایی بالاتر است، در حالی‌که در چگالی جریان‌های پایین‌تر، رشد بیش‌تر هسته‌ها انتظار می‌رود [10].

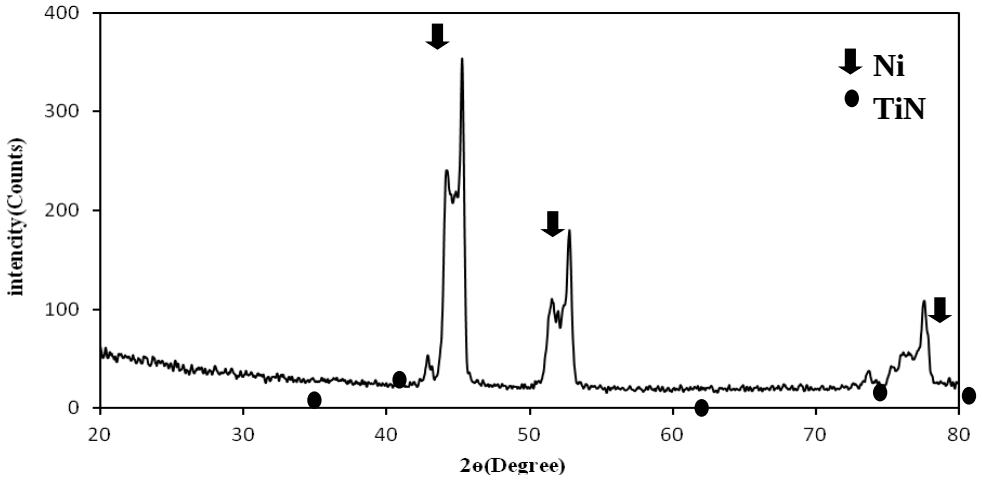


شکل ٤ تصویرهای SEM از سطح پوشش‌های مادهی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم در پنج چگالی جریان ۱ (الف)، ۲ (ب)، ۳ (پ)، ٤ (ت) و 6 A/dm^2 (ث) و پوشش نیکل خالص در چگالی چگالی ٤ A/dm^2 (ج)

شکل (۵)، نتایج تحلیل نقطه‌ای از سطح نمونه‌ی ماده‌ی مرکب نیکل – نیترید تیتانیم را در چگالی جریان و سرعت تلاطم بهینه‌ی حمّام نشان می‌دهد. آزمون پراش پرتوی ایکس در مورد این پوشش، به‌ازای مقادیر بهینه‌ی چگالی جریان و سرعت تلاطم الکترویت انجام شد. نتایج این آزمون، در شکل (٦) آورده شده است. داده‌های این آزمون، با کدهای مرجع 00-01-1266 و 00-038-1420 به‌ترتیب مربوط به نیکل و نیترید تیتانیم، تطبیق داده شد. به‌علّت درصد کم ذرات نیترید تیتانیم در پوشش، آزمون پراش پرتوی ایکس به‌خوبی قادر به شناسایی آن نیست.



شکل ۵ مُرفولوژی (الف) و نتایج آزمون نقطه‌ای برای نیتروژن (ب)، نیکل (پ) و تیتانیم (ت) از سطح نمونه‌ی ماده‌ی مرکب به‌ازای چگالی جریان $4\ A/dm^2$ و سرعت تلاطم 450 دور در دقیقه



شکل ٦ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پوشش ماده‌ی مرکب در چگالی جریان 4 A/dm^2، سرعت تلاطم 450 دور در دقیقه و غلظت ذرات TiN برابر با 10g/lit

بررسی اثر سرعت تلاطم الکترولیت بر پوشش‌های ماده‌ی مرکب

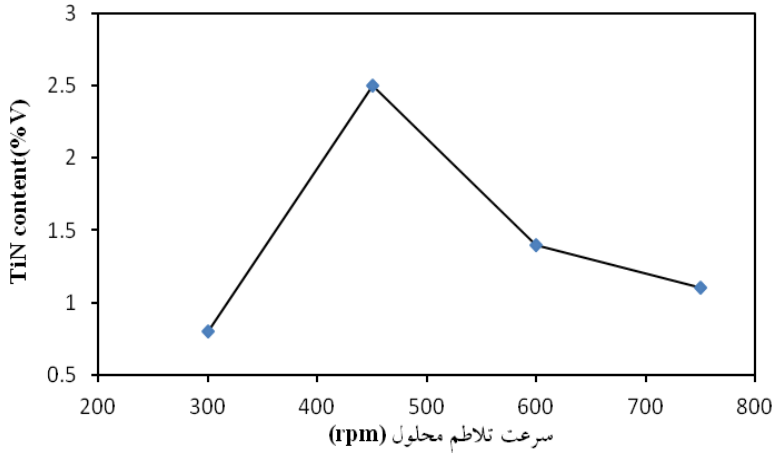
به‌منظور بررسی اثر سرعت تلاطم الکترولیت بر میزان حضور ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب، میزان پودر نیترید تیتانیم در حمّام برابر با 10 g/lit، چگالی جریان ٤ A/dm^2 انتخاب و سرعت تلاطم الکترولیت از ۳۰۰ تا ۷۵۰ دور در دقیقه تغییر داده شد. شکل ۷، نتایج آزمون EDS مربوط به نمونه‌های ماده‌ی مرکب را در چهار سرعت مختلف تلاطم الکترولیت نشان می‌دهد. ایجاد تلاطم در حمّام به دو منظور انجام می‌شود: ۱- معلّق نگه‌داشتن ذرات در حمّام و ۲- رساندن ذرات به سطح کاتد. تحقیقات نشان داده‌اند که افزایش تلاطم، به‌طور کلی میزان ذرات در رسوب فلزی را افزایش می‌دهد. با این‌حال، اگر تلاطم از حدی بیش‌تر باشد، موجب کاهش حضور ذرات در زمینه‌ی فلزی می‌شود، زیرا نیروهای هیدرودینامیک قوی در الکترولیت، ذرات را قبل از به‌دام افتادن در زمینه‌ی فلزی، از سطح کاتد دور می‌کنند. در این پژوهش نیز نتایج مشابهی حاصل شد. همان‌طور که در شکل (٤) مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت تلاطم الکترولیت، ابتدا میزان نانوذرات نیترید تیتانیم در پوشش ماده‌ی مرکب افزایش یافته و در سرعت تلاطم 450 دور بر دقیقه، به بیش‌ترین میزان خود می‌رسد. پس از آن، با افزایش بیش‌تر سرعت تلاطم، میزان ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب کاهش می‌یابد. افزایش میزان ذرات در پوشش در سرعت‌های تلاطم بیش‌تر، به‌این علّت است که با افزایش سرعت تلاطم محلول، ذرات بیش‌تری به سطح کاتد می‌رسند و مقدار ذرات به‌دام افتاده در پوششِ در حال رشد افزایش می‌یابد. امّا، در سرعت‌های تلاطم بیش‌تر از 450 دور بر دقیقه، زمان سکونت ذرات در سطح کاتد کاهش می‌یابد و ذرات فرصت پیدا نمی‌کنند تا در زمینه‌ی فلزیِ در حال رشد به‌دام بیافتند. از طرف دیگر، با افزایش سرعت تلاطم محلول، آن دسته از ذرات نیترید تیتانیم که به‌صورت ضعیف جذب سطح کاتد شده‌اند، در اثر بالا بودن سرعت حرکت سیّال، از سطح کاتد کنده می‌شوند و در نتیجه‌ی آن، درصد وزنی ذرات نیترید تیتانیم موجود در پوشش ماده‌ی مرکب کاهش می‌یابد [11].

بررسی اثر غلظت ذرات در الکترولیت

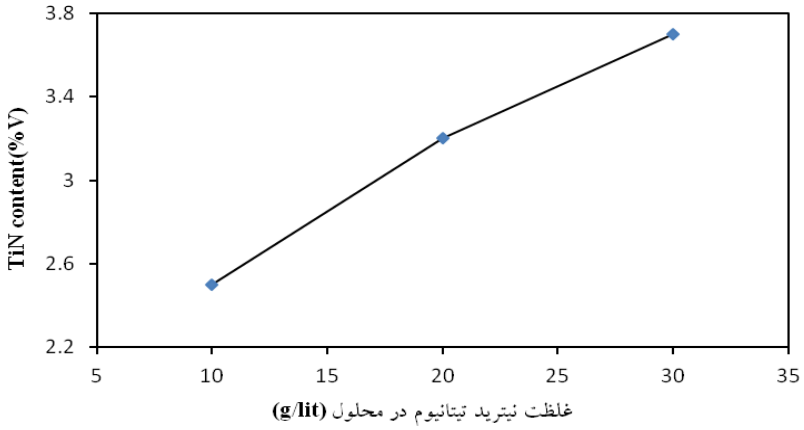
به‌منظور بررسی اثر غلظت ذرات نیترید تیتانیم درون الکترولیت، نمونه‌هایی با غلظت پودر نیترید تیتانیم برابر با ۰ ، ۱۰ ، ۲۰ و 30 گرم بر لیتر به‌ازای چگالی جریان 4 A/dm^2 و سرعت تلاطم 450 دور بر دقیقه تهیّه شد. با استفاده از نتایج آزمون EDS، درصد حجمی ذرات نیترید تیتانیم که درون پوشش ماده‌ی

مرکب رسوب کرده‌اند، در شکل (۸) گزارش شده است. غلظت ذرات در سوسپانسیون نیز عامل مهمی است که بر غلظت ذرات در رسوب تأثیر دارد. همان‌طور که در شکل (۸) دیده می‌شود، با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت، میزان ذراتِ به‌دام افتاده در پوشش ماده‌ی مرکب افزایش می‌یابد. در غلظت ذرات کم در محلول، رسوب‌دهی هم‌زمان از طریق رسیدن ذرات به سطح الکترود (کاتد) محدود می‌شود و این، منجر به حضور مقدار کم ذرات در رسوب می‌شود. اگر میزان ذرات در محلول افزایش یابد، رسیدن ذرات به سطح الکترود بیش‌تر می‌شود و این، موجب افزایش میزان حضور ذرات در رسوب می‌شود.

به‌منظور بررسی تأثیر حضور و غلظت ذرات نیترید تیتانیم، از روش ولتامتری خطی در چهار حمّام واتس با غلظت‌های ذرات نیترید تیتانیم برابر با ۰ ، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ گرم بر لیتر و سرعت روبش 1 mV/sec از پتانسیل 0/6- تا 1/2- ولت استفاده شد. شکل (۹)، نمودارهای مربوطه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حضور ذرات در الکترولیت در چگالی جریان‌های پایین، اثر زیادی بر پلاریزاسیون کاتدی ندارد، امّا وجود ذرات، پتانسیل شروع احیای یون‌های نیکل را کمی به‌سمت مقادیر مثبت منتقل کرده است. با این‌حال، در چگالی جریان‌های بالاتر و نیز، در غلظت‌های بالاتر ذرات، اثر ذرات بر پلاریزاسیون کاتدی بیش‌تر است و سرعت احیای کاتیون‌های نیکل کاهش یافته است. این کاهش سرعت احیاء، به کاهش انتقال یونی از طریق نانوذرات نیترید تیتانیم در ناحیه‌ی کنترل نفوذی نسبت داده می‌شود.

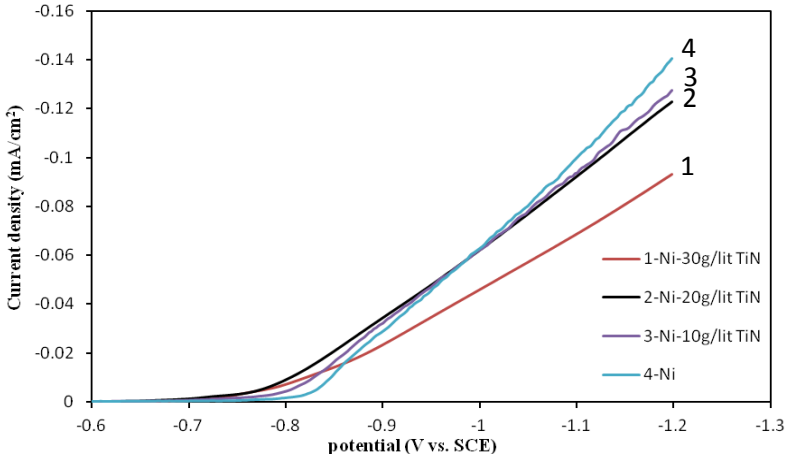


شکل ۷ درصد حجمی نانوذرات نیترید تیتانیم در پوشش ماده‌ی مرکب بر حسب سرعت تلاطم محلول

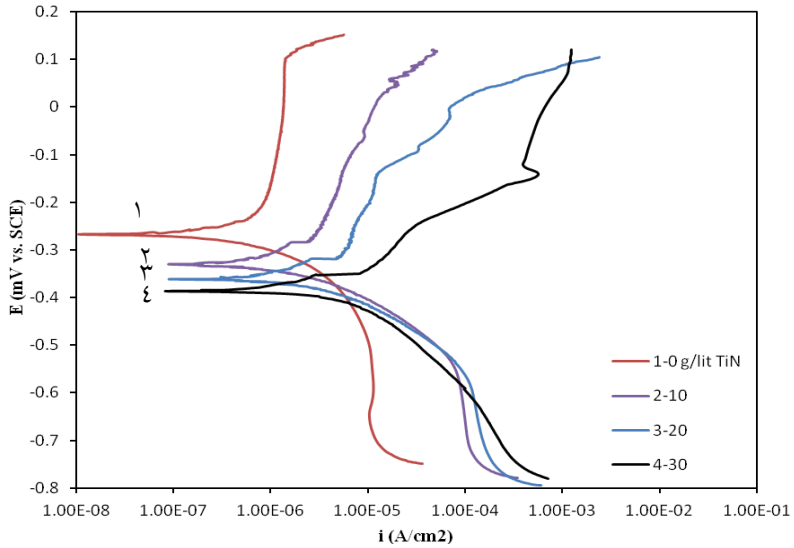


شکل ۸ درصد حجمی نانوذرات نیترید تیتانیم در پوشش ماده‌ی مرکب بر حسب غلظت ذرات در الکترولیت

شکل (۱۰)، نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به پوشش‌های ماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم را در غلظت‌های مختلف ذرات در الکترولیت نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این نمودارها، در جدول (۲) خلاصه شده‌اند. همان‌طور که در این نمودارها مشاهده می‌شود، پوشش نیکل خالص در مقایسه با پوشش‌های ماده‌ی مرکب، پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و جریان خوردگی کم‌تری دارد. نتایج را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در اثر حضور ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب، محل‌های مناسب برای جوانه‌زنی پوشش نیکل بیش‌تر می‌شود و اندازه‌ی دانه‌ی نیکل کاهش و سطح مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، با حضور ذرات در پوشش، سطح پوشش زبرتر می‌شود و در نتیجه، سرعت خوردگی افزایش می‌یابد. افزون بر این، ذرات نیترید تیتانیم به‌دلیل رسانایی الکتریکی نسبتاً خوب، ریزپیل‌های گالوانیک در سطح پوشش نیکل تشکیل می‌دهند که منجر به افزایش چگالی جریان خوردگی می‌شود.



شکل ۹ نمودارهای ولتامتری خطی برای نیکل خالص و نانومواد مرکب نیکل- نیترید تیتانیم با سرعت روبش 1 mV/sec.



شکل ۱۰ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به پوشش‌های ماده‌ی مرکب Ni-TiN در غلظت‌های مختلف ذرات در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم

جدول ۲ نتایج حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به پوشش‌های ماده‌ی مرکب در غلظت‌های مختلف

غلظت ذرات در حمّام (g/lit)	E_{corr} (mVvs. SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
0	-269	0/33
10	-329	0/81
20	-361	0/88
30	-387	1

نتیجه‌گیری

۱- اثر چگالی جریان بر میزان حضور ذرات در پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم بررسی شد و چگالی جریان بهینه برابر با 4 A/dm^2 تعیین شد. افزون بر این، مشخص شد که چگالی جریان و حضور ذرات بر مُرفولوژی پوشش تأثیر دارند و با افزایش چگالی جریان، اندازه‌ی دانه‌های نیکل در زمینه کاهش می‌یابد.

۲- اثر سرعت تلاطم الکترولیت بر پوشش‌های ماده‌ی مرکب بررسی و سرعت تلاطم بهینه برابر با 450 دور در دقیقه تعیین شد. در سرعت‌های تلاطم کم‌تر، سیّال قادر به رساندن همه‌ی ذرات به سطح کاتد نبود و در سرعت‌های تلاطم بیش‌تر، ذرات قبل از به‌دام افتادن در پوشش، از سطح کاتد دور شدند.

۳- در بررسی اثر غلظت ذرات در الکترولیت، مشخص شد که با افزایش غلظت ذرات تا 30 g/lit، میزان حضور ذرات در پوشش افزایش می‌یابد. در واقع، با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت، رسیدن ذرات به سطح الکترود افزایش می‌یابد که موجب افزایش میزان حضور ذرات در رسوب می‌شود.

٤- نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان دادند که پوشش نیکل خالص در مقایسه با پوشش‌های ماده‌ی مرکب، پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و جریان خوردگی کم‌تری دارد.

مراجع

1. J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens, "A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 134, pp. 1402-1408, (1987).
2. B. Tadeusz, W. Tadeusz, "Surface engineering of metals- Principles", *Equipment, Technology, CRC Press* LLC, (1999).
3. J.L. Stojak, J. Fransaer, J.B. Talbot, "Review of Electrocodeposition", *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, Vol. 7, pp. 193-209, (2002).
4. S.C. Tjong and H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", *Materials Science & Engineering* , Vol. 45, pp. 1-88, (2004).
5. G. Parida , "Synthesis of Ultrafine Dispersed Coating by Electrodeposition in Metallurgical & Materials Engineering", M.S. thesis, Dept. Metallurgical & Materials Engineering, National Institute

of Technology, Rourkela, (2010).

6. X.B. Zhu, et.al., "Electrodeposition and corrosion behavior of nanostructured Ni-TiN composite films". *Trans. Nanferrous Met. Soc. China*, Vol.21, pp. 2216-2224, (2011).
7. C.T.J. Low, R.G.A. Wills , F.C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings contai ning nanoparticles in a metal deposit", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 371-383, (2006).
8. R. Aghababazadeh , et.al. "Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatase as precursors", *Surface Science*, Vol. 601, pp. 2881-2885, (2007).
9. B. Reddy, "Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications", Publisher: InTech, Vol. 43, pp. 503-522, (2011).
10. F. Hu, and K.C. Chan, "Deposition behaviour and morphology of Ni–SiC electro-composites under triangular waveform", *Applied Surface Science*, Vol. 243, pp. 251-258, (2005).
11. L. Shi, et.al., "Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposite coating", *Applied Surface Science*, Vol.233, pp. 3591-3599, (2006).

ارزیابی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال غیرهم‌سان فولاد A387-Gr.11 و فولاد A240-TP. 316*

سید حسین میرکریمی(۱) دکتر خلیل رنجبر(۲) محسن روشنی(۳) دکتر رضا دهملایی(٤)

چکیده

اتصال غیرهم‌سان فولادهای فریتی کم‌آلیاژ به فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی، در دهه‌های گذشته به‌صورت گسترده‌ای در صنایع به‌کار گرفته شده است. در تحقیق حاضر، دو فولاد زنگ‌نزن آستنیتی A240-TP. 316 و فولاد کم‌آلیاژ فریتی A387-Gr. 11 توسط جوشکاری قوسی تنگستن تحت گاز محافظ با دو جریان ثابت و پالسی و با استفاده از دو نوع فلز پرکننده‌ی ER309L و ERNiCr-3 ، به‌هم جوش داده شدند. پس از انجام آزمون‌های متالوگرافی، آزمون‌های تعیین ترکیب شیمیایی، ریزسختی‌سنجی، کشش و ضربه، مشخص شد که به‌طور کلی، نمونه‌های جوشکاری شده توسط جریان پالسی، به‌دلیل گرمای ورودی کم‌تر و ایجاد اختلاط بیش‌تر در حوضچه‌ی جوش، ضمن کاهش وقوع پدیده‌های نامطلوب متالورژیکی مانند تشکیل منطقه‌ی فقیر از کربن، منطقه‌ی انتقالی و منطقه‌ی مخلوط نشده، بهبود خواص مکانیکی اتصال را در بر داشتند. نتایج نشان دادند که فلز پرکننده‌ی پایه نیکل، به‌دلیل محدود کردن نفوذ کربن به‌درون حوضچه‌ی جوش و کاهش احتمال تشکیل منطقه‌ی انتقالی نسبت به فلز پرکننده‌ی دیگر، مطلوب‌تر است.

واژه‌های کلیدی اتصال غیرهم‌سان ، فولاد زنگ‌نزن آستنیتی، فولاد کم‌آلیاژ فریتی، جوشکاری قوس تنگستن تحت گاز محافظ، جریان پالسی، ریزساختار جوش.

Evaluation of the Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Welds between A240-TP. 316 and A387-Gr. 11 Steels

S. H. Mirkarimi K. Ranjbar M. Roshani R. Dehmollaei

Abstract

Dissimilar joint of low-alloy ferritic steel and austenitic stainless steel has been widely used in industries. In this study, the austenitic stainless steel A240-TP.316 and low-alloy ferritic steel A387-Gr.11 were welded together by gas tungsten arc welding (GTAW) method with constant and pulsed currents. Two types of filler metals, i.e. ER309L and ERNiCr-3, were used in this investigation. The microstructure of the dissimilar weldment was characterized by conventional metallography using optical and scanning electron microscopes and by energy disperse spectroscopy (EDS). The mechanical properties of test samples were evaluated by tension, charpy impact and microhardness experiments. It was found that the samples welded by pulsed current exhibit relatively higher impact energies mainly due to their lower heat input induction and creation of intense mixing in the welding pool. Consequently, the formation of undesirable microstructural features such as carbon depleted zone, transmission region and unmixed zones were reduced in the pulsed current welded specimens. Among all the filler metals used, the nickel based filler metal was found to be suitable since in this case, the migration of carbon into the welding pool was limited and therefore, the risk of transition region formation as compared with other filler metals decreased.

Key Word Dissimilar joint, Austenitic stainless steel, Ferritic low alloy steel, GTAW, Pulsed current, Microstructure of weldment.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/٤/۱۷ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹٤/۲/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، کارشناس ارشد مهندسی مواد، جوشکاری، دانشگاه شهید چمران اهواز.

(۲) دانشیار، عضو هیئت علمی گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز.

(۳) کارشناس ارشد مهندسی مواد، جوشکاری، دانشگاه شهید چمران اهواز.

(٤) استادیار، عضو هیئت علمی گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز.

مقدمه

در دهه‌های گذشته، اتصال‌دهی ناهم‌جنس فولادهای فریتی کم‌آلیاژ به فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به‌صورت گسترده‌ای در مولّدهای بخار، مبدّل‌های حرارتی و تجهیزات لوله‌کشی در نیروگاه‌ها، پالایشگاه‌ها و صنایع پتروشیمی به‌کار رفته است. برای مثال، در نیروگاه‌های با سوخت فسیلی، لوله‌های مرحله‌ی پیش‌گرم دیگ‌های بخار از جنس فولاد کم‌آلیاژ هستند و لوله‌های بخش فوق گرمایش به‌دلیل دما و فشار کاری بسیار بالاتر، از جنس فولاد زنگ‌نزن انتخاب می‌شوند. این انتخاب، سبب صرفه‌جویی چشم‌گیر در هزینه‌ها خواهد شد [1]. این اتصال، به‌آسانی با اغلب روش‌های مرسوم به‌خصوص جوشکاری قوسی تنگستن تحت گاز محافظ (GTAW) و جوشکاری قوسی الکترود روپوش‌دار (SMAW) تولید شده است. مورد دیگر برای کاربرد این نوع اتصال، روکش‌کاری فولادهای کربنی یا کم‌آلیاژ با فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی یا آلیاژهای پایه نیکل است. با این روش، می‌توان مقاومت به خوردگی مخزن‌های از جنس فولاد کربنی را با صرف کم‌ترین هزینه تا میزان قابل توجهی بهبود داد.

فرایند اتصال بین فولاد زنگ‌نزن آستنیتی و فولاد کم‌آلیاژ فریتی، چند پدیده‌ی متالورژیکی قابل‌توجه به‌همراه دارد. یکی از پدیده‌هایی که حین جوشکاری، عملیّات حرارتی پس از جوشکاری و هنگام قرارگیری در شرایط کاری برای این نوع اتصال رخ می‌دهد، مهاجرت کربن از فولاد کم‌آلیاژ به‌سمت منطقه‌ی جوش است. این پدیده سبب ایجاد یک منطقه‌ی فقیر از کربن (Carbon Depleted Zone, CDZ) در ناحیه‌ی متأثر از حرارت در فولاد کم‌آلیاژ و در مجاورت مرز ذوب می‌شود. تحقیقات [2]، نشان داده‌اند که این منطقه‌ی فقیر از کربن، احتمالاً در معرض ترک‌خوردگی خزشی قرار خواهد گرفت. فرایند مهاجرت کربن، شامل انحلال کاربیدها در فولاد فریتی و نفوذ کربن به‌درون حوضچه‌ی جوش می‌شود. نیروی محرکه برای این فرایند، وجود شیب غلظتی کربن یا شیب اکتیویته‌ی کربن بین فولاد فریتی کم کروم و فلز جوش آستنیتی پر کروم است [3].

در اتصال‌های جوش بین دو فولاد ناهم‌سان آستنیتی- فریتی، وجود منطقه‌ی انتقالی یا اختلاط جزیی درون حوضچه‌ی جوش و در مجاورت فولاد فریتی گزارش شده است. در این منطقه، اختلاط بین فلز جوش و فلز پایه ناقص است و ترکیب شیمیایی آن، شیبی از ترکیب فلز پایه تا فلز جوش است [4]. پهنای منطقه‌ی انتقالی مطابق با نتایج آزمون‌های انجام شده، بین ۲۰ تا ۱۰۰ میکرون و تابع عواملی مانند ترکیب شیمیایی و میزان حرارت ورودی است. مرزی که این منطقه را از حوضچه‌ی جدا می‌کند، با مرز ذوب موازی است و به‌عنوان مرز نوع II شناخته می‌شود. شناخت این منطقه، در جوش‌های ناهم‌سان فریت به آستنیت بسیار مهم است، زیرا طبق آنچه پیش‌تر گفته شد، این منطقه یکی از مناطقی است که در معرض وقوع آسیب‌های زیادی می‌باشد [4].

مطابق با یافته‌های برخی از پژوهش‌گران [5]، عواملی مانند ساختار بلوری متفاوت در دو سمت اتصال، تغییرات غلظت که شیب ترکیب شیمیایی در مرز ذوب را تحت تأثیر قرار می‌دهد و سینتیک رشد و نفوذ در جوشکاری‌های چند مرحله‌ای و عملیّات حرارتی پس از جوشکاری، سبب ایجاد این منطقه‌ی انتقالی می‌شود و مرز نوع II، نتیجه‌ی ایجاد تغییر در حالت انجماد است. مطابق با این نظریه، انجماد با تشکیل فریت (شبکه‌ی BCC) آغاز می‌شود و در فاصله‌های دورتر از مرز ذوب، حالت انجماد به‌دلیل حضور عناصر پایدار کننده‌ی آستنیت، به‌سمت تشکیل بلورهای FCC تغییر می‌کند. این پدیده، سبب ایجاد مرز نوع II می‌شود.

از طرف دیگر، پژوهش‌های دیگر [6,7]، نشان داده‌اند که تشکیل مرزهای نوع دوّم به رفتار انجمادی

فلز جوش و طبیعت استحاله‌های حالت جامد در فلز پایه بستگی دارد. تصور می‌شود که وقوع تحوّل $\delta \rightarrow \gamma$ در دمای بالا، برای تشکیل این نوع مرزها لازم است. در فلزات پایه‌ای که تحت این تحوّل قرار می‌گیرند، مرز ذوب تبدیل به یک مرز دانه‌ی γ می‌شود. فلز پایه و فلز جوش در آن دما، به‌شکل آستنیتی هستند و این مرز، توسط نفوذ کوتاه دامنه قادر به حرکت خواهد بود. در دمای پایداری آستنیت، این مرز به‌درون جوش حرکت خواهد کرد. برای فازهای δ و α، مهاجرت به‌درون جوش نیازمند نفوذ بلند دامنه است. به‌دلیل انجام چرخه‌های گرمایی سریع در جوشکاری، امکان وقوع این نفوذ بلند دامنه فراهم نیست و تنها مرز γ تحرّک کافی را برای حرکت در محدوده دمایی پایداری آستنیت دارد. نیروی محرکه برای این حرکت عبارت از: ۱- شیب دمایی، ۲- شیب ترکیب شیمیایی، ۳- انرژی کرنشی ناشی از تفاوت ضریب انبساط حرارتی و ٤- حذف مرز دانه‌های فرعی (SGB) و مهاجرت یافته (MGB).

سازوکار شرح داده شده برای تشکیل مرز نوع II در دو حالت فوق متفاوت است. در سازوکار اوّل، فرض بر این است که مرزهای نوع II حین انجماد تشکیل می‌شوند و انجماد از فلز پایه به‌صورت فریت اولیّه آغاز و پس از فاصله زمانی کوتاهی، به‌دلیل حضور عناصر پایدار کننده‌ی آستنیت در جوش، به آستنیت اولیّه تغییر می‌کند و پشت سر خود، مرز دانه‌ی زاویه بزرگ برجای می‌گذارد. سپس، فریت اولیّه در دماهای پایین‌تر به آستنیت تبدیل می‌شود. امّا، نظریه‌ی دوّم به‌دلیل فقدان آثار جهت‌گیری FCC/BCC سازگار با رشد تداخلی FCC/BCC، نظریه‌ی اوّل را رد می‌کند. در واقع، این نظریه می‌گوید که این مرزها ناشی از مهاجرت مرزدانه در حالت جامد در محدوده دمایی پایداری آستنیت حین انجام چرخه‌ی سرمایش جوش می‌باشند. انجام آزمون تعیین ترکیب شیمیایی (EDS) در منطقه‌ی انتقالی، تغییرات تدریجی ترکیب شیمیایی در آن را نشان می‌دهد و به نوعی، شاهد قوی‌تری را برای تأیید نظریه‌ی اوّل به‌وجود می‌آورد. در توضیح ساختار درون مرز نوع II، تاکنون نظریه‌های زیادی مطرح شده است. در بیش‌تر موارد، از حضور مارتنزیت [8,9]، و در موارد معدودی نیز از حضور کاربید در این منطقه صحبت شده است [3]. تغییرات ریزسختی در امتداد مرز ذوب نیز می‌تواند حضور منطقه‌ی نرم فقیر از کربن و منطقه‌ی سخت انتقالی را نشان دهد [10].

تشکیل منطقه‌ی مخلوط نشده نیز یکی دیگر از پدیده‌های مشاهده شده در اتصال آلیاژهای ناهم‌سان است. این منطقه به‌شکل لایه‌ای نازک، زمانی تشکیل می‌شود که بخش کوچکی از فلز پایه ذوب و بدون اختلاط با فلز جوش، منجمد می‌شود. مطابق با مشاهدات، منطقه‌ی مخلوط نشده اساساً دارای ترکیب شیمیایی فلز پایه است. بنابراین، فلز پایه‌ی ذوب شده، راکد می‌ماند و با فلز پرکننده مخلوط نمی‌شود [11].

هدف از انجام این پژوهش، بررسی اتصال فولاد کم‌آلیاژ فریتی A387-Gr. 11 به فولاد زنگ‌نزن آستنیتی A240-TP. 316 با دو نوع ماده‌ی پرکننده‌ی ERNiCr-3 و ER309L با جوشکاری قوسی تنگستن تحت گاز محافظ با استفاده از دو نوع جریان ثابت و پالسی می‌باشد. این موضوع، با توجه به این واقعیّت انتخاب شده است که علی‌رغم مزیت‌های زیادی که برای جریان پالسی برشمرده شده است [12]، تاکنون تحقیق چندانی پیرامون بررسی تأثیر جریان پالسی بر خواص این اتصال صورت نگرفته است.

مواد و روش‌های آزمایش

برای انجام آزمون‌ها، از دو فولاد کم‌آلیاژ فریتی و زنگ‌نزن آستنیتی استفاده شده است. ورق فولاد کم‌آلیاژ در زمان ساخت و پس از انجام نورد نهایی، نرماله و بازپخت شد. با این‌حال، فولاد زنگ‌نزن در شرایط تاب‌کاری شده بوده است. ورق‌ها به‌ابعاد mm^3 ٦×٥٠×١٨٠ بریده شدند. لبه‌سازی توسط دستگاه فرز با زاویه‌ی 35°، پای ریشه‌ی ۱/۵ میلی‌متر و فاصله‌ی ریشه‌ی ۳ میلی‌متر، انجام شد. برای انجام جوشکاری،

از دستگاه گام الکتریک مدل DIGI TIG PSQ400 AC/DC به‌روش جوشکاری قوسی تنگستن تحت گاز محافظ و با نوع جریان ثابت و پالسی و دو نوع فلز پرکننده به‌قطر ۲/٤ میلی‌متر، توسط جریان مستقیم با الکترود منفی (DCEN) استفاده شد. به‌منظور حفاظت از حوضچه‌ی جوش، از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و دبی ١٤ لیتر بر دقیقه استفاده شد. جوشکاری در حالت تخت و در سه مرحله انجام شد و دمای پیش‌گرمایش $^{\circ}C$ ۱۵۰ و بیش‌ترین دمای بین‌مرحله‌ای $^{\circ}C$ ۳۰۰ به‌کمک گچ حرارتی حین انجام فرایند، کنترل شد. ترکیب شیمیایی فلزات پایه و پرکننده، در جدول (۱) و متغیرهای جوشکاری، در جدول (۲) آمده‌اند. متغیرهای جوشکاری، با توجه به ضخامت نمونه‌ها و قطر فلزات پرکننده انتخاب شدند. مقدار پایینی حداقل جریان، برای تشکیل قوس پایدار و مقدار بالایی حداقل جریان، برای ایجاد نفوذ کافی بود. برای محاسبه‌ی مقدار حرارت ورودی، از معادله‌ی (۱) استفاده شد که شامل متغیرهای شدت جریان (I)، اختلاف پتانسیل (E) و سرعت جوشکاری (V) است.

برای محاسبه‌ی حرارت ورودی جریان پالسی، از جریان میانگین (I_m) و ولتاژ میانگین (V_m) استفاده شد.

با توجه به برابر بودن عرض پالس در جریان بالایی و پایینی، این مقدار برابر با مجموع جریان بالایی و پایینی تقسیم بر دو در نظر گرفته شد. مقدار اختلاف پتانسیل هم توسط ولت‌متر به‌صورت تقریبی اندازه‌گیری شد. لازم به‌ذکر است که حرارت ورودی، با فرض بازدهی ۷۰ درصد روش جوشکاری محاسبه شد [13].

$$Q = \frac{EI}{V} \qquad (۱)$$

پس از پایان جوشکاری، ابتدا برای اطمینان از کیفیّت جوش، آزمون رادیوگرافی روی همه‌ی نمونه‌ها انجام شد و مطابقت نتایج با استاندارد ASME B31.3 تأیید شد [14].

برای نمونه‌سازی، ابتدا گرده‌ی جوش توسط سنگ محور مغناطیسی برداشته شد و سپس، نمونه‌های کشش و ضربه‌ی چارپی (سه عدد از هر جوش) مطابق با استاندارد ASTM A370 با ابعاد کوچک (Subsize) تهیّه شدند [15].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فلزات پایه و پرکننده بر حسب درصد وزنی

نوع فلزات پایه و پرکننده	٪C	٪Si	٪Mn	٪Cr	٪Mo	٪Ni	٪Cu	٪Co	٪Nb	٪Ti
A387-Gr. 11	۰/۱۳	۰/٦۱	۰/٥٤	۱/۲	۰/٥	-	-	-	-	-
A240-TP. 316	۰/۰۸	۰/۹	۱/۸	۱۷/۳	۲/٦	۱۳	-	-	-	-
ER309L	۰/۰۳	۰/۹	۱/۷٥	۲٤	۰/۷٥	۱۳	۰/۷٥	-	-	-
ERNiCr-3	۰/۱	۰/٥	۳	۲۰	-	٦۷	۰/٥	۳	۲	۱/٦٥

جدول ۲ متغیرهای جوشکاری

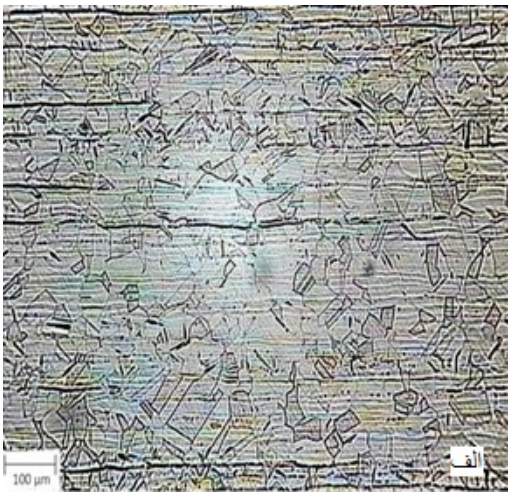
نوع جریان	جریان بالایی (A)	جریان پایینی (A)	ولتاژ (V)	فرکانس (Hz)	سرعت جوشکاری (cm/min)	حرارت ورودی (KJ/cm)
ثابت	۱۳۰	-	١٤	-	۱۰	۷/٦٥
پالسی	۱۳۰	٦۰	١٤	۱۰۰	۱۰	٥/٥۷

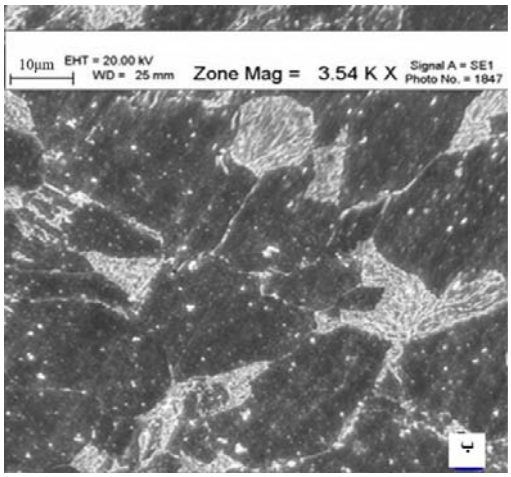
آزمون کشش با دستگاه کشش یونیورسال مدل Multi Test-X با سرعت ۱ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون ضربه در دمای محیط انجام شد. برای انجام آزمون ریزسختی‌سنجی، بار ۱۰۰ گرم توسط دستگاه Bowers Metrology با فرورونده‌ی هرمی شکل با زاویه‌ی ۱۲۰° اعمال شد. آزمون ریزسختی ویکرز برای شناخت تغییرات ریزساختاری احتمالی، به‌صورت عرضی از فاصله‌ی ۳ میلی‌متری خط جوش، از فولاد فریتی تا درون فلز جوش انجام گرفت.

از مقطع عرضی هر جوش، یک نمونه برای متالوگرافی تهیّه شد. به‌منظور حکّاکی سطح فولاد فریتی، از محلول نایتال ٤ درصد و برای فولاد زنگ‌نزن آستنیتی، از حکّاکی الکتریکی با محلول اسید اُگزالیک ۱۰ درصد و اختلاف پتانسیل ۵ ولت استفاده شد. برای بررسی دقیق‌تر ریزساختار نمونه‌های جوش، از میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1455VP استفاده شد. به‌منظور شناخت بهتر منطقه‌ی انتقالی و مخلوط نشده، آزمون تعیین ترکیب شیمیایی بر روی نمونه‌ها انجام شد. به‌کمک دستگاه فریت‌اسکوپ و مطابق با استاندارد AWS A4.2 [16]، مقدار متوسط فریت برای هر جوش تعیین شد.

نتایج و بحث

ساختار فولاد زنگ‌نزن، تقریباً در تمامی نقاط آستنیتی است و همان‌طور که در شکل (۱- الف) دیده می‌شود، مقادیر جزئی از رشته‌های فریت که در جهت نورد کشیده شده‌اند، در ساختار وجود دارد. این فریت، مانند همه‌ی انواع فولادهای زنگ‌نزن، فریت دمای بالا یا فریت دلتا است. ریزساختار فولاد A387-Gr.11، شامل فریت و پرلیت ظریف است. ساختار پرلیت، در تصویرهای میکروسکُپ نوری با بزرگ‌نمایی پایین، به‌وضوح قابل تشخیص نیست. امّا، ساختار لایه‌ای در شکل (۱- ب) با بزرگ‌نمایی بالا مشخص است.





شکل ۱ الف) تصویر میکروسکُپ نوری از ریزساختار فولاد ۳۱٦ و ب) تصویر میکروسکُپ الکترونی روبشی از ریزساختار فولاد فریتی

در فولاد زنگ‌نزن آستنیتی، به‌دلیل پایین بودن ضریب انتقال حرارت، عرض منطقه‌ی متأثر از حرارت بسیار کوچک است و همان‌طور که در شکل (۲- الف) دیده می‌شود، پدیده‌ی مشهود در منطقه‌ی متأثر از گرما در این فولاد، تشکیل نوارهای تیره رنگ فریت در زمینه‌ی آستنیت است که در تحقیقات پیشین نیز مورد اشاره قرار گرفته است [17].

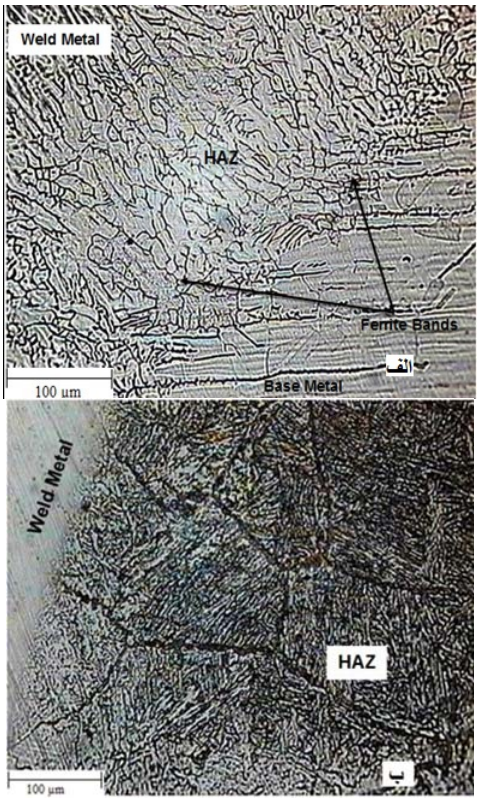
میزان تشکیل فریت، به‌دلیل کند بودن استحاله‌ی آستنیت به فریت و سریع بودن چرخه‌ی حرارتی

منطقه‌ی متأثر از گرما، کم است. ریزساختار منطقه‌ی متأثر از گرما در فولاد کم‌آلیاژ در مجاورت مرز ذوب، در شکل (۲- ب) دیده می‌شود.

ریزساختار منطقه‌ی متأثر از گرما را بر مبنای فاصله از خط ذوب، می‌توان به سه منطقه تقسیم کرد. منطقه‌ی ریزدانه شده‌ی جزیی، منطقه‌ی ریزدانه و منطقه‌ی درشت دانه. منطقه‌ی ریزدانه جزیی، منطقه‌ای است که پیک حرارتی در آن، بالاتر از دمای بحرانی مؤثر پایینی (Ac_1) است. در طی گرمایش تا بالاتر از این دما، مجموعه‌های پرلیت اولیّه به آستنیت استحاله می‌یابند و کمی به‌درون مجموعه‌های فریت اولیّه توسعه می‌یابند. سپس، حین سرمایش به دانه‌های بسیار ریز فریت و پرلیت تبدیل می‌شوند. منطقه‌ی ریزدانه، منطقه‌ای است که پیک دما در آن، بالاتر از دمای بحرانی مؤثر بالایی (Ac_3) است. بنابراین، در این دما، دانه‌های آستنیت امکان جوانه‌زنی خواهند داشت. در حین سرمایش، این دانه‌های آستنیت به دانه‌های کوچک پرلیت و فریت تبدیل می‌شوند. به‌دلیل آن‌که زمان نفوذ برای کربن حین گرمایش سریع در جوشکاری محدود است، آستنیت حاصل همگن نیست. بنابراین، توزیع فریت و پرلیت کاملاً یکنواخت نخواهد بود.

در منطقه‌ی درشت دانه و در مجاورت مرز ذوب، پیک دمایی به حد کافی بالاتر از دمای Ac_3 است و بنابراین، دانه‌های آستنیت اجازه‌ی رشد خواهند داشت.

نرخ سرمایش نسبتاً زیاد در جوشکاری و اندازه‌ی دانه‌ی بزرگ، باعث خواهند شد تا دگرگونی نفوذی به‌تأخیر بیافتد [18]. افزون بر این، با توجه به دانه‌های درشت آستنیت اولیّه، ظاهر سوزنی شکل ساختار درون آن‌ها و نمودارهای CCT برای فولادهای کم‌آلیاژ، به‌نظر می‌رسد که ریزساختار نزدیک خط ذوب و مخلوطی از پرلیت، مارتنزیت، بینایت و حتی فریت ویدمن اشتاتن است [18,19]، که در مراحل بعدی بازپخت شده‌اند.



شکل ۲ الف) منطقه‌ی متأثر از گرما در فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ و ب) منطقه‌ی متأثر از گرما در فولاد کم‌آلیاژ فریتی در نمونه‌ی جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل

شکل (۳)، نحوه‌ی تغییر ریزساختار در امتداد منطقه‌ی متأثر از گرما را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در پژوهش‌های پیشین [10,20]، گزارش شده است، منطقه‌ی فقیر از کربن در همسایگی مرز ذوب، به‌صورت دانه‌های فریت هم‌محور دیده می‌شود.

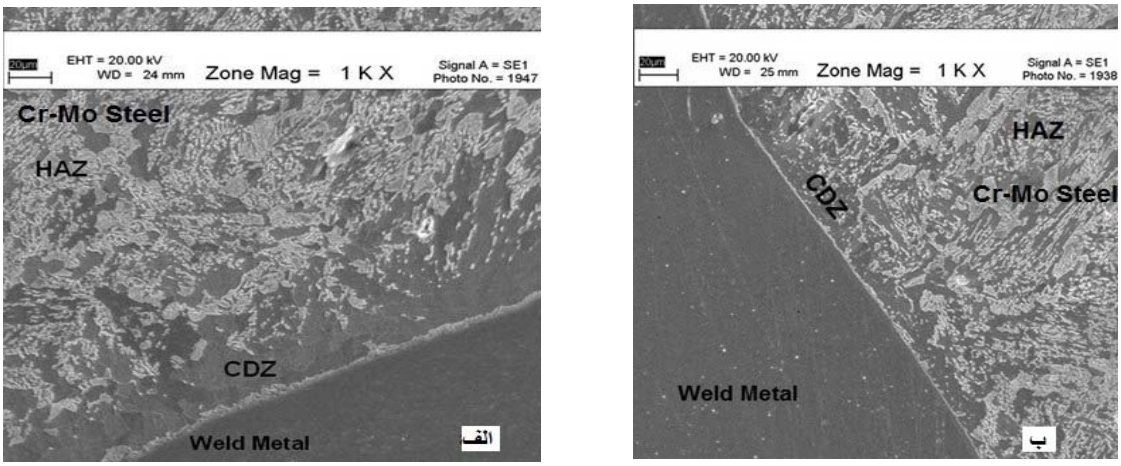
در شکل (٤- الف)، منطقه‌ی فقیر از کربن در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان ثابت با فلز پرکننده‌ی ER309L و در شکل (٤- ب)، همان منطقه در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی با همان فلز پرکننده، دیده می‌شود. نکته‌ی قابل توجه در تصویرهای این دو شکل این است که عرض منطقه‌ی تیره رنگ در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی کوچک‌تر از نمونه‌ی جریان ثابت است. این

نتیجه، به گرمای ورودی پایین‌تر در این روش و کاهش امکان نفوذ کربن مربوط است.

عرض منطقه‌ی فقیر از کربن در نمونه‌های جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل هم‌چنان که در شکل (۲- ب) دیده شد، ناچیز است. دلیل کوچک بودن این منطقه، محدود بودن امکان نفوذ کربن در نیکل است. البته، نکته‌ی مهم در این زمینه، بیش‌تر بودن مقدار کربن در این فلز پرکننده و تمایل کم کربن به نفوذ به‌دلیل نبود شیب غلظتی بین فلز جوش و فلز پایه است. بررسی تصویرهای مربوط به فصل مشترک فلز جوش و فولاد کم‌آلیاژ، حضور منطقه‌ی انتقالی یا اختلاط جزئی در ریزساختار همه‌ی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این منطقه‌ی هم‌چنان که در تصویرهای متالوگرافی و میکروسکُپ نوری مشاهده می‌شود، حکّاکی نشده است و این، به تفاوت ترکیب شیمیایی آن با فلز جوش ارتباط دارد. این منطقه، توسط مرزهای نوع II که به موازات مرز ذوب امتداد می‌یابند، از بقیه‌ی مناطق فلز جوش جدا می‌شود. در شکل (۵)، مرز نوع II به موازات و مرزهای نوع I که حاصل رشد رولایه‌ای دانه‌های موجود در فلز پایه به‌درون حوضچه‌ی جوش [6]، می‌باشد، عمود بر مرز ذوب به‌خوبی دیده می‌شوند. عرض منطقه‌ی انتقالی که فاصله‌ی بین مرز نوع II و مرز ذوب است، در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان ثابت با فلز پرکننده‌ی ER309L (به‌طور میانگین بیش از ۱۰۰ میکرون) به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای از نمونه‌ی جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل (به‌طور میانگین حدود ٤٠ میکرون) بزرگ‌تر است.

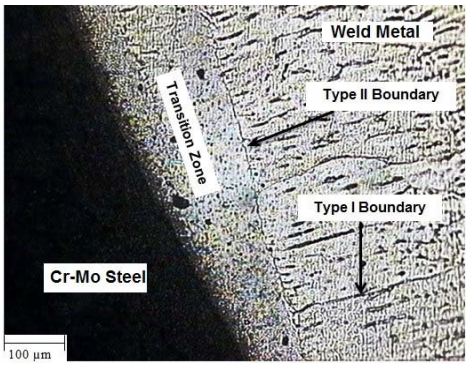


شکل ۳ تغییرات ریزساختار در امتداد منطقه‌ی متأثر از گرما در فولاد کم‌آلیاژ

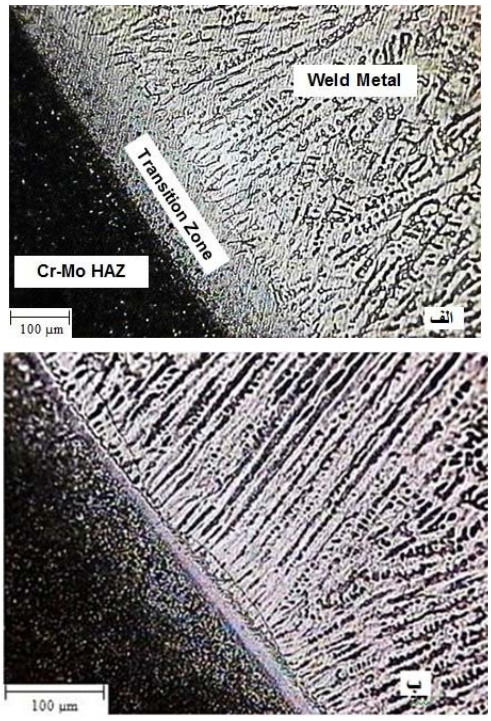


شکل ٤ منطقه‌ی فقیر از کربن در نمونه‌ی جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی ER309L؛ الف) توسط جریان ثابت و ب) توسط جریان پالسی

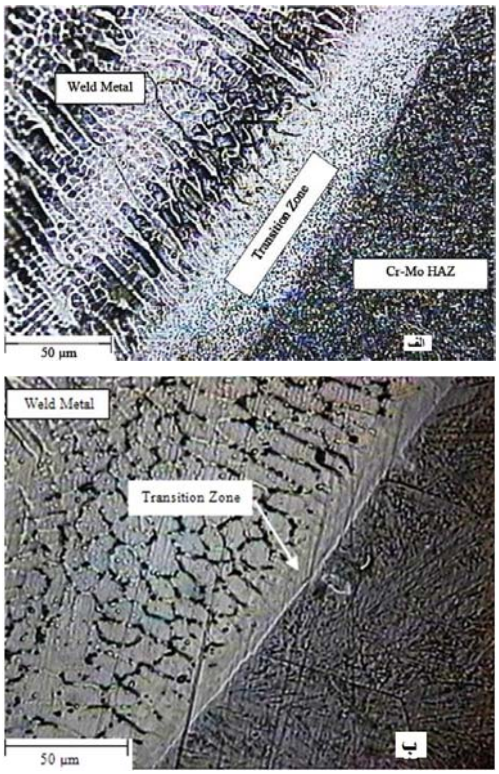
تفاوت در عرض منطقه‌ی فوق‌الذکر در این دو نمونه را می‌توان در شکل‌های (٦- الف) و (٧- الف) دید. در مقابل آن، در نمونه‌های جوشکاری شده با جریان پالسی، عرض این منطقه کاهش یافته است. تفاوت عرض این منطقه در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی با فلز پرکننده‌ی ER309L و پایه نیکل را می‌توان در شکل‌های (٦- ب) و (٧- ب) مشاهده کرد.



شکل ٥ انواع مرز در فلز جوش ER309L



شکل ٦ منطقه‌ی انتقالی در نمونه‌ی جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی ER309L؛ الف) توسط جریان ثابت و ب) توسط جریان پالسی



شکل ٧ منطقه‌ی انتقالی در نمونه‌ی جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل؛ الف) توسط جریان ثابت و ب) توسط جریان پالسی

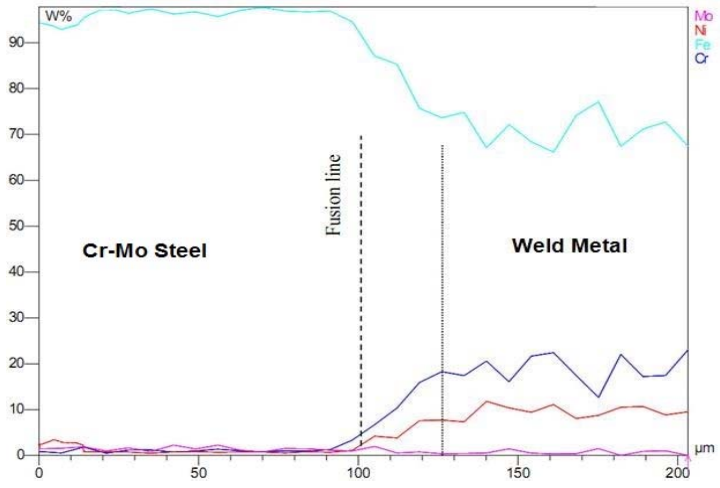
در برخی از تحقیقات پیشین [4,8]، منطقه‌ی فوق‌الذکر، منطقه‌ی اختلاط جزئی خوانده می‌شود که غالباً ساختاری مارتنزیتی و سخت دارد. این مسئله، باعث نامطلوب بودن این منطقه شده است. مشاهده‌هایی [21]، مبنی بر ایجاد آسیب به اتصال در این منطقه گزارش شده است. برای شناخت بیش‌تر منطقه‌ی اختلاط جزئی، بر روی برخی از نمونه‌ها آزمون تعیین ترکیب شیمیایی خطی و ریزسختی‌سنجی در مسیر عمود بر مرز جوش انجام شد.

شکل (٨)، نتیجه‌ی آزمون تعیین ترکیب شیمیایی مربوط به منطقه‌ی انتقالی در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی با فلز پرکننده‌ی ER309L و شکل (٩)، نتیجه‌ی این آزمون را برای همین منطقه در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی با فلز

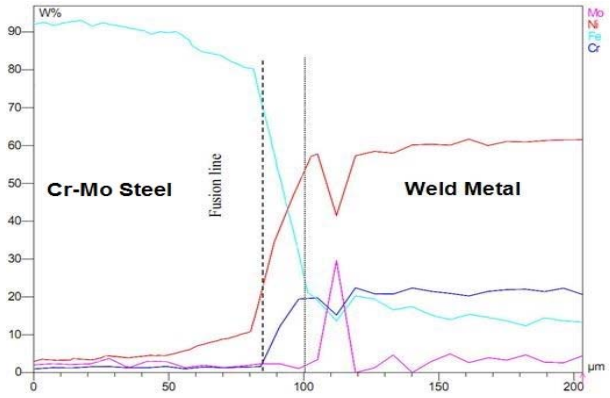
پرکننده‌ی پایه نیکل نشان می‌دهد. ترکیب شیمیایی در ۳۰ نقطه‌ی متوالی که تشکیل خطی به طول ۲۰۰ میکرون را می‌دهند، تعیین شده است. حدود منطقه‌ی انتقالی، در نمودارهای زیر با توجه به موقعیّت قرارگیری نقاط مورد آزمون، بر روی تصویرهای SEM مشخص شده‌اند. همان‌طور که در شکل‌ها دیده می‌شود، ترکیب شیمیایی در این منطقه شیبی بین فلز پایه و فلز جوش است و این، تأیید کننده‌ی عدم اختلاط کامل در این ناحیه است. این شیب، به‌واسطه‌ی تفاوت عمده در مقدار نیکل در فلز جوش نسبت به فولاد فریتی، در این نمونه شدیدتر است، امّا، عرض آن از نمونه‌ی دیگر، هم‌چنان که پیش‌تر نیز گفته شد، کم‌تر است.

با توجه به کاهش عرض منطقه‌ی انتقالی در نمونه‌های با جریان پالسی، می‌توان نتیجه گرفت که مطابق با نتایج بیش‌تر تحقیقات انجام شده، منطقه‌ی انتقالی منطقه‌ای با اختلاط جزئی است و به‌دلیل وجود شیب ترکیب شیمیایی از فولاد کم‌آلیاژ فریتی به‌سمت فلز جوش آستنیتی، حالت انجمادی از فریت به آستنیت تغییر می‌یابد و یا مرز ذوب با جابه‌جا شدن توسط نفوذ کم دامنه در حالت آستنیت/آستنیت، سبب کاهش انرژی آزاد ساختار می‌شود.

در نمونه‌ی جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل، به‌دلیل غالب بودن عنصرهای پایدار کننده‌ی آستنیت، دمای تشکیل مارتنزیت به‌سرعت به زیر دمای اتاق افت کرده است و امکان تشکیل آن در این سرعت سرمایش از بین رفته است. این، سبب می‌شود که عرض این منطقه نسبت به نمونه‌ی دیگر بسیار کوچک باشد. نوسان ایجاد شده در اثر جریان پالسی، سبب اختلاط بیش‌تر جریان‌های مذاب در حوضچه شده است و این، توانسته است با حذف یا کاهش شیب ترکیب شیمیایی، ضمن کاهش احتمال تشکیل مارتنزیت، از عرض منطقه‌ی انتقالی بکاهد. با توجه به مشکلاتی مانند ترک‌خوردگی که پیش‌تر برای این منطقه ذکر شده بود، این مزیت نیز یکی دیگر از مزیت‌های استفاده از جریان پالسی به‌جای جریان ثابت است.



شکل ۸ نتیجه‌ی آزمون تعیین ترکیب شیمیایی برای منطقه‌ی انتقالی در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی با فلز پرکننده‌ی ER309L



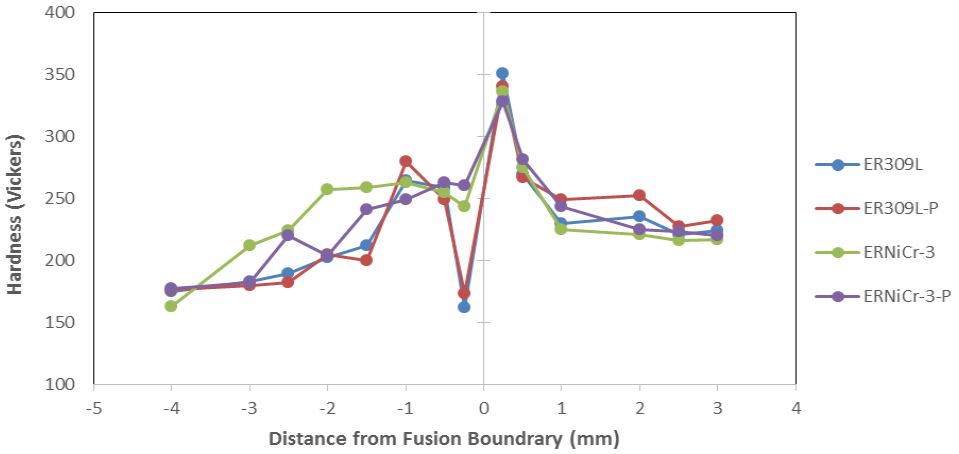
شکل ۹ نتیجه‌ی آزمون تعیین ترکیب شیمیایی برای منطقه‌ی انتقالی در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل

آزمون ریزسختی‌سنجی در امتداد مرز ذوب از فولاد کم‌آلیاژ فریتی تا درون فلز جوش، بر روی هر چهار نمونه انجام شد و نتایج آن در شکل (۱۰) ارائه شده‌اند. نکته‌ی مهم در همه‌ی این نمودارها، روند تغییرات سختی تقریباً مشابه در همه‌ی نمونه‌ها است. این تغییرات به‌این صورت است که سختی در منطقه‌ی متأثر از گرما ابتدا افزایش می‌یابد و در نزدیکی مرز ذوب، دچار افت می‌شود. سپس، سختی بلافاصله پس از مرز ذوب افزایش و پس از آن، کاهش می‌یابد تا به حالت پایدار برسد.

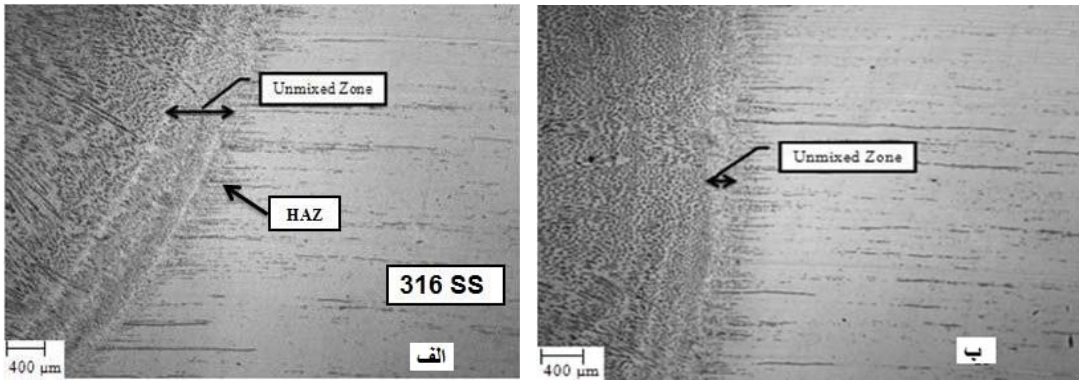
دلیل افزایش سختی در منطقه‌ی متأثر از گرما در فولاد کم‌آلیاژ، تغییر ساختار به‌دلیل بالا رفتن دما تا ناحیه‌ی آستنیت و تشکیل فازهای جدید مانند بینایت، مارتنزیت و فریت ویدمن اشتاتن به‌دلیل سرمایش غیرتعادلی و سریع است و افت آن نزدیک به مرز ذوب، به ایجاد منطقه‌ی فقیر از کربن مربوط است. افزون بر این، به‌دلیل کم‌تر بودن امکان نفوذ کربن در نیکل، افت سختی در نمونه‌های جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل کم‌تر است و سختی آن حدود ۱۹۰ ویکرز است، در حالی‌که سختی در نمونه‌ی با فلز پرکننده‌ی ER309L، برابر با ۱۷۰ ویکرز است.

افزایش شدید سختی بلافاصله پس از مرز ذوب، به ایجاد منطقه‌ی انتقالی نسبت داده می‌شود. مقادیر سختی ثبت شده برای این منطقه، برای فلزات پرکننده‌ی ER309L و ERNiCr-3، به‌ترتیب حدود ۳۴۵ و ۳۳۵ ویکرز بوده است. اگر چه این مقدار کم‌تر از سختی مورد انتظار برای مارتنزیت است، امّا، می‌توان آن‌را به بازپخت ساختار در مراحل بعدی در این ناحیه ارتباط مربوط دانست. یکی از پدیده‌های دیگری که در این نوع اتصال دیده می‌شود، وجود منطقه‌ی مخلوط نشده بین فولاد زنگ‌نزن آستنیتی و حوضچه‌ی جوش است. این منطقه، در همه‌ی نمونه‌ها دیده شد.

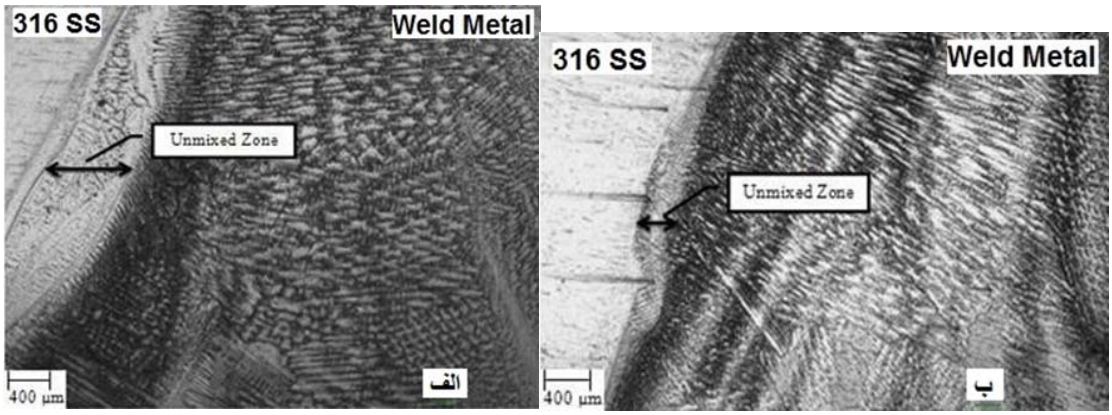
همان‌گونه که در شکل‌های (۱۱) و (۱۲) دیده می‌شود، منطقه‌ی فوق‌الذکر در نمونه‌ی با فلز پرکننده‌ی ER309L ظاهری شبیه به منطقه‌ی مخلوط نشده در تحقیق باسلاک [22]، دارد و عرض آن در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی، به‌طور محسوسی نسبت به نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان ثابت کاهش یافته است و در بسیاری از نقاط، کاملاً حذف شده است. دلیل آن، ایجاد اختلاط در حوضچه و مخلوط شدن فلز پایه‌ی ذوب شده امّا راکد، با فلز پرکننده نیست. شکل‌های (۱۳) و (۱٤)، به‌ترتیب نتایج آزمون تعیین ترکیب شیمیایی برای منطقه‌ی مخلوط نشده در نمونه‌های جوشکاری شده توسط جریان پالسی با فلز پرکننده‌ی ER309L و پایه نیکل را نشان می‌دهند. همان‌طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، ترکیب شیمیایی در این منطقه مشابه با فلز پایه است و این، عدم اختلاط فلز پایه‌ی ذوب شده با حوضچه جوش را تأیید می‌کند.



شکل ۱۰ تغییرات ریزسختی در امتداد فصل مشترک فلز جوش و فولاد کم‌آلیاژ فریتی



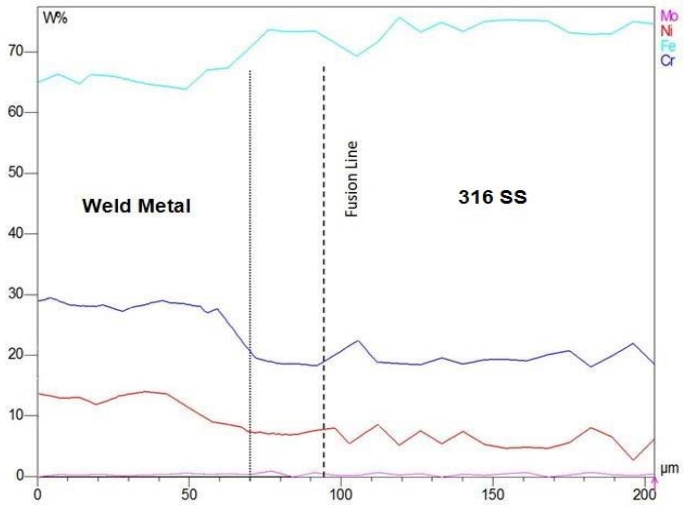
شکل ۱۱ منطقه‌ی مخلوط نشده در نمونه‌ی جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی ER309L؛ الف) توسط جریان ثابت و ب) توسط جریان پالسی



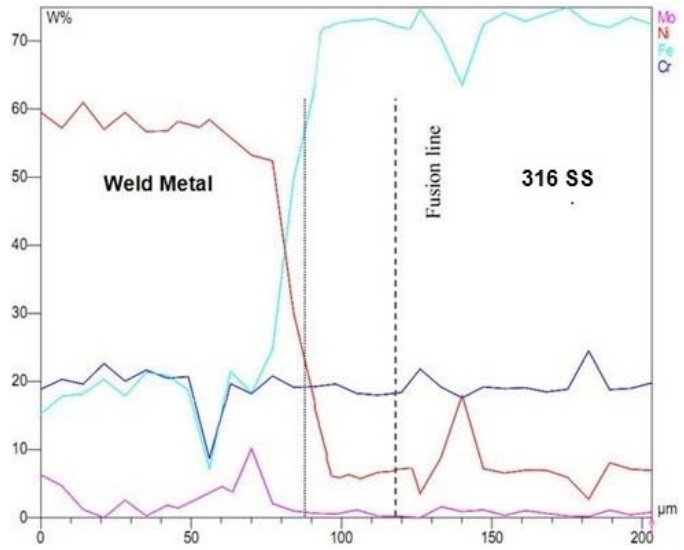
شکل ۱۲ منطقه‌ی مخلوط نشده در نمونه‌ی جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل؛ الف) توسط جریان ثابت و ب) توسط جریان پالسی

ساختار فلز جوش مربوط به ER309L، دارای زمینه‌ی آستنیتی با دندریت‌های فریت اِسکلتی است که ظاهر آن‌ها، نشان‌دهنده‌ی وقوع انجماد به‌شیوه‌ی FA است، یعنی انجماد به‌صورت فریتی اولیّه آغاز شده و

در ادامه، فاز آستنیت طی یک واکنش پریتکتیکی- یوتکتیکی، تشکیل می‌شود [17]. ریزساختار فلز جوش در نمونه‌های جوشکاری شده توسط جریان پالسی با جریان ثابت، تفاوت چندانی با یک‌دیگر نداشتند. شکل (۱۵)، دندریت‌های فریت را در بزرگ‌نمایی بالا نشان داده است. ساختار فلز جوش مربوط به ERNiCr-3 تشکیل شده با دو روش جریان ثابت و پالسی، به‌این دلیل که فلز پرکننده دارای بیش از ۷۰ درصد نیکل است، کاملاً آستنیتی است و تحت هیچ تحول چندشکلی قرار نمی‌گیرد.



شکل ۱۳ نتایج آزمون تعیین ترکیب شیمیایی مربوط به منطقه‌ی مخلوط نشده در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی با فلز پرکننده‌ی ER309L

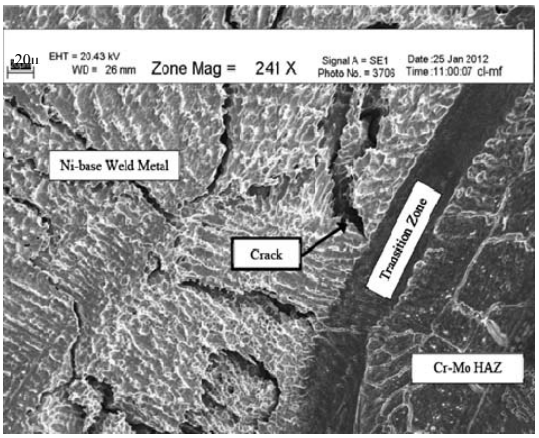


شکل ١٤ نتایج آزمون تعیین ترکیب شیمیایی مربوط به منطقه‌ی مخلوط نشده در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل

ریزساختارهای نمونه‌ها در هر دو روش مشابه‌اند و شکلی تبلور مجدد یافته با مهاجرت گسترده‌ی مرزدانه در جایی‌که مرز دانه‌های تبلور مجدد یافته در امتداد ریزساختار انجمادی قطع شده‌اند را نشان می‌دهند [23,24]. حضور ترک‌های میکروسکُپی در امتداد مرزهای دانه‌ی مهاجرت یافته، در شکل (۱۶) دیده می‌شود. این ترک‌ها، مشابه با آن چیزی هستند که در برخی از منابع [17]، از آن به‌عنوان ترک‌خوردگی ناشی از کاهش انعطاف‌پذیری (DCC) در آلیاژهایی با ریزساختار کاملاً آستنیتی، یاد شده است.



شکل ۱۵ ریزساختار فلز جوش در نمونه‌ی جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی ER309L



شکل ۱۶ ترک ایجاد شده در راستای مرزهای دانه‌ی مهاجرت یافته در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان ثابت با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل

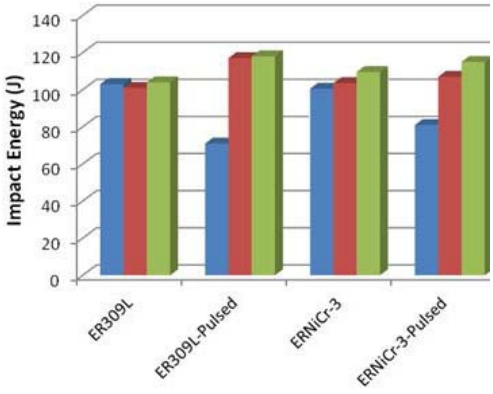
این نوع ترک‌خوردگی که می‌توان آن‌را نوعی از ترک‌خوردگی داغ به‌حساب آورد، با افت شدید انعطاف‌پذیری در دماهای بالاتر از تقریباً نصف نقطه‌ی ذوب ماده مرتبط است. ترک‌خوردگی ناشی از کاهش انعطاف‌پذیری، خصوصاً در جوش‌های چند مرحله‌ای کاملاً آستنیتی در مقاطع ضخیم با دانه‌های درشت و در اتصالات با مهار بالا در راستای مرزهای دانه‌ی مهاجرت یافته، دیده شده است.

در این پژوهش، مقدار فریت در هر جوش، توسط دستگاه فریت‌اسکوپ تعیین شد. در نمونه‌های جوش داده شده با فلز پرکننده‌ی پایه نیکل، هم‌چنان که انتظار می‌رفت، مقدار فریت برابر با صفر بود. در نمونه‌های جوشکاری شده با فلز پرکننده‌ی ER309L، اختلاف کمی بین نمونه‌ی جریان ثابت و پالسی دیده می‌شود. مقدار فریت در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان ثابت ۵ درصد و در نمونه‌ی جوشکاری شده توسط جریان پالسی، حدود ۸/۵ درصد به‌دست آمد. دلیل این تفاوت، گرمای ورودی کم‌تر و سرعت بیش‌تر انجماد با جریان پالسی است که در نتیجه، زمان کم‌تری برای وقوع تحوّل فریت به آستنیت در اختیار می‌گذارد.

آزمون کشش در دمای اتاق، در مورد نمونه‌های جوشکاری شده با فلزات پرکننده‌ی ER309L و ERNiCr-3 با هر دو روش جریان پالسی و ثابت انجام شد. در همه‌ی نمونه‌ها، گسیختگی از منطقه‌ی متأثر از گرما در فولاد کم‌آلیاژ فریتی رخ داد. با توجه به این‌که مقدار میانگین استحکام کششی به‌دست آمده (۶۲۰ تا ۶۸۰ مگاپاسکال) نسبت به مقدار ذکر شده در استاندارد ASME II برای این فولاد (۵۱۵ تا ۶۹۰ مگاپاسکال) قابل قبول است [25]، اتصال ایجاد شده از نقطه نظر مهندسی مورد تأیید است.

نتایج آزمون ضربه در دمای اتاق برای همه‌ی نمونه‌ها، در شکل (۱۷) نشان داده شده‌اند. انرژی ضربه‌ی فولاد 316 برابر با ۱۰۸ ژول و برای فولاد کم‌آلیاژ برابر با ۷۶ ژول به‌دست آمد. انرژی ضربه‌ی

مربوط به جوش، تقریباً در همه‌ی نمونه‌های جوشکاری شده با جریان پالسی بیش‌تر از نمونه‌های جوشکاری شده با جریان ثابت است. این تفاوت در مورد فلز پرکننده‌ی ER309L، می‌تواند به‌دلیل شکستن و ریزشدن دندریت‌ها در نتیجه‌ی جریان پالسی باشد که به‌عنوان محل‌های جدید برای جوانه‌زنی نیز عمل می‌کنند. این وضعیّت منجر به ایجاد ساختاری با دانه‌های ریزتر می‌شود که نهایتاً، افزایش چقرمگی را به‌همراه دارد. بیش‌تر بودن فاز فریت به‌عنوان افزایش دهنده‌ی چقرمگی در دمای اتاق، در نمونه‌های جوشکاری شده با جریان پالسی را نیز می‌توان به‌عنوان عامل مؤثر دیگری در نظر گرفت. انجام آزمون در دمای کم‌تر از صفر درجه‌ی سانتی‌گراد، نتیجه‌ای مخالف با نتیجه‌ی موجود به‌دست داد و این، به رفتار متفاوت فاز فریت با ساختار مکعبی مرکزپر (BCC) در دمای پایین مربوط می‌شود. در مورد فلز پرکننده‌ی پایه نیکل، تفاوت چندانی بین دو نمونه دیده نشد. انرژی‌های ضربه برای نمونه‌های جوشکاری شده توسط جریان پالسی و ثابت با فلز پرکننده‌ی ER309L، به‌طور میانگین برابر با ۱۱۷ و ۱۰۲ ژول و برای فلز پرکننده‌ی پایه نیکل، برابر با ۱۰۷ و ۱۰۰ ژول به‌دست آمد. تفاوت در مقدار انرژی ضربه مربوط به فلزات پرکننده نسبت به هم، ناشی از تفاوت در ترکیب شیمیایی و ریزساختار آن‌ها است.



شکل ۱۷ مقادیر انرژی ضربه برای نمونه‌های مختلف

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اتصال فولاد کم‌آلیاژ فریتی A387-Gr. 11 به فولاد زنگ‌نزن آستنیتی .A240-TP 316 توسط جوشکاری قوسی تنگستن تحت گاز محافظ با دو جریان ثابت و پالسی با فلزات پرکننده‌ی ER309L و ERNiCr-3 بررسی شد و نتایجی به‌شرح زیر به‌دست آمد:

۱- منطقه‌ی فقیر از کربن در مجاورت مرز ذوب در فولاد کم‌آلیاژ، در تمام نمونه‌ها مشاهده شد، ولی عرض این ناحیه برای فلز پرکننده‌ی پایه نیکل با استفاده از جریان پالسی در مقایسه با سایر پر کننده‌ها با جریان ثابت، بسیار ناچیز بود.

۲- منطقه‌ی انتقالی یا اختلاط جزئی نیز در تمام نمونه‌ها مشاهده شد. عرض این ناحیه برای پرکننده‌ی پایه نیکل، کوچک‌تر از پرکننده‌ی دیگر بود. استفاده از جریان پالسی، به‌دلیل ایجاد اختلاط شدید، موجب کاهش شیب ترکیب شیمیایی و در نتیجه، کاهش عرض منطقه‌ی مربوطه شده است.

۳- منطقه‌ی مخلوط نشده در فصل مشترک بین فولاد زنگ‌نزن و حوضچه‌ی جوش، در همه‌ی نمونه‌ها دیده شد. دلیل ایجاد این منطقه، به اختلاف در دمای ذوب فلز پایه و فلز پرکننده نسبت داده شد. در این شرایط، بخشی از فلز پایه ذوب می‌شود، امّا راکد می‌ماند و با حوضچه مخلوط نمی‌شود. در نمونه‌های جوشکاری شده با جریان پالسی، این فلز ذوب شد و کاهش شدید در عرض این منطقه مشاهده شد.

٤- متناظر با تغییرات ریزساختاری در نواحی اتصال، سختی نیز تغییر کرد و نمونه‌های مختلف رفتار مشابهی را نشان دادند. کم‌ترین و بیش‌ترین عدد سختی، به‌ترتیب در ناحیه‌ی فقیر از کربن و ناحیه‌ی انتقالی به‌دست آمد. به‌دلیل تشکیل فازهای غیرتعادلی، سختی در ناحیه‌ی متأثر از گرما در فولاد کم کربن افزایش نسبی نشان داد.

۵- انرژی ضربه مربوط به نمونه‌های جوشکاری شده توسط جریان پالسی، کمی بیش‌تر از نمونه‌های جوشکاری شده توسط جریان ثابت بود و دلیل این نتیجه، شکسته شدن دندریت‌ها و ریزشدن آن‌ها در اثر جریان پالسی و افزایش مقدار فریت در فلز جوش عنوان شد. در نمونه‌های جوشکاری شده با فلزات پرکننده‌ی پایه نیکل و ER309L توسط جریان ثابت و پالسی، این عدد به‌طور میانگین به‌ترتیب برابر با ۱۰۰، ۱۰۷، ۱۰۲ و ۱۱۷ ژول به‌دست آمد.

مراجع

1. Bhaduri, A., et al., "Transition metal joints for steam generators-an overview", *International Journal of Pressure Vessels and Piping,* Vol. 58(3), PP. 251-265, (1994).
2. Lundin, C., "Dissimilar metal welds-transition joints literature review", *Welding Journal,* Vol. 61(2), PP. 58-63, (1982).
3. Wang, S., Q. Ma, and Y. Li, "Characterization of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of dissimilar welded joint between 2205 duplex stainless steel and 16MnR", *Materials & Design*, Vol. 32(2), PP. 831-837, (2011).
4. DuPont, J.N. and R.E. Mizia, "Review of Dissimilar Metal Welding for the NGNP Helical-Coil Steam Generator", *Idaho National Laboratory (INL)*, PP. 1-20, (2010).
5. Wu, Y. and B. Patchett, "Formation of crack-susceptible structures of weld overlay of corrosion resistant alloys", *Materials Performance: Sulphur and Energy*, PP. 283-295, (1992).
6. Nelson, T., J. Lippold, and M. Mills, "Nature and Evolution of the Fusion Boundary in Ferritic-Austenitic Dissimilar Metal Welds—Part 2: On-Cooling Transformations", *Welding Journal,* Vol. 79, PP. 267-277, (2000).
7. Yoo, C.Y., S.C. Han, and D.Y. Yoon, "The grain boundary migration in Ag induced by thermal strain", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26(11), PP. 3048-3049, (1995).
8. Barnhouse, E. and J. Lippold, "Microstructure/property relationships in dissimilar welds between duplex stainless steels and carbon steels", *Welding Journal,* Vol. 77, PP. 477, (1998).
9. Pan, C. and Z. Zhang, "Morphologies of the transition region in dissimilar austenitic-ferritic welds", Materials Characterization, Vol. 36(1), PP. 5-10, (1996).
10. Srinivasan, P.B., et al., "Microstructure and corrosion behavior of shielded metal arc-welded dissimilar joints comprising duplex stainless steel and low alloy steel", *Journal of Materials Engineering and Performance,* Vol. 15(6), PP. 758-764, (2006).
11. Naffakh, H., M. Shamanian, and F. Ashrafizadeh, "Interface and Heat-affected Zone Features of Dissimilar Welds between AISI 310 Austenitic Stainless Steel and Inconel 657", *International Journal of Iron and Steel Society of Iran,* Vol.5, PP. 22-30, (2008).
12. Wang, S.H., et al., "Gamma (γ) phase transformation in pulsed GTAW weld metal of duplex stainless steel", Materials Science and Engineering: A, Vol. 420(1), PP. 26-33, (2006).

13. "Welding Handbook", Vol. 1., 8th ed., PP. 33-35, American Welding Society, (1987).
14. American Society of Mechanical Engineers, "Process Piping, B31.3", PP. 74-76, (2010).
15. American Society for Testing and Materials,"Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products", A370, p. 5 & 19, (2003).
16. American Welding Society, "Standard Procedures for Calibrating Magnetic Instruments to Measure the Delta Ferrite Content of Austenitic and Duplex Ferritic-Austenitic Stainless Steel Weld Metal", A4.2, (1991).
17. Lippold, J.C. and D.J. Kotecki, "Welding metallurgy and weldability of stainless steels", 3rd ed., PP. 141-212, John Wiley and Sons, (2005).
18. Kou, S., "Welding metallurgy", 2nd ed., PP. 398-403, John Wiley and Sons, (2003).
19. Parker, J. and G. Stratford, "Characterisation of microstructures in nickel based transition joints", *Journal of materials science,* Vol. 35, PP. 4099-4107, (2000).
20. Maruyama, T., "Arc Welding Technology for Dissimilar Joints", *Journal of the Japan Welding Society (Japan),* Vol. 71(6), PP. 25-29, (2002).
21. Pan, C. and Z. Zhang, "Morphologies of the transition region in dissimilar austenitic-ferritic welds", Materials Characterization, Vol. 36(1), PP. 5-10, (1996).
22. Baeslack, W.A.I., Lippold, J. C., and Savage, "Unmixed zone formation in austenitic stainless steel weldments", *Welding Journal,* Vol. 58, PP. 168-176, (1979).
23. Sireesha, M., et al., "A comparative evaluation of welding consumables for dissimilar welds between 316LN austenitic stainless steel and Alloy 800", *Journal of Nuclear Materials,* Vol. 279(1), PP. 65-76, (2000).
24. Sireesha, M., et al., "Microstructural features of dissimilar welds between 316LN austenitic stainless steel and alloy 800", Materials Science and Engineering: A, Vol. 292(1), PP. 74-82, (2000).
25. American Society of Mechanical Engineers, "*Materials-Sec. II-Prat A*, PP. 734, (2004).

استفاده از مدلی بر اساس سازوکار بیرون کشیده شدن ذرات $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی فولاد ابزار 1.2542 به‌منظور تخمین چقرمگی و استحکام*

سید ابراهیم وحدت[۱] سعید ناطق[۲] شمس الدین میردامادی تهرانی[۳]

چکیده

با استفاده از روش‌هایی که برای تخمین استحکام و چقرمگی مواد مرکب ذره‌ای به‌کار می‌رود، سعی و خطا در طرّاحی آن‌ها را کاهش می‌یابد. در استحکام و چقرمگی این مواد، استحکام فصل مشترک ذرات تقویت کننده با زمینه و سطح مؤثر ذرات بیرون کشیده شده، بسیار مؤثرند. در این تحقیق، با ارائه‌ی مدلی، استحکام فصل مشترک ذرات تقویت کننده با زمینه و چقرمگی و استحکام تخمین زده شده است. به‌طور خاص، مقادیر این کمیّت‌ها برای ماده‌ی مرکبی حاوی ذرات تقویت کننده‌ی $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی فولاد ابزار 1.2542، محاسبه شد. نتایج نشان دادند که سهم سازوکار بیرون کشیده شدن ذرات $M_{23}C_6$ در افزایش چقرمگی، از ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۷ درصد و سهم آن در افزایش استحکام، ۹/۳ درصد است.

واژه‌های کلیدی استحکام فصل مشترک، تعداد نسبی ذرات، طراحی مواد مرکب.

A Model Based on Pull-out Mechanism of $M_{23}C_6$ Particles in the Matrix of 1.2542 Tool Steel for Estimation of Toughness and Strength

S. E. Vahdat S. Nategh S. Mirdamadi Tehrani

Abstract

The use of methods employed for estimating the strength and toughness of composites reduces the trial-and-error in their design. The strength of interface between reinforcement and matrix and the effective surface of pulled-out particles have great influences on toughness and strength of these composites. In this study, a model was proposed to estimate the interface strength and matrix strength of the composite and their effects on the toughness and strength were investigated. In addition, the strength of interface and its influence on increasing the toughness and strength were examined for a composite sample containing $M_{23}C_6$ particles as the reinforcement component within the matrix of 1.2542 tool steel.

Key Word Design of composite, Particles population density, Strength of interface.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/٤/۲۹ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۲/۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، دانشکده مهندسی، واحد آیت‌الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل

(۲) دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران

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

مقدمه

فولادهای ابزار، برای شکل‌دهی مواد مختلف استفاده می‌شوند. این فولادها با کارآیی بالا، دارای استحکام ، سختی، مقاومت به سایش و چقرمگی بالا و قیمت مناسب هستند. به‌طور کلی، سختی و استحکام با چقرمگی رابطه‌ی عکس دارد و این، کاربرد فولادهای ابزار را محدود می‌کند. برای غلبه بر این مشکل، مهندسان به تولید مواد مرکب با تقویت کننده‌های سخت و مقاوم به سایش، رو آورده‌اند. عواملی مانند استحکام مناسب برای فصل مشترک بین تقویت کننده و زمینه، تولید موفقیّت‌آمیز این مواد را با مشکل مواجه نموده است. افزون بر این، رسیدن به یکنواختی خواص در این نوع مواد، مستلزم استفاده از تقویت کننده‌های بسیار ریز (کم‌تر از یک میکرون) و کاملاً پراکنده می‌باشد که این، مشکلاتی نظیر خوشه‌ای شدن تقویت کننده را در بر دارد [1]. این در حالی است که انجام عملیّات بسیار زیر صفر (deep cryogenic treatment) بر روی فولادهای ابزار AISI M2 و AISI H13، خواص سایشی و مکانیکی آن‌ها را بهبود می‌دهد، به‌نحوی که نسبت به عملیّات حرارتی مرسوم، ۵۰ درصد ارزان‌تر شده‌اند [2]. افزون بر این، مشابه رفتار مواد مرکب، تصویر بیرون کشیده شدن ذرات $M_{23}C_6$ از زمینه‌ی فولاد ابزار 45WCrV7 [3]، و AISI D2 [4]، پس از عملیّات بسیار زیر صفر و تصویر خُرد شدن ذرات M_7C_3 در زمینه‌ی فولاد ابزار AISI D2 [4]، مشاهده شده است. در همین راستا، مشاهده شده است که در نمودار نیرو- تغییر مکان (F-ΔL) برای فولاد ابزار 45WCrV7 پس از عملیات بسیار زیر صفر، بخش کش‌سان شامل چند شیب است [5]. بنابراین، می‌توان برای ایجاد رفتاری مشابه با مواد مرکب، عملیّات بسیار زیر صفر را برای فولاد ابزار استفاده کرد، به‌طوریکه می‌تواند منجر به بهبود خواص با در نظر گرفتن ملاحضات اقتصادی شود. این رفتار، ناشی از حضور ذرات تقویت کننده‌ی بسیار ریز و با توزیع پراکنده‌ی $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی نسبتاً نرم فولاد ابزار است، به‌طوریکه ذرات $M_{23}C_6$ به‌صورت درجا در عملیّات بسیار زیر صفر رسوب می‌کنند.

تمام محققان، افزایش سختی و مقاومت به سایش را با عملیّات بسیار زیر صفر گزارش کرده‌اند [4-10]. این در حالی است که برخی از آن‌ها کاهش چقرمگی [4,6,7]، و برخی دیگر، افزایش آن را [3,5, 8-10]، گزارش کرده‌اند. دلیل این اختلاف رفتار را می‌توان به فعّال شدن سازوکار بیرون کشیده شدن ذرات $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی نسبتاً نرم فولاد ابزار نسبت داد. در شرایطی افزایش چقرمگی گزارش شده است که استحکام فصل مشترک تقویت کننده با زمینه مناسب و سطح مؤثر ذرات تقویت کننده زیاد بوده است. کاهش چقرمگی هم در حالتی گزارش شده است که استحکام فصل مشترک تقویت کننده با زمینه مناسب نبوده است، زیرا، در استحکام و چقرمگی این مواد، استحکام فصل مشترک تقویت کننده با زمینه و سطح مؤثر ذرات بیرون کشیده شده بسیار مؤثر هستند [11]. در نتیجه، دلیل این اختلاف‌ها در این حقیقت نهفته است که شرایط بهینه برای ایجاد استحکام مناسب فصل مشترک زمینه با تقویت کننده و سطح مؤثر نسبتاً زیاد برای تقویت کننده‌ی بیرون کشیده شده، به‌دست نیامده است. در این تحقیق، استحکام فصل مشترک ذرات تقویت کننده‌ی $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی فولاد ابزار 1.2542 مطالعه شده است، به‌گونه‌ای که روش و نتایج حاصل از آن، قابل تعمیم است. افزون بر این، در صورت فعّال شدن سازوکار بیرون کشیدن ذرات، سهم این سازوکار در افزایش چقرمگی و استحکام بررسی می‌شود.

با استفاده از روش‌هایی که برای تخمین استحکام و چقرمگی مواد مرکب به‌کار می روند، سعی و خطا در طراحی و تولید آزمایشی این مواد کاهش می‌یابد. مدل‌های زیادی برای تخمین استحکام و چقرمگی مواد مرکب زمینه فلزی با ذرات تقویت کننده ارائه شده‌اند. به‌طور مثال، برای ماده‌ی مرکب با زمینه‌ی آلومینیم تقویت شده با ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی آلومینا در شرایط مشابه، نسبت چقرمگی با استحکام شکست با

فاصله‌ی بین ذرات متناسب گزارش شده است [12]. این، به‌آن معنی است که در یک ماده‌ی مرکب معین با فصل مشترک مشابه که کسر حجمی ذرات ثابت است، هر چه ذرات ریزتر شوند، فاصله‌ی بین آن‌ها کم‌تر می‌شود و به‌این ترتیب، نسبت چقرمگی به استحکام شکست کم‌تر می‌شود. ناردون و پریوو، با ارائه‌ی مدل بهبود یافته‌ی اختلاف برش (shear lag)، استحکام مواد مرکب با ذرات تقویت کننده را تخمین زده‌اند [13]. شِن و همکاران، با استفاده از روش المان محدود برای مواد مرکب با ذرات تقویت کننده نشان داده‌اند که شکل ذرات تأثیر زیادی بر استحکام کششی دارد. ااستحکام ماده‌ی مرکب با زمینه‌ی آلومینیم-مس پیرسخت شده حاوی ۲۰ درصد حجمی تقویت کننده ذره‌ای با شکل‌های استوانه، کره، استوانه‌ی ناقص و دو سر مخروط، به‌ترتیب کاهش می‌یابد [14]. از طرف دیگر، خوشه‌ای شدن ذرات در استحکام‌بخشی غیرمستقیم ماده‌ی مرکب مؤثر است. برای مثال، در ماده‌ی مرکب با زمینه‌ی A356 و ۱۵ درصد حجمی ذرات تقویت کننده‌ی کاربید سیلیسیم، چقرمگی با بیش‌تر شدن خوشه‌ای شدن، کاهش می‌یابد [15]. در مدل هان و رُزن‌فیلد، چقرمگی شکست رابطه‌ی مستقیمی با اندازه‌ی ذرات، مدول یانگ و استحکام تسلیم ماده‌ی مرکب و رابطه‌ی عکس با درصد حجمی ذرات دارد [16]. در مدل گرت و نات، چقرمگی شکست رابطه‌ی مستقیمی با توان کارسختی، مدول یانگ و استحکام تسلیم ماده‌ی مرکب دارد [16].

مدل‌های فوق‌الذکر [16-12]، مبتنی بر ریزساختار نیستند، یعنی در این مدل‌ها، اثر تعداد نسبی ذرات و استحکام فصل مشترک بر انتقال بار در نظر گرفته نمی‌شود. بنابراین در این تحقیق، استحکام فصل مشترک بین ذارت تقویت کننده و زمینه و سطح مؤثر ذرات بیرون کشید شده، متغیرهای تحقیق هستند. در صورت تعیین استحکام فصل مشترک تقویت کننده با زمینه در شرایط عملیّاتی مشخص و با کنترل تعداد نسبی ذرات، اندازه و مقدار تقویت کننده، استحکام و چقرمگی دلخواه را می‌توان طراحی کرد.

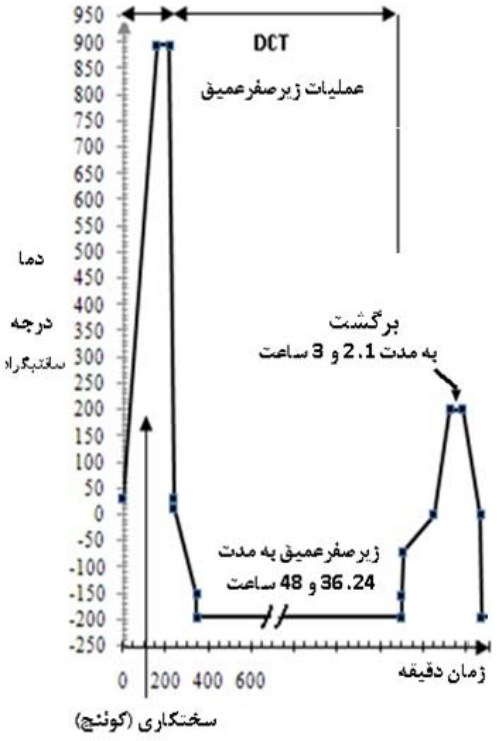
مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، از فولاد ابزار 1.2542 برای محاسبه‌ی استحکام فصل مشترک ذرات تقویت کننده‌ی $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی فولاد ابزار استفاده شد. فولاد ابزار 1.2542، عمدتاً برای ساخت تیغه‌ی برش ورق‌های ضخیم و به‌عنوان سنبه‌ی قالب برش به‌کار می‌رود. محدوده دمای کاری این فولاد، با دمای کاری فولادهای ابزار گرم‌کار و سردکار هم پوشانی دارد و بنابراین، جزو هر دو دسته محسوب می‌شود و این، اهمیّت کاربردی آن را مضاعف می‌کند. در حال حاضر، فولاد ابزار 1.2542 در ایران تولید می‌شود. به‌همین دلیل‌ها، ارائه‌ی مدلی برای طراحی چقرمگی و استحکام فولاد ابزار 1.2542 در شرایط بارگزاری ضربه‌ای، از نظر کاربردی اهمیّت پیدا می‌کند. ترکیب شیمیایی فولاد مورد مطالعه، در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد ابزار 1.2542

عنصر	(%)	عنصر	(%)	عنصر	(%)
C	0.4800	Ni	0.1280	S	0.0250
Si	0.9950	V	0.0148	Cr	1.1200
Mo	0.0281	P	0.0567	Fe	Rest
Mn	0.3360	W	1.5700		

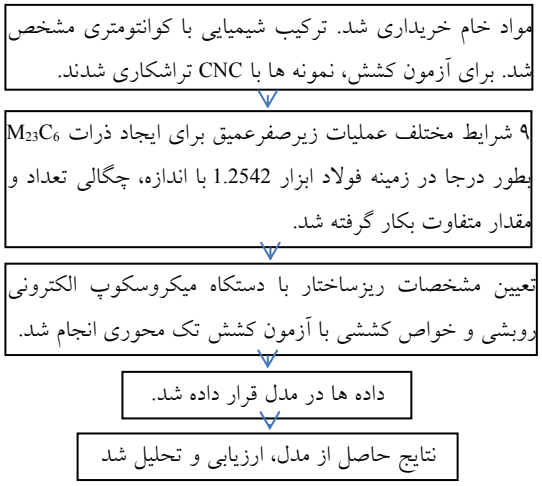
در این تحقیق، نمونه‌های آزمون به‌شکل خاصی کدگذاری شده‌اند. دو رقم اوّل، نمایانگر مدّت زمان نگه‌داری در دمای بسیار زیر صفر (ºC 196-) و رقم آخر نمایانگر مدّت زمان بازگشت در دمای ºC 200 است. به‌عنوان مثال، نمونه‌ی با کد ۳۶۱، یعنی ۳۶ ساعت در دمای بسیار زیر صفر (ºC 196-) نگه‌داری شده و ۱ ساعت در دمای ºC 200 بازگشت یافته است. مشخصّات چرخه‌ی عملیّات حرارتی، در شکل (۱) آورده شده است.



شکل ۱ مشخصّات چرخه‌ی عملیّات حرارتی

برای محاسبه‌ی استحکام فصل مشترک، ۹ دسته نمونه که هر دسته شامل ۳ نمونه بود، استفاده شد تا برای نتیجه‌گیری و بحث مطلوب، داده های کافی در دسترس باشد. برای تعیین مشخصّات ساختاری، از نمونه‌های استوانه‌ای شکل به‌قطر ۱۲ و طول ۱۵ میلی‌متر استفاده شد. برای تهیّه‌ی تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM)، از دستگاه TESCAN MIRA II به‌همراه دستگاه طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد. برای تحلیل فازی تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی، از نرم‌افزار متالوگرافی OLYSIA m3 که برای 2048×1536 پیکسل کالیبره شده بود، استفاده شد. برای هر محاسبه‌ی فازی، حداقل از ۵ تصویر میکروسکُپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی 10^4 برابر از یک منطقه استفاده شد و میانگین داده ها گزارش شدند.

نمونه‌های آزمون کشش، مطابق با استاندارد BS EN 10002-1 [17]، به‌قطر (d) ۵ میلی‌متر، طول سنجه‌ی (L) ۲۵ میلی‌متر و طول کل (L_t) ۱۵ سانتی‌متر تهیّه شدند. آزمون کشش، با نرخ کرنش ۰/۰۰۱٦٦ بر ثانیه انجام شد. قبل از انجام عملیّات بسیار زیرصفر، نمونه‌های آزمون تراش‌کاری شدند. مراحل انجام کار، در شکل (۲) آورده شده است.

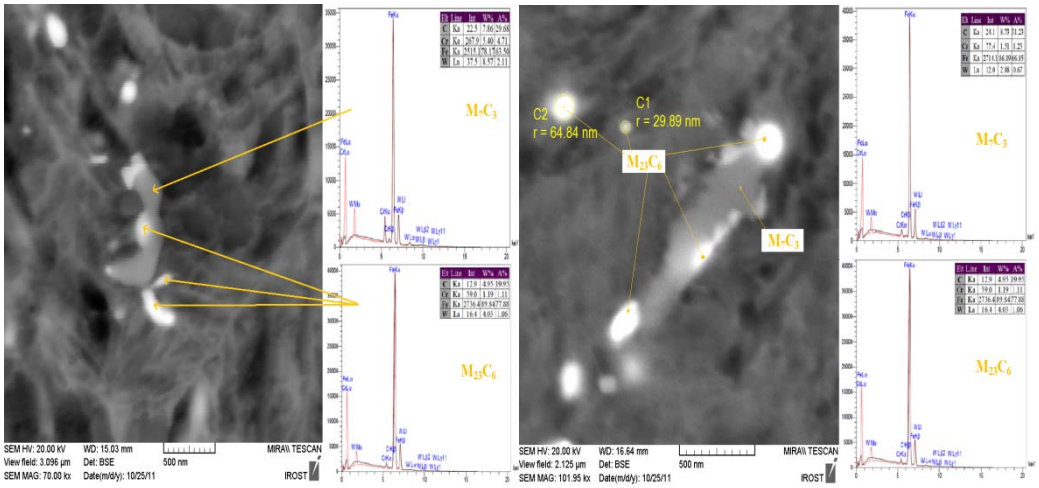


شکل ۲ مراحل انجام کار برای محاسبه‌ی استحکام فصل مشترک ذرات $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی فولاد ابزار 1.2542 و تعیین سهم سازوکار بیرون کشیدن ذرات $M_{23}C_6$ در افزایش چقرمگی و استحکام

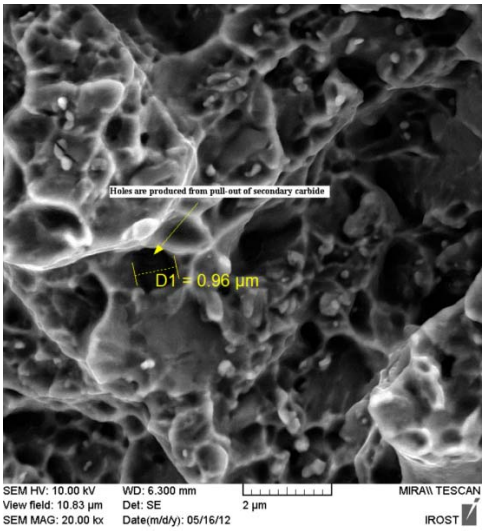
نتایج و بحث

در شکل (۳)، تصویری از نوع، اندازه و شکل کاربید به‌همراه نتیجه‌ی آزمون تفکیک انرژی فازها نشان داده شده است. در تصویر سطح شکست نمونه‌های آزمون کشش در شکل (٤)، وجود حفره‌هایی با اندازه‌ی کم‌تر از یک میکرون، دلیلی بر بیرون کشیده شدن ذرات کاربید به‌همین میزان است.

نتایج بررسی‌های ریزساختاری و آزمون کشش، به‌ترتیب در جدول‌های (۲) و (۳) آورده شده‌اند.



شکل ۳ نوع، شکل و اندازه‌ی کاربید (تصویرها حاصل از الکترون برگشتی هستند).



شکل ٤ تصویر سطح شکست نمونه‌ی آزمون کشش پس از قرارگیری شستشوی مافوق صوت (تصویرها حاصل از الکترون ثانویه هستند).

جدول ۲ مقدار، اندازه‌ی متوسط و تعداد نسبی ذرات M_7C_3 و $M_{23}C_6$ برای فولاد ابزار مورد مطالعه

کد نمونه	مقدار M_7C_3	مقدار $M_{23}C_6$	طول میانگین M_7C_3	قطر میانگین $M_{23}C_6$	تعداد نسبی M_7C_3	تعداد نسبی $M_{23}C_6$
241	0.42 V%	2.18 V%	0.5 (0.3to1) µm	0.22 (0.065to0.5) µm	62000 mm^{-2}	660000 mm^{-2}
242	0.47 V%	2.42 V%	0.55 (0.3to1) µm	0.23 (0.065to0.5) µm	65000 mm^{-2}	630000 mm^{-2}
243	0.37 V%	3.73 V%	0.7 (0.6to0.9) µm	0.28 (0.065to0.7) µm	60000 mm^{-2}	600000 mm^{-2}
361	0.57 V%	4.69 V%	0.65 (0.5to0.8) µm	0.30 (0.065to1) µm	64000 mm^{-2}	894000 mm^{-2}
362	0.60 V%	6.92 V%	0.7 (0.4to1.7) µm	0.35 (0.065to0.7) µm	63000 mm^{-2}	750000 mm^{-2}
363	0.34 V%	8.91 V%	0.7 (0.4to1.5) µm	0.40 (0.065to0.6) µm	62000 mm^{-2}	726000 mm^{-2}
481	0.35 V%	10.04 V%	0.7 (0.3to1.4) µm	0.24 (0.065to0.7) µm	65000 mm^{-2}	707000 mm^{-2}
482	0.25 V%	12.66 V%	0.7 (0.4to1.4) µm	0.5 (0.065to1) µm	62000 mm^{-2}	650000 mm^{-2}
483	0.24 V%	12.87 V%	0.7 (0.4to2) µm	0.52 (0.065to1) µm	65000 mm^{-2}	620000 mm^{-2}

جدول ۳ نتایج آزمون کشش در دمای اتاق برای فولاد ابزار مورد مطالعه

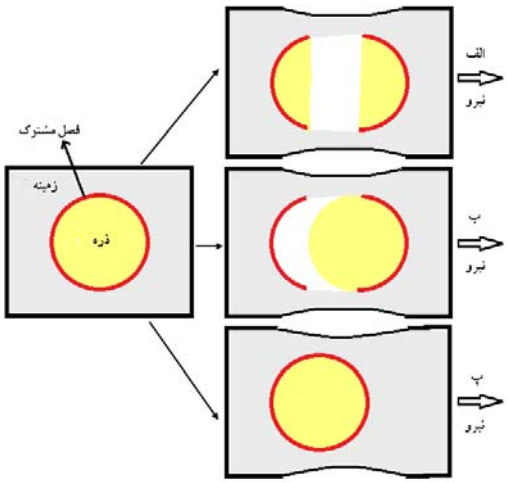
کد نمونه	استحکام تسلیم	σ^{M}_{UTS}	ΔL^{co}	چقرمگی $(MJ/m^3) = 2/3\times\sigma^{M}_{UTS}\times\Delta L^{co}/L_0\times100$ [18]
241	2007±15MPa	2279±21MPa	2.4±0.37mm	72.2
242	2019±23MPa	2265±31MPa	1±0.5mm	30.2
243	1869±49MPa	2137±53MPa	3±0.75mm	85.5
361	1990±50MPa	2268±65MPa	3.5±0.75mm	105.9
362	1945±50MPa	2201±65MPa	2.5±0.75mm	73.4
363	2003±50MPa	2245±65MPa	2.5±0.75mm	74.8
481	1972±44MPa	2244±64MPa	3.1±0.15mm	92.8
482	1943±50MPa	2206±65MPa	3.8±0.75mm	110.3
483	1996±18MPa	2249±28MPa	3.1±0.4mm	93.0

جدول ٤ معرفی علامت‌های اختصاری در تئوری به‌کار رفته در این تحقیق

متغیر	علامت متغیر	متغیر	علامت متغیر	متغیر	علامت متغیر
کرنش شکست	e_f	سطح مؤثر زمینه	A^{M}_{ef}	ستحکام کششی ماده‌ی مرکب	σ^{co}_{UTS}
استحکام فصل مشترک	σ^{p}_{po}	تعداد نسبی ذره PD	Population density	سطح ماده‌ی مرکب	A^{CO}
سطح مؤثر فصل مشترک	A^{p}_{po}	شعاع ذره	R	استحکام کششی ذره	σ^{p}_{UTS}
طول الیاف	L	چقرمگی	U_T or toughness	سطح مؤثر ذره	A^{p}_{ef}
		ازدیاد طول ماده‌ی مرکب	ΔL^{CO}	استحکام کششی زمینه	σ^{M}_{UTS}

تئوری مدل

در جدول (٤)، علامت‌های اختصاری به‌کار رفته در مدل معرفی شده‌اند. برای ارائه‌ی یک مدل برای استحکام و چقرمگی ماده‌ی مرکب با ذرات تقویت کننده که در آن، سازوکار بیرون کشیدن ذرات حاکم است (شکل (۵-الف))، اگر ذرات بشکنند، بیش‌ترین سطح مؤثر برابر با سطحی از ذره است که از قطر می‌گذرد. این سطح برای ذره‌ی کروی، با مساحت دایره برابر است. مطابق با شکل (۵- ب)، اگر ذرات از درون زمینه بیرون کشیده شوند (بدون شکست)، سطح مؤثر ذره با محیط آن برابر است. این سطح برای ذره‌ی کروی، با سطح یک کره برابر است. این به‌معنی آن است که وقتی سازوکار بیرون کشیدن ذرات حاکم است، سطح مؤثر ذرات برای استحکام‌بخشی افزایش می‌یابد، زیرا برای هر ذره‌ی کروی، مساحت دایره (πr^2) از سطح کره ($4\pi r^2$) کوچک‌تر است (r شعاع ذره است). به‌این ترتیب، سه حالت ممکن است برای استحکام‌های زمینه، تقویت کننده و فصل مشترک آن‌ها رخ دهد.



شکل ۵ نمایش سطح مؤثر برای استحکام‌بخشی؛ الف) ذره می‌شکند، ب) ذره بیرون کشیده می‌شود و پ) ذره میخ‌کوب می‌شود.

استحکام ذره از استحکام زمینه و فصل مشترک کم‌تر باشد (حالت الف). تنش در همه‌ی اجزای

ماده‌ی مرکب توزیع می‌شود. از آنجا کـه ذره اسـتحکام کم‌تری دارد، ابتدا می‌شـکند. وقتـی کـه ذره شکسـت، فصل مشترک در استحکام‌بخشی ماده‌ی مرکـب نقشـی نخواهد داشت. پس از آن، زمینه مقاومت خواهـد کـرد تا مـاده‌ی مرکـب بشـکند. بنـابراین، اسـتحکام مـاده‌ی مرکب از معادله‌های (۱) تا (۳) به‌دست می‌آید:

$$\sigma^{co}_{UTS} \times A^{co} = (\sigma^{p}_{UTS} \times A^{p}_{ef}) + (\sigma^{M}_{UTS} \times A^{M}_{ef}) \quad (۱)$$

$$A^{p}_{ef} = PD \times \pi r^2 \quad (۲)$$

$$A^{co} = A^{p}_{ef} + A^{M}_{ef} \rightarrow A^{M}_{ef} = A^{co} - PD \times \pi r^2 \quad (۳)$$

با جای‌گذاری معادله‌های (۲) و (۳) در معادلـه‌ی (۱)، معادله‌ی (٤) به‌دست می‌آید:

$$\sigma^{co}_{UTS} \times A^{co} = (\sigma^{p}_{UTS} \times PD \times \pi r^2) + (\sigma^{M}_{UTS} \times (A^{co} - PD \times \pi r^2)) \quad (٤)$$

چقرمگی، انرژی مصرف شده در واحد حجم ماده حین شکست کششی است. از آنجا که ذرات سـخت و شکننده‌اند، می‌توان از چقرمگی آن‌ها صرف‌نظـر کـرد. فصل مشترک هم نقشی در چقرمگـی نـدارد. بنـابراین، چقرمگـی کـل مـاده‌ی مرکـب در شـرایط "الـف"، از معادله‌ی (۵) به‌دست می‌آید. اگر ΔL^{CO} برحسب متر و نیـرو ($F^{M} = \sigma^{M}_{UTS} \times A^{M}_{ef}$) برحسـب نیـوتن باشـد، چقرمگی بر حسب ژول بر متر مکعب خواهد بود.

$$U_T \equiv \sigma^{M}_{UTS} \times A^{M}_{ef} \times \Delta L^{co} = \sigma^{M}_{UTS} \times (A^{co} - PD \times \pi r^2) \times \Delta L^{co} \quad (۵)$$

در ایـن‌حالـت، مطـابق بـا معادلـه‌ی (٦) [18]، چقرمگی دقیق‌تر قابل محاسبه اسـت. در واحـد حجـم ماده‌ی مرکـب، حجـم زمینـه بـا افـزایش حجـم ذرات کاهش می‌یابد و چون در معادله‌ی (٦) ، تنها چقرمگـی زمینه در چقرمگی ماده‌ی مرکب مؤثر اسـت، چقرمگـی ماده‌ی مرکب نیز کـاهش مـی‌یابـد. بنـابراین، نتیجـه‌ای مشابه با معادله (۵) به‌دست خواهد آمد.

$$U_T(MJ/m^3) \approx 2/3 \times \sigma^{M}_{UTS} \times e_f^{co\ or\ M} \quad (۶)$$

استحکام فصل مشترک از استحکام زمینه و ذره کم‌تـر باشـد (حالـت ب). فصـل مشـترک اسـتحکام کم‌تری دارد. بنابراین، تا زمانی‌که ذرات از زمینه بیـرون کشیده شوند، زمینه به‌همـراه سـازوکار بیـرون کشـیدن ذرات، در استحکام‌بخشی نقش دارند. بـه‌ایـن ترتیـب، استحکام ماده‌ی مرکـب از معادلـه‌هـای (۳)، (۷) و (۸) به‌دست می‌آید. وقتی‌که ذرات از زمینـه بیـرون کشـیده می‌شوند، تنها زمینه مقاومـت خواهـد کـرد تـا ایـن‌کـه ماده‌ی مرکب بشکند.

$$\sigma^{co}_{UTS} \times A^{co} = (\sigma^{p}_{PO} \times A^{p}_{PO}) + (\sigma^{M}_{UTS} \times A^{M}_{ef}) \quad (۷)$$

$$A^{p}_{PO} = PD \times 4\pi r^2 \quad (۸)$$

با جای‌گذاری معادله‌های (۳) و (۸) در معادلـه‌ی (۷)، معادله‌ی ساده شده‌ی (۹) به‌دست می‌آید:

$$\sigma^{co}_{UTS} \times A^{co} = (\sigma^{p}_{PO} \times PD \times 4\pi r^2) + (\sigma^{M}_{UTS} \times (A^{co} - PD \times \pi r^2)) \quad (۹)$$

مطابق بـا معادلـه‌ی (۱۰)، چقرمگـی را مـی‌تـوان معادل با حاصل‌ضرب نیروی لازم برای تغییر شـکل در طول پیموده شده در نظر گرفت. اگر نیـرو بـر حسـب نیوتن ($Force = \sigma \times A$) و فاصـله‌ی پیمـوده شـده بـر حسب متر باشد، واحد چقرمگی ژول بـر متـر مکعـب می‌شود. باید توجه داشت کـه فاصـله‌ی پیمـوده شـده ($2\pi r$) با اندازی ذرات متناسب است. مطابق بـا جـدول (۲)، انـدازه‌ی ذرات بسـیار کوچـک (در محـدوده‌ی ۰/۰٦۵ تا ۱ میکرون) و کم‌تر از ΔL^{CO} است.

$$U_T \equiv (\sigma^{p}_{po} \times A^{p}_{po} \times 2\pi r) + (\sigma^{M}_{UTS} \times A^{M}_{ef} \times \Delta L^{co}) \quad (۱۰)$$

با جای‌گذاری معادله‌های (۳) و (۸) در معادلـه‌ی (۱۰)، معادلـه‌ی سـاده شـده‌ی (۱۱) بـرای محاسـبه‌ی چقرمگی به‌دست می‌آید:

$$U_T \equiv (\sigma^{p}_{po} \times PD \times 8\pi^2 r^3) + (\sigma^{M}_{UTS} \times (A^{co} - PD \times \pi r^2) \times \Delta L^{co}) \quad (۱۱)$$

استحکام زمینه از استحکام ذره و فصل مشترک کم‌تر باشد (حالت پ). زمینه استحکام کم‌تری دارد و در نتیجه، زمینه تغییر شکل می‌دهد. تا زمانی که تنش اعمالی به استحکام ذره یا فصل مشترک نرسد، زمینه به‌همراه ذرات غیرمتحرک (میخ‌کوب شده در زمینه) تغییر شکل می‌دهد. بنابراین، سطح مؤثر همان سطح زمینه است. به‌این ترتیب، استحکام ماده‌ی مرکب از معادله‌ی (۱۲) به‌دست می‌آید:

$$\sigma^{co}_{UTS} \times A^{co} = \sigma^{M}_{UTS} \times A^{M}_{ef} \qquad (۱۲)$$

با جای‌گذاری معادله‌ی (۳) در معادله‌ی (۱۲)، معادله‌ی ساده شده‌ی (۱۳) به‌دست می‌آید:

$$\sigma^{co}_{UTS} \times A^{co} = \sigma^{M}_{UTS} \times (A^{co} - PD \times \pi r^2) \qquad (۱۳)$$

به‌این ترتیب و با توجه به مطالب در نظر گرفته شده در این حالت، چقرمگی از معادله‌ی (١٤) به‌دست می‌آید:

$$U_T \equiv \sigma^{M}_{UTS} \times A^{M}_{ef} \times \Delta L^{co} \qquad (١٤)$$

با ترکیب معادله‌های (۳)، (۱۳) و (١٤)، معادله‌ی ساده شده‌ی (۱۵) برای محاسبه چقرمگی به دست می‌آید:

$$U_T \equiv \sigma^{M}_{UTS} \times (A^{co} - PD \times \pi r^2) \times \Delta L^{co} = \sigma^{CO}_{UTS} \times A^{co} \times \Delta L^{co} \qquad (۱۵)$$

با استفاده از داده‌های موجود در جدول (۳) و مقایسه‌ی معادله‌های (۵) و (۱۵) با معادله‌ی (٦)، ضریب تساوی برای معادله‌های (۵) و (۱۵)، برابر با ۱۳/۳۳۳۳ محاسبه می‌شود.

تحلیل تئوری. در حالت "الف"، چون استحکام ذره از زمینه کم‌تر است، مطابق با معادله‌ی (٤)، با افزایش تعداد نسبی ذرات، استحکام کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، مطابق با معادله‌ی (۵)، با افزایش تعداد نسبی ذرات، سطح مؤثر زمینه کاهش می‌یابد و در نتیجه، چقرمگی ماده‌ی مرکب کاهش می‌یابد. در حالت "پ" نیز مطابق با معادله‌ی (۱۳)، با افزایش تعداد نسبی ذرات، استحکام کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، مطابق با معادله‌ی (۱۵)، با افزایش تعداد نسبی ذرات، سطح مؤثر زمینه کاهش می‌یابد و در نتیجه، چقرمگی ماده‌ی مرکب کاهش می‌یابد. بنابراین، حالت‌های "الف" و "پ" به‌طور هم‌زمان منجر به کاهش استحکام و چقرمگی می‌شوند. بنابراین، این حالت‌ها برای کاربردهای مهندسی مناسب نیستند.

در شرایط یکسان، چقرمگی مواد مرکب در حالت "ب" از چقرمگی مواد مرکب در حالت‌های "الف" و "پ" به‌اندازه‌ی جمله‌ی اوّل معادله‌ی (۱۰) (یعنی $\sigma^{P}_{PO} \times A^{P}_{PO} \times 2\pi r$) بیش‌تر است. این اختلاف، با افزایش سطح مؤثر ذرات بیرون کشیده شده (یا سطح مؤثر فصل مشترک (A^{P}_{PO}) و افزایش استحکام فصل مشترک (σ^{P}_{PO}) ، افزایش می‌یابد. به‌همین دلیل، ضریب تساوی برای معادله‌ی (۱۱) از ضریب تساوی برای معادله‌های (۵) و (۱۵) بزرگ‌تر است.

با استفاده از داده‌های ارائه شده در جدول‌های (۲) و (۳) و مقایسه‌ی معادله‌های (۱۱) و (٦)، ضریب تساوی برای معادله‌ی (۱۱) با تقریب خوبی (خطای ۰/۰۰۰۲۵ درصد) برابر با ١٤/٧ محاسبه می‌شود. جمله‌ی اوّل در معادله‌ی (۱۱) ($\sigma^{P}_{po} \times PD \times 8\pi^2 r^3$) ، سهم سازوکار بیرون کشیدن ذرات تقویت کننده در افزایش چقرمگی است و جمله‌ی اوّل در معادله‌ی (۹) ($\sigma^{P}_{PO} \times PD \times 4\pi r^2$)، سهم سازوکار بیرون کشیدن ذرات تقویت کننده در افزایش استحکام است.

ذرات M_7C_3 خرد می‌شوند، امّا ذرات $M_{23}C_6$ بیرون کشیده می‌شوند [4]. بنابراین، از اثر ذرات M_7C_3 در محاسبهی چقرمگی و استحکام بر اساس سازوکار بیرون کشیدن، صرف‌نظر می‌شود. افزون بر این، کسر حجمی ذرات $M_{23}C_6$ بسیار بیش‌تر از ذرات M_7C_3 است. به‌عبارت دیگر، حالت‌های "الف" و "پ" رخ نمی‌دهند. در حالت "ب"، چهار عامل در افزایش استحکام و چقرمگی ماده‌ی مرکب مورد مطالعه نقش دارند. این چهار عامل عبارتند از استحکام زمینه، استحکام فصل مشترک، سطح زمینه و سطح فصل مشترک.

میزان سطح بیرون کشیده شده که در استحکام‌بخشی نقش دارد، برای ذرات $M_{23}C_6$ با

استفاده از معادله‌ی (۸)، به‌ازای یک متر مربع از سطح ماده‌ی مرکب ($A^{CO}=1m^2$) محاسبه و نتیجه، در جدول (۵) آورده شده است. سطح مؤثر زمینه، از تفاضل سطح ماده‌ی مرکب (۱ متر مربع) و سطح کل ذرات (معادله‌ی (۳)) به‌دست آمد و نتیجه، در جدول (۵) آمده است. به‌این ترتیب، دو عامل از چهار عامل فوق‌اذکر تعیین شدند. با استفاده از داده‌های موجود در جدول‌های (۲) و (۳) برای حالت "ب"، معادله‌های (۹) و (۱۱) در یک دستگاه دو معادله و دو مجهول حل شدند و دو عامل دیگر، یعنی استحکام زمینه (σ^{M}_{UTS}) و استحکام فصل مشترک (σ^{p}_{PO})، مطابق با معادله‌های (۱۶) و (۱۷) تعیین شدند. مقادیر آن‌ها، در جدول (۵) آورده شده است.

$$\sigma^{p}_{PO}=[\sigma^{CO}_{UTS}-\sigma^{M}_{UTS}\times(1-PD\times\pi r^2)]/[PD\times4\pi r^2] \quad (۱۶)$$

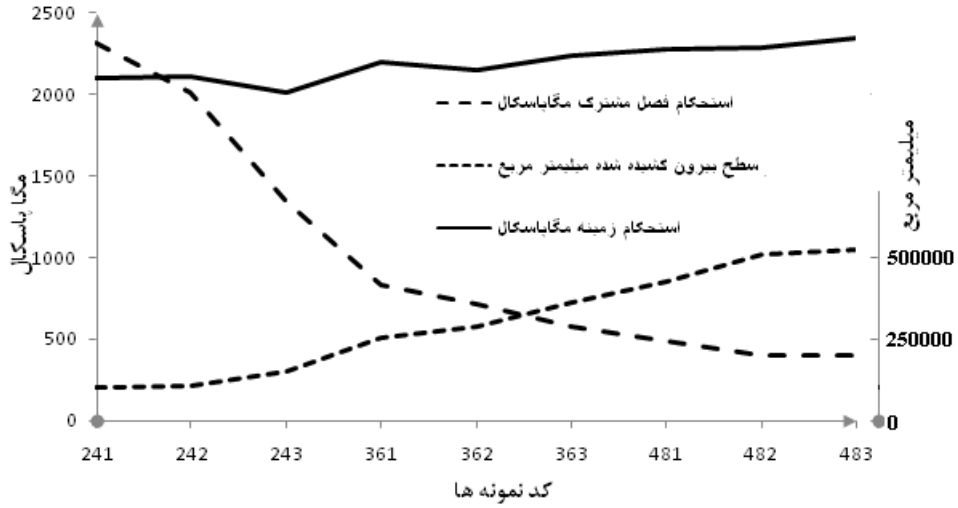
$$\sigma^{M}_{UTS} = [\ (U_T/14.7) - (2\pi r \times \sigma^{CO}_{UTS})\ ] / [\ (\Delta L^{CO} - 2\pi r) \times (1 - PD \times \pi r^2)\ ] \quad (۱۷)$$

سهم عددی سازوکار بیرون کشیدن ذرات $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی فولاد ابزار 1.2542 در افزایش چقرمگی (جمله‌ی اوّل در معادله‌ی (۱۱))، محاسبه شد و نتیجه که مقداری ناچیز است، در جدول (۵) آمده است.

ذرات تقویت کننده، سطح مؤثر کوچکی ($PD\times4\pi r^2\times2\pi r$) برای چقرمگی دارند، حال آن‌که الیاف تقویت کننده سطح مؤثر بسیار بزرگ‌تری ($PD\times2\pi r\times L/2\times L/2$) برای چقرمگی دارند. به‌طور مثال، در شرایط مشابه، اگر طول الیاف حداقل ۳۰۰ برابر شعاع آن‌ها باشد ($L=300r$)، سطح مؤثر برای چقرمگی، حداقل ۱۸۰۰ ($\approx300^2/16\pi$) برابر خواهد شد. امّا، سهم سازوکار بیرون کشیده شدن ذرات $M_{23}C_6$ در زمینه‌ی فولاد ابزار 1.2542 در افزایش استحکام (جمله‌ی اوّل در معادله‌ی (۹))، مطابق با داده‌های جدول (۵)، قابل‌توجه و برابر با ۹/۳ درصد می‌باشد.

جدول ۵ سطح بیرون کشیده شده، سطح زمینه، استحکام زمینه، استحکام فصل مشترک و سهم سازو کار بیرون کشیدن ذرات در افزایش استحکام و چقرمگی

کد نمونه	سطح مؤثر فصل مشترک (A^{p}_{PO} mm^2)	سطح موثر زمینه (A^{M}_{ef} mm^2)	استحکام زمینه	استحکام فصل مشترک	سهم افزایش چقرمگی ناشی از بیرون کشیده شدن ذرات، یعنی جمله‌ی اوّل در معادله‌ی (۱۱) ($\sigma^{p}_{po}\times PD\times8\pi^2r^3$)	سهم افزایش استحکام ناشی از بیرون کشیده شدن ذرات، یعنی جمله‌ی اوّل در معادله‌ی (۹) ($\sigma^{p}_{PO}\times PD\times4\pi r^2$)
241	100304	974924	2099	2317	----------	----------
242	104647	973838	2109	2012	2238J (0.007%)	211MPa (9.3%)
243	147706	963074	2012	1344	2570J (0.003%)	199MPa (9.3%)
361	252644	936839	2195	834	2922J (0.003%)	211MPa (9.3%)
362	288488	927878	2151	709	3309J (0.005%)	205MPa (9.3%)
363	364742	908814	2240	572	3857J (0.005%)	209MPa (9.3%)
481	429788	892553	2280	485	4241J (0.005%)	209MPa (9.3%)
482	510250	872438	2293	402	4738J (0.004%)	205MPa (9.3%)
483	526415	868396	2349	397	5024J (0.005%)	209MPa (9.3%)



شکل ٦ مقایسه‌ی سطح بیرون کشیده شده، استحکام زمینه و استحکام فصل مشترک برای ۹ نمونه‌ی مختلف.

در شکل (٦)، در همه‌ی نمونه‌ها به‌جز نمونه‌ی ۲٤۱، استحکام فصل مشترک از استحکام زمینه کم‌تر است. این وضعیّت، شرایط را برای بیرون کشیدن ذرات فراهم می‌کند. و این، با فرض اولیّه که در حالت "ب" حاکم است، مطابقت دارد. از طرف دیگر، با افزایش زمان عملیّات بسیار زیرصفر یا زمان بازگشت، استحکام فصل مشترک رو به کاهش می‌رود، زیرا، با افزایش زمان عملیّات بسیار زیرصفر یا بازگشت، مطابق با داده‌های جدول (۳)، اندازه‌ی ذرات $M_{23}C_6$ بزرگ می‌شود و با بزرگ شدن ذره، از پیوستگی فصل مشترک کاسته می‌شود و در نهایت، با کاهش پیوستگی، استحکام فصل مشترک کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، مدلی برای طراحی چقرمگی و استحکام مواد مرکب بر اساس سازوکار بیرون کشیدن ذرات تقویت کننده ارائه شد. این مدل، برای ۹ دسته نمونه از فولاد ابزار 1.2542 با ذرات تقویت کننده‌ی $M_{23}C_6$ که در عملیّات بسیار زیرصفر به‌طور درجا رسوب کرده‌اند، به‌کار رفت. با در نظر گرفتن قطر میانگین ذرات کروی، نتیجه این شد که در اغلب نمونه‌ها (به‌جز نمونه‌ی ۲٤۱)، استحکام فصل مشترک (از ۲۰۱۲ تا ۳۹۷ مگاپاسکال) کم‌تر از استحکام زمینه (از ۲۰۱۲ تا ۲۳٤۹ مگاپاسکال) و تقویت کننده است. بنابراین، شرایط برای فعّال شدن سازوکار بیرون کشیدن تقویت کننده فراهم بود. افزون بر این، برای فولاد ابزار 1.2542 مورد مطالعه، سهم سازوکار بیرون کشیده شدن ذرات $M_{23}C_6$ در افزایش چقرمگی ناچیز بود (از ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۷ درصد)، امّا سهم آن در افزایش استحکام، قابل‌توجه (۹/۳ درصد) بود.

مراجع

1. Cory, A., Smith, "Discontinuous reinforcement for MMC", Scott, D., Henry and Charles, Moosbrugger, editors, ASM handbook Vol. 21, Ohio, pp. 131, (2000).
2. Mohan, Lal D., Renganarayanan, S., Kalanidhi, S., "Cryogenic treatment to augment wear resistance

of tool and die steels", *Cryogenics*, Vol. 41, pp. 149-155, (2001).

3. Vahdat, S.E., Nategh, S., Mirdamadi, S., "Microstructure and Tensile Properties of 45WCrV7 tool steel after Deep Cryogenic Treatment", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 585, pp. 444-454, (2013).
4. Das, D., Ray, K.K., "Structure-property correlation of sub-zero treated AISI D2 steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 541, pp. 45-60, (2012).
5. Vahdat, S.E., "Effect of deep cryogenic processing on tensile toughness of 45WCrV7 steel", *International Journal of Steel Structures,* Vol. 14, Issue 3, pp. 571-578, (2014).
6. Zhirafar, S., Rezaeian, A., Pugh, M., "Effect of cryogenic treatment on the mechanical properties of 4340 steel", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 186, pp. 298-303, (2007).
7. Leskovsek, V., Kalin, M., Vizintin, J., "Influence of deep-cryogenic treatment on wear resistance of vacuum heat-treated HSS", *Vacuum*, Vol. 80, pp. 507-518, (2006).
8. Hong-xiao, C.H.I., Dang-shen, M.A., Qi-long, Y., Li-zhi, W.U., Zhan-pu, Z., Yong-wei, W., "Effect of cryogenic Treatment on Properties of Cr8-Type Cold Work Die Steel", *International Journal of Iron and Steel Research,* Vol. 17, pp. 43-46, (2010).
9. Koneshlou, M., Asl, K.M., Khomamizadeh, F., "Effect of cryogenic treatment on microstructure, mechanical and wear behaviors of AISI H13 hot work tool steel", *Cryogenics*, Vol. 51, pp. 55-61, (2011).
10. He, Y., Yang, K., Qu, W., Kong, F., Su, G., "Strengthening and toughening of a 2800-MPa grade maraging steel", *Material Letters*, Vol. 56, pp. 763-769, (2002).
11. Arsenault, R.J., Fishman, S., Taya, M., "Deformation and fracture behavior of metal-ceramic matrix composite materials", *Progress in Materials Science*, Vol. 38, pp. 1-157, (1994).
12. Chawla, N., Allison, J.E., "Fatigue of Particle Reinforced Materials", K.H.J.B., Robert, W.C., Merton, C.F., Bernard, I., Edward, J.K., Subhash, M., et al., editors, Oxford, pp. 2967-2671, (2001).
13. Nardone, V.C., Prewo, K.M., "On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites", *Scripta Metallurgica*, Vol 20, pp. 43-8, (1986).
14. Shen, Y.L., Fishencord, E., Chawla, N., "Correlating macrohardness and tensile behavior in discontinuously reinforced metal matrix composites", Scripta Materialia, Vol. 42, pp. 427-32, (2000).
15. Lioyd, D.J., "Intrinsic and extrinsic fracture mechanisms in inorganic composite systems", Lewandowski, J.J., Hunt, W.H., editors, Warrendale, pp. 39-47, (1995).
16. Bhaskar, S., Majumdar, S., "Engineering mechanics and analysis of Metal Matrix Composite", Scott, D., Henry, Charles, Moosbrugger, editors, ASM handbook Volume 21, Ohio, pp. 975, (2000).
17. BS EN 10002-1, Metallic Materials tensile testing, part 1: Method of test at ambient temperature,

British Standards Institution, (2000).

18. Dieter, G.E., "Mechanical Behavior under tensile and compressive loads", Kuhn, H., Medlin, D., editors, ASM Handbook, Vol. 8, Ohio, pp. 100-103, (2000).

بررسی سنتز احتراقی، ساختار و خواص مکانیکی ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3 در مجموعه‌ی $Al\text{-}V_2O_5$ تولید شده به‌روش درجا*

محمد آشناگر(۱) علیرضا مشرقی(۲) مهدی کلانتر(۳)

چکیده

در این پژوهش، تولید درجای ماده‌ی مرکب به‌روش سنتز احتراقی آلومینوترمیک در مجموعه‌ی $Al\text{-}V_2O_5$ مطالعه شد. برای این‌منظور، مخلوط پودرهای آلومینیم و V_2O_5 با نسبت مولی ۲۸ به ۳ تحت آسیاکاری و تراکم‌سازی بعدی قرار گرفتند. برای بررسی دماهای وقوع تحولات فازی، از آزمون حرارتی افتراقی استفاده شد و با توجه به دمای پیک مربوط به واکنش‌ها، نمونه‌های خام عملیّات حرارتی شدند. ثابت شد که واکنش احیای V_2O_5 توسط آلومینیم، فرایندی گام‌به‌گام است که V_2O_4 و V_2O_3 به‌عنوان فازهای میانی اصلی و $\gamma\text{-}Al_2O_3$ و $Al_{23}V_4$ به‌عنوان فازهای انتقالی، قبل از تشکیل فازهای Al_3V و $\alpha\text{-}Al_2O_3$ شکل می‌گیرند. بررسی‌های ریزساختاری و فازی نشان دادند که به‌دنبال تف‌جوشی تا دمای ۱۰۰۰ ℃، فاز Al_8V_5 در فصل مشترک بین Al_3V و $\alpha\text{-}Al_2O_3$ به‌دست می‌آید. افزون بر این، نتایج آزمون‌های سختی‌سنجی و فشار نشان دادند که سختی و استحکام نمونه‌ها با افزایش دمای گرمادهی، به‌دلیل تشکیل کسر حجمی بالاتری از ترکیبات بین‌فلزی و سرامیکی، افزایش می‌یابند، امّا کرنش فشاری به‌دنبال شکل‌گیری بیش‌تر فاز ترد Al_8V_5، کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی ماده‌ی مرکب درجا، ترکیبات بین‌فلزی، آلومینوترمیک، آزمون حرارتی افتراقی.

The Study of Reaction Mechanism, Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ Composite Produced In $Al\text{-}V_2O_5$ System

M.Ashnagar A.Mashreghi M.Kalantar

Abstract

In this research, fabrication of an in-situ composite via aluminothermic combustion synthesis in $Al–V_2O_5$ system has been investigated. For this purpose, the mixed powders of Al and V_2O_5 with molar ratio of 28 to 3 were ball milled and then compressed. Differential thermal analysis was used to evaluate the temperatures of phase transitions. Using the peak temperature of the reactions, the samples were subjected to heat treatment. It was shown that the reduction reaction of V_2O_5 by Al is a stepwise process and V_2O_4 and V_2O_3 as the main intermediate phases and $\gamma\text{-}Al_2O_3$ and $Al_{23}V_4$ as the transmission phases were formed before the formation of Al_3V and $\alpha\text{-}Al_2O_3$. Microstructural studies showed that after sintering at the temperatures up to 1000 ℃, Al_8V_5 phase is formed at the interface between the two phases of Al_3V and $\alpha\text{-}Al_2O_3$. Hardness and compression test results also showed that the hardness and strength of the samples increase with increasing heating temperature due to the formation of greater volume fraction of intermetallic compounds and ceramic phases, however, the compressive strain decreased because of the formation of a greater amount of the brittle phase Al_8V_5.

Key Word In-Situ Composite, Intermetallic compounds, Aluminothermic, Differential thermal analysis.

---

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۵/۱٤ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۰/۱۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

مقدمه

درصنایع پیشرفته، ضرورت تولید قطعاتی با استحکام و مقاومت سایشی بالا و در عین‌حال سبک و انعطاف‌پذیر، گرایش به تولید مواد پیشرفته به‌خصوص مواد مرکب را به‌شدت افزایش داده است. این موضوع به‌این دلیل است که معمولاً یک ماده به‌تنهایی نمی‌تواند همه‌ی ملزومات مهندسی را برآورده سازد [1]. مواد مرکب تولید شده به‌روش درجا، دسته‌ی جدیدی از مواد مرکب هستند که برای کاربردهای پیشرفته‌ی سازه‌ای و سایش بسیار مناسبند [2]. مواد مرکب درجا در مقایسه با مواد مرکب معمولی، مزیت‌های جذّابی دارند که عبارتند از:

۱- پایداری ترمودینامیکی تقویت کننده‌ها که منجر به افت کم‌ترخواص مکانیکی در دماهای بالا می‌شود.
۲- تمیز بودن فصل مشترک زمینه و تقویت کننده‌ها که سبب بهبود استحکام فصل مشترک می‌شود.
۳- ریزبودن و پراکندگی یکنواخت ذرات تقویت کننده که منجر به خواص مکانیکی برتر در این نوع ماده‌ی مرکب می‌شود.

افزون بر این، فرایند درجا یک روش مقرون به صرفه از جنبه‌های اقتصادی است. بنابراین، مزیت‌های قابل‌توجهی را برای تولید مواد مرکب ارائه می‌دهد [3]. مواد مرکب دارای زمینه‌ی ترکیبات بین‌فلزی تقویت شده با ذرات سرامیکی، در میان موادی با کاربردهای دمای بالا، پیشتاز هستند [4]. استحکام‌بخشی زمینه‌ی بین‌فلزی با ذرات سرامیکی، مقاومت به خزش در دمای بالا را بهبود می‌دهد و با ایجاد شکست کم‌تر ترد، چقرمگی در دمای محیط را افزایش می‌دهد [5]. بر این اساس، اخیراً تولید ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3 مورد توجه قرار گرفته است [6,7]. بر اساس مشاهدات ساختاری، آزمون‌های گرماسنجی و تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس توسط کارلسون و همکاران در سال ۱۹۵٤ بر روی مجموعه‌ی دوتایی Al-V، پنج فاز بین‌فلزی از جمله $Al_{21}V_2$، $Al_{45}V_7$، $Al_{23}V_4$، Al_3V و Al_8V_5 شناخته شده‌اند. در مطالعات دیگر، ریچر و اِیپسر پی برده‌اند که تنها دو فاز Al_3V و Al_8V_5 محدوده‌ی یکنواخت کوچکی را از خود نشان می‌دهند. این دو فاز، دارای نقطه‌ی ذوب بالا، چگالی پایین، مقاومت به اکسایش وخزش مناسب در دماهای بالا هستند و از پتانسیل بالایی برای کاربرد در صنایع مختلف از جمله هوافضا و صنایع خودرو، برخوردار هستند [8].

بررسی یانگ و همکارش بر روی احیای مکانوشیمیایی V_2O_5 توسط هر یک از عناصر Mg، Al و Ti در آسیای Spex 8000 مجهز به محفظه‌ی فولادی سخت شده و گلوله‌های فولادی به‌قطر ۹/۵ میلی‌متر و نسبت وزنی گلوله به پودر ۷:۱، نشان داده است که فرایند آسیاکاری مخلوط پودری Al و V_2O_5 بعد از ٤۰۰ ثانیه، منجر به وقوع واکنش احتراقی می‌شود. پس از واکنش احتراق، V_2O_5 به وانادیم فلزی احیاء می‌شود و γ-Al_2O_3 شکل می‌گیرد [9]. در این تحقیق، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پودرهای واکنش یافته ارائه نشده است و روشن نیست که آیا فازهایی مانند اکسیدهای وانادیم و ترکیبات بین‌فلزی Al_xV_y تشکیل شده‌اند یا خیر. در تحقیق دیگری که توسط یزدیان و همکاران بر روی سنتز مکانوشیمیایی نانوکامپوزیت Al_3V/α-Al_2O_3 صورت گرفته است، این نتیجه حاصل شده است که واکنش احتراقی بین مخلوط پودرهای Al و V_2O_5 پس از ۳۰ دقیقه آسیاکاری رخ می‌دهد و به تغییر ناگهانی دمای محفظه‌ی آسیاب منجر می‌شود. محصولات واکنش، شامل فازهای Al_3V و α-Al_2O_3 هستند. آنها از آسیای سیّاره‌ای با محفظه‌ی فولادی، گلوله‌های فولادی به‌قطر ۲۰ میلی‌متر، نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۱۰:۱ و سرعت دوران ۵۰۰ دور بر

دقیقه بهره برده‌اند [6].

در طول ۲۰ سال گذشته، روش‌های مختلف از نوع درجا هم‌چون سنتز احتراقی، سنتز خود پیش‌رونده‌ی دما بالا و فشردن گرم واکنشی برای تولید درجای مواد مرکب کاربرد بیش‌تری یافته‌اند. اخیراً، سنتز احتراقی آلومینوترمیک برای تولید مواد مرکب و آلیاژهای آلومینایید- آلومینا توسعه یافته است. مبنای این روش، وقوع واکنش‌های گرمازای مذاب- جامدی است که منجر به تولید درجای ذرات سرامیکی (کم‌تر از یک میکرون) در زمینه‌ی آلومینایید می‌شود [3,5]. محققین دیگر، از مجموعه‌های واکنشی مانند Al-TiO_2، Al-TiO_2-C، Al-ZrO_2، Al-ZrO_2-B و Al-ZrO_2-C، برای ساخت درجای مواد مرکب به‌کمک این روش، استفاده کرده‌اند [17-10].

در پژوهش حاضر، با توجه به مزیت‌هایی مانند فصل مشترک تمیز و عاری از آلاینده‌ها در مورد مواد مرکب درجا و چگالی پایین و مقاومت به خزش و سایش در دماهای بالا برای ترکیبات بین‌فلزی آلومینیم و وانادیم و فاز سرامیکی Al_2O_3، تولید درجای ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3 در مجموعه‌ی Al-V_2O_5، با استفاده از روش سنتز احتراقی آلومینوترمیک بررسی شده است. تغییرات ساختاری و استحاله‌های فازی در نمونه‌ها، با آزمون‌های پراش پرتوی ایکس و حرارتی افتراقی، بررسی‌های ساختاری با میکروسکُپ الکترونی روبشی و خواص مکانیکی نمونه‌ها، توسط آزمون سختی‌سنجی ویکرز و آزمون فشار، بررسی و اندازه گیری شدند.

مواد و روش‌های تحقیق

برای سنتز ماده‌ی مرکب Al_3V/Al_2O_3، از پودرهای آلومینیم (با خلوص ۹۹/۵ درصد و اندازه‌ی میانگین ذرات برابر با ٤٥ میکرومتر) و V_2O_5 (با خلوص ۹۹/۲ درصد و اندازه‌ی میانگین ذرات برابر با ۱۲۰ میکرومتر) به‌عنوان مواد خام استفاده شد. به‌منظور ایجاد یک مخلوط همگن و فعّال‌سازی شده، پودرهای آلومینیم و V_2O_5با نسبت مولی ۲۸:۳ (مطابق با معادله‌ی ۱) در آسیای گلوله‌ای سیّاره‌ای (مدل Pulverisette Fritsch 6) با محفظه و گلوله‌های فولادی، در محیط گاز آرگون و به‌مدّت زمان یک ساعت آسیا شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ٤:۱ و سرعت دوران ۲۵۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. عوامل مؤثر در فرایند آسیاکاری، با توجه به مطالعات صورت گرفته، به‌گونه‌ای انتخاب شدند که از انجام واکنش احتراق در محفظه‌ی آسیاکاری جلوگیری شود تا تأثیر دما در مراحل مختلف تشکیل این ماده‌ی مرکب بررسی شود. مخلوط پودر به‌دست آمده، با فشار ۵۰۰ مگاپاسکال متراکم شد تا نمونه‌های استوانه‌ای به‌قطر ۱۰ و ضخامت ۵ میلی‌متر ساخته شوند.

$$28Al + 3V_2O_5 = 6Al_3V + 5Al_2O_3 \qquad (1)$$

برای بررسی دماهای استحاله و پیش‌بینی دمای انجام واکنش‌ها، آزمون تحلیل حرارتی با استفاده از دستگاه (BAHR Thermoanalyse مدل STA 504) از دمای محیط تا دمای ۱۱۰۰ ˚C در محیط گاز آرگون و با نرخ گرمایش ۱۰ ˚C/min بر روی قطعه‌ی کوچکی از نمونه‌های خام به‌وزن ۱۰ میلی‌گرم، انجام شد. نمونه‌های خام پس از فشرده شدن سرد، در کوره‌ی لوله‌ای در محیط گاز آرگون با نرخ گرمایش ˚C/min ۱۰ تا دمایی در گستره‌ی دمایی ٦۵۰ ˚C تا ۱۰۰۰ ˚C حرارت داده شدند و به‌مدّت ۱۰ دقیقه در آن دما نگه‌داشته شدند.

تغییرات فازی در نمونه‌ها پس از گرمادهی در دماهای مختلف، با استفاده از دستگاه پراش پرتوی ایکس (دستگاه مدل Philips PW-3040) مجهز به تولید کننده‌ی پرتوی Cu-kα و با ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی ٤۰ کیلوولت بررسی شد. ریزساختار نمونه‌ها، با میکروسکُپ الکترونی روبشی (مدل

(VEGA\\TESCAN) مجهز به تحلیل‌گر تفکیک انرژی (EDS) بررسی شد.

آزمون سختی‌سنجی، با فرورونده‌ی ویکرز و نیروی اعمالی ۱۰ کیلوگرم انجام شد و میانگین ٦ اندازه‌گیری برای هر نمونه، توسط دستگاه سختی‌سنجی اینسترون تعیین شد.

آزمون فشار، توسط دستگاه آزمون فشار تک‌محوری (مدل SANTAM-STM-150) بر روی نمونه‌های استوانه‌ای کوتاه با نسبت تقریبی طول به‌قطر برابر با ۲ (مطابق با استاندارد ASTM E9-89a) و نرخ کرنش $1/85\times10^{-4}$ S^{-1} در دمای اتاق انجام شد. به‌منظور کاهش اصطکاک بین سطوح فک دستگاه و نمونه، از روان‌ساز گریس استفاده شد.

چگالی نمونه‌ها با استفاده از ترازوی مدل Sartorius cp3245 به‌روش غوطه‌وری در آب مطابق با قانون ارشمیدس، تعیین شد.

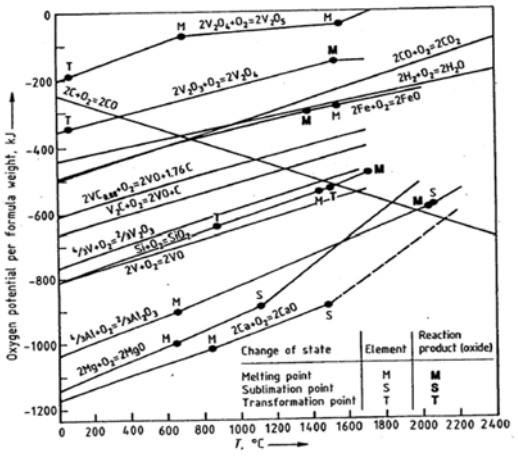
نتایج و بحث

بررسی سنتز احتراقی

همان‌طور که در شکل (۱) مربوط به نمودار پتانسیل اکسیژن برای اکسیدهای وانادیم بر حسب دما مشاهده می‌شود، آلومینیم فعّال‌تر از وانادیم است و از آنجا که اکسید آلومینیم پایداری بیش‌تری در مقایسه با پَنتا اکسید وانادیم دارد، واکنش بین آلومینیم و پَنتا اکسید وانادیم مطابق با معادله (۲)، قابل انجام است. در این‌جا، به‌جای تولید وانادیم، تولید ترکیب بین‌فلزی Al_3V هدف‌گذاری شده است. از این رو، واکنش سنتز ماده‌ی مرکب مطابق با واکنش (۱) و مشتمل بر دو واکنش عمده‌ی (۲) و (۳) است:

$10Al+3V_2O_5=6[V]+5Al_2O_3$ (واکنش آلومینوترمیک) (۲)

$3Al+[V]=Al_3V$ (واکنش سنتز) (۳)



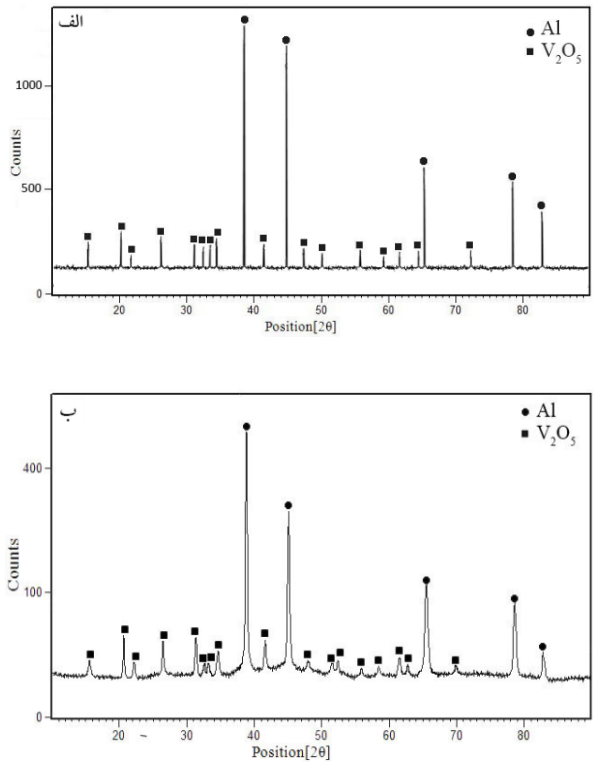
شکل ۱ نمودار پتانسیل اکسیژن در اکسیدهای وانادیم و عناصر دیگر بر حسب تغییرات دما

شکل (۲- الف)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به مخلوط پودری آلومینیم و V_2O_5 قبل از فرایند آسیاکاری و شکل (۲- ب)، الگوی پراش به‌دست آمده پس از متراکم‌سازی مخلوط پودری که به‌مدّت یک ساعت آسیاکاری شده است را نشان می‌دهد. در این شکل، پیک‌های آلومینیم و V_2O_5 شدّت کم‌تری نسبت به شکل (۲- الف) دارند و پیک‌های مربوط به ترکیبات دیگر در آن مشاهده نمی‌شود. این، بیان‌گر عدم وقوع واکنش شیمیایی در طول آسیاکاری بین اجزای پودری می‌باشد. این نتیجه، با نتایج گزارش شده [6,9]، مبنی بر وقوع واکنش سریع بین واکنش‌دهنده‌ها در مدّت زمانی کم‌تر تفاوت دارد. دلیل این تفاوت را می‌توان به نقش متغیرهای آسیاکاری از جمله نوع آسیا، سرعت دورانی، نسبت وزنی گلوله به پودر و درصد نسبی واکنش دهنده‌ها نسبت داد. علّت واکنش احتراقی زود هنگام در مجموعه‌ی $Al-V_2O_5$، میزان زیاد انرژی گیبس در مقایسه با برخی مجموعه‌های دیگر است. در جدول (۱)، به تعدادی از این مجموعه‌ها اشاره شده است.

در فرایند احتراقی که در پژوهش حاضر استفاده شده است، فرایند آسیاکاری برای همگن‌سازی و فعّال‌سازی مخلوط پودرهای واکنش‌دهنده انجام شده

است و هدف، افزایش سرعت و کاهش دمای مورد نیاز واکنش‌ها به‌واسطه‌ی تجمّع انرژی در شبکه‌ی بلـوری و کاهش اندازه‌ی ذرات و افزایش سطح تماس آن‌ها بوده اسـت. هـیچ واکنشـی تحـت شـرایط آسیـاکاری رخ نمی‌دهد و دلیل آن، میزان کم‌تر انـرژی انتقـال‌یافتـه بـه ذرات پودر ناشی از کوچـک‌تـر بـودن انـرژی جنبشـی گلوله‌ها قبل از برخورد است.

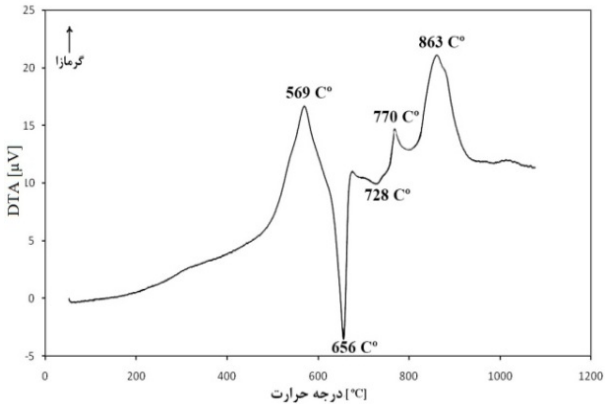
نمودار تحلیل حرارتی افتراقـی (DTA) بـه‌دسـت آمده از گرمادهی نمونـه‌ی خـام تـا دمـای ۱۱۰۰ °C در محیط گاز آرگون، در شکل (۳) نشان داده شده اسـت. در این نمودار، دو پیک گرماگیر و سه پیک گرمازا دیده می‌شود. با توجه به این نکتـه کـه در زمـان مـورد نظـر واکنش احتراقی رخ نداده است، می‌توان انتظـار داشـت که مخلوط پودری مورد نظر در حالت فعّال‌شـده قـرار داشـته اسـت. در ایـن نمـودار، دو پیـک گرمـاگیر در دماهـای ۶۵۶ °C و ۷۲۸ °C و سـه پیـک گرمـازا در دماهـای ۵۶۹ °C، ۷۷۰ °C و ۸۶۳ °C وجـود دارنـد. وجود سه پیک گرمازا، بیان‌گر وقوع واکنش‌های متعـدّد و تشـکیل فازهـا و ترکیبـات میـانی و انتقـالی حـین تحوّلات ساختاری در این ماده‌ی مرکب است. نخستین پیـک گرمـاگیر را بـا توجـه بـه مشخصّـات فیـزیکی مخـلوط مـورد بررسـی، مـی‌تـوان بـه ذوب آلـومینیم باقی‌مانده بعد از واکنش گرمازای اوّل نسبت داد. دوّمین پیک گرماگیر که در دمـای ۷۲۸ °C واقـع شـده اسـت، نسبتاً ضعیف و کوچک است. دو احتمال برای این پیک در نظـر گرفتـه مـی‌شـود: ۱- مربـوط بـه ذوب پَنتااکسیدوانادیم (V_2O_5) می‌باشد، زیرا دمای ذوب ایـن اکسید، حدود ۶۹۰ °C گزارش شده است و ۲- مربـوط به ذوب یک فاز جدیـد مـی‌باشـد کـه بعـد از واکـنش گرمازای اوّل تشکیل شده است. با توجه به بررسی‌هایی که در ادامه ذکر خواهند شد، پیک گرماگیـر دوّم مربوط به ذوب فاز جدید تشخیص داده شده است.



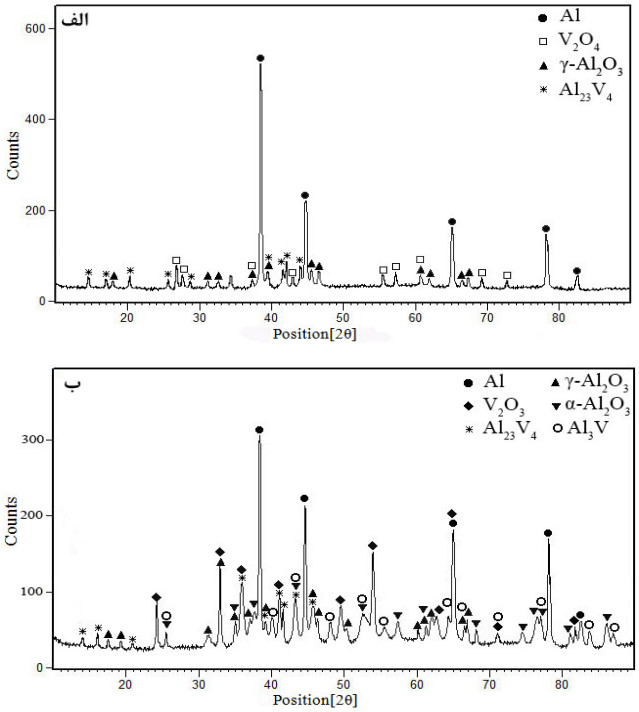
شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس؛ الف) مخلوط پودری $Al\text{-}V_2O_5$ قبل از آسیاکاری و ب) نمونه‌ی خام بعد از آسیاکاری

جدول۱ مقادیر ΔG^{o} مربوط به مجموعه‌های واکنشی مختلف در دمای ۲۹۸ ºK [19]

واکنش	ΔG°_{298} (kJ)
10 Al+3 V_2O_5=5 Al_2O_3+6 V	-3653.2
10 Al+3 Nb_2O_5=5 Al_2O_3+6 Nb	-2613.8
2 Al+3 NiO= Al_2O_3+3 Ni	-974.1
4 Al+3 TiO_2=2 Al_2O_3+3 Ti	-496.1
4 Al+3 ZrO_2=2 Al_2O_3+3 Zr	-453.2



شکل۳ نمودار تحلیل حرارتی نمونه‌ی خام



شکل ٤ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده دردمای ٦٥٠ ºC (الف) و ٨٠٠ ºC (ب)

شکل (٤- الف)، الگـوی پـراش پرتـوی ایکـس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شـده در دمـای ٦٥٠ °C را نشـان می‌دهد. بعد از گرمادهی در این دما، پیـک‌هـای آلومینیم باقی‌مانده قوی ولی نسـبت بـه نمونـه‌ی خـام، مقداری افت را نشان می‌دهند. افزون بر این، پیک‌هـای مربوط به فاز V_2O_5 دیگر وجود ندارند و این، بیان‌گـر مصرف شدن تمام فاز V_2O_5 در نتیجه‌ی وقوع واکـنش تا قبل از این دما است. همان‌طور که مشاهده می‌شـود، پیک‌های جدیـدی مربـوط بـه فـاز V_2O_4، γ-Al_2O_3 و $Al_{23}V_4$ در الگوی پراش مربوط به‌این دما نمایانند.

در نمودار فازی Al-V کـه در شـکل (٥) نمـایش داده شـده اسـت، فازهـای غنـی از آلـومینیم از جملـه $Al_{21}V_2$، $Al_{45}V_7$ و $Al_{23}V_4$ مشـاهده مـی‌شـوند. ایـن فازها، در زیر دمای ٧٣٦ °C و به‌ترتیب بـا حـدود ١٥، ٢٣ و ٢٥ درصد وزنی وانـادیم شـکل مـی‌گیرنـد و در دماهای بالاتر از ٧٣٦ °C، ناپایدارند [8]. از بین این سه فاز، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به فـاز $Al_{23}V_4$ تطابق خوبی با برخی از پیک‌هـای موجـود در الگـوی شکل (٤- الف) دارند. بنابراین، پیک گرمازای موجـود در نمودار تحلیل حرارتی در دمای ٥٦٩ °C را می‌تـوان ناشی از واکـنش حالـت جامـد بـین ذرات آلـومینیم و V_2O_5 دانست که منجر به تشکیل فازهـای موجـود در الگوی پراش در دمای ٦٥٠ °C شده‌اند.

دلیل این‌که بخشـی از V_2O_5 بـه‌صـورت کامـل و بخشی دیگر به‌صورت جزئی احیاء شـده اسـت (فـاز V_2O_4 و $Al_{23}V_4$ در کنار هم موجودند) را می‌تـوان بـه تنوّع اندازه‌ی ذرات این فاز پـس از فراینـد آسـیاکاری نسبت داد. ذراتی از V_2O_5 که بسیار ریز هستند، توسط آلومینیم به وانادیم عنصری احیاء می‌شوند و این ذرات تازه تشکیل شده، با آلومینیوم زمینه واکـنش داده و فـاز غنـی از آلـومینیم $Al_{23}V_4$ تشـکیل مـی‌شـود. هـر چـه اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر باشد، فصل مشترک بین ذرات بیش‌تر می‌شود و انرژی فعّـال‌سـازی لازم بـرای نفـوذ کاهش می‌یابد و در دماهای پایین‌تر هم می‌توان انجـام احیای کامل را انتظار داشت. در حقیقت، برای افـزایش ریزشدگی ساختار مـاده‌ی مرکـب، کـاهش ملایـم دمـا مورد نیاز است. در این‌جا هم ذرات بسیار ریـز از فـاز V_2O_5 با آلومینیم واکنش می‌دهند و به‌طور کامل احیـاء می‌شـوند و ایـن، منجـر بـه تشـکیل فازهـای γ-Al_2O_3 و $Al_{23}V_4$ می‌شود. در پژوهش دیگری که توسط ژانگ و همکاران [18]، در زمینه‌ی احیـای V_2O_5 بـا آلـومینیم انجام شده است، تشکیل فاز $Al_{23}V_4$ در حالت جامد و قبل از ذوب آلومینیم به اثبات رسیده است. اگر همـه‌ی انواع پودر مورد استفاده دارای اندازه‌های نزدیک به‌هـم و به‌اندازه‌ی کافی ریز باشند، می‌توان انتظار داشـت کـه واکنش در یک مرحله کامل شود.

با توجه به نتـایجی کـه از الگـوی پـراش پرتـوی ایکس مربوط بـه نمـونه‌ی گرمـادهی شـده در دمـای ٦٥٠ °C به‌دست آمده است و عدم وجود فاز V_2O_5 از دو احتمالی که در مورد پیک گرمـاگیر دوّم در نمـودار تحلیل حرارتی در نظر گرفته شده بود، به احتمال زیـاد می‌توان پیک مورد نظر را به ذوب فاز جدیـد ($Al_{23}V_4$) مربوط دانست. همان‌طور که در نمـودار تعـادلی Al-V نیز مشاهده می‌شود، نقطه‌ی ذوب این فـاز نزدیـک بـه همین دماست.

پس از انجام عملیّات حرارتی در دمـای ٨٠٠ °C، پیک‌های مربوط به فاز V_2O_3 در الگوی پـراش پرتـوی ایکس مربوط به‌این دما (شکل (٤- ب)) ظاهر شده‌اند. حین واکنشی که می‌توان آن را بـه پیـک گرمـازای دوّم نسبت داد، فلز آلومینیم اکسید چهار ظرفیّتی وانـادیم را به نوع سه ظرفیّتی آن احیاء کرده اسـت. ایـن واکـنش، کاهش شدّت نسبی پیک‌های فاز آلومینیم را نیز به‌دنبال دارد. وجود پیک‌های زیاد و نزدیک بـه‌هـم در الگـوی پراش مربوط به‌این دما، ناشی از تعدّد فازهای موجـود می‌باشد. همان‌طور که دیده می‌شود، به‌غیراز پیک‌هـای فاز آلومینیم و اکسید سه ظرفیّتـی وانـادیم، پیـک‌هـای

فازهای γ-Al_2O_3، α-Al_2O_3، Al_3V و $Al_{23}V_4$ نیز حضور دارند.

وجود فاز Al_3V در الگوی پراش فوق‌الذکر، به‌دلیل تحوّل پریتکتیکی است که در نمودار فازی Al-V در دمای ۷۳۶ ºC رخ می‌دهد. البته، حین سرمایش غیرتعادلی نمونه، مقداری از فاز مذاب و Al_3V موجود طی تحوّل پریتکتیک مجدداً به $Al_{23}V_4$ تبدیل می‌شود. نکته‌ی قابل‌توجه دیگر در الگوی پراش شکل (٤- ب)، حضور پیک‌های جدید α-Al_2O_3 است. این فاز که به‌نام کُراندوم شناخته می‌شود، پایدارترین شکل بلورین از اکسیدهای آلومینیم می‌باشد. وجود این فاز، نشان می‌دهد که حین گرمادهی نمونه تا دمای ۸۰۰ ºC، افزون بر وقوع واکنش گرمازای اشاره شده، مقداری از γ-Al_2O_3 به α-Al_2O_3 تبدیل می‌شود. در حقیقت، γ-Al_2O_3 در دماهای پایین راحت‌تر از α-Al_2O_3 شکل می‌گیرد. سهولت شکل‌گیری γ-Al_2O_3 را می‌توان به ساختار بلوری مکعبی آن با ثابت شبکه‌ی ۷/۹ آنگستروم نسبت داد [9]. γ-Al_2O_3، فاز انتقالی اکسید آلومینیم ناپایدار است و به‌راحتی در دماهای نزدیک به ۱۰۰۰ ºC به α-Al_2O_3 تبدیل می‌شود. به‌دلیل ماهیّت گرمازای واکنش آلومینیم با اکسید چهار ظرفیتی وانادیم، این انتقال در نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ۸۰۰ ºC نیز مشاهده شد.

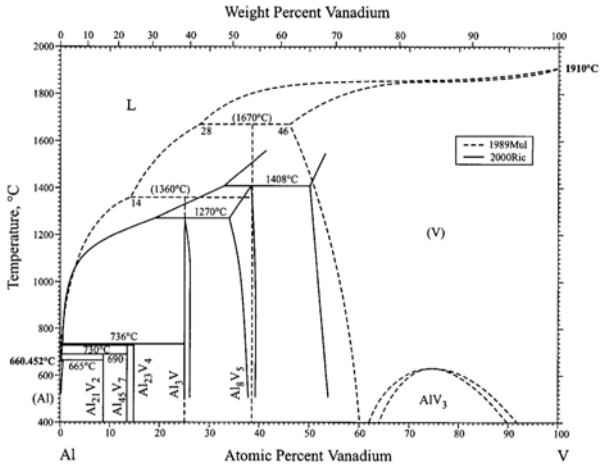
شکل (٦- الف)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ۹۰۰ ºC را نشان می‌دهد. در این شکل، پیک‌های مربوط به آلومینیم و اکسیدهای با ظرفیّت پایین‌تر وانادیم دیده نمی‌شوند و این، بیان‌گر کامل شدن واکنش احیای اکسیدهای وانادیم توسط آلومینیم و مصرف شدن کامل این فازهاست. در این الگو، پیک‌های مربوط به فاز γ -Al_2O_3 نیز به‌چشم نمی‌خورد. به‌عبارت دیگر، تبدیل فاز γ-Al_2O_3 به α-Al_2O_3، به‌طور کامل صورت گرفته است. افزون بر این، شدّت نسبی فاز Al_3V افزایش چشم‌گیری داشته است. در این مرحله، این فاز از واکنش اتم وانادیم احیاء شده با آلومینیم باقی‌مانده شکل گرفته است. بنابراین، می‌توان پیک گرمازای سوّم در نمودار تحلیل حرارتی که از تداخل دو پیک در کنار هم شکل گرفته است را به دو واکنش زیر مربوط دانست:

$$2Al + 3V_2O_3 = \alpha\text{-}Al_2O_3 + 6V \qquad (۵)$$

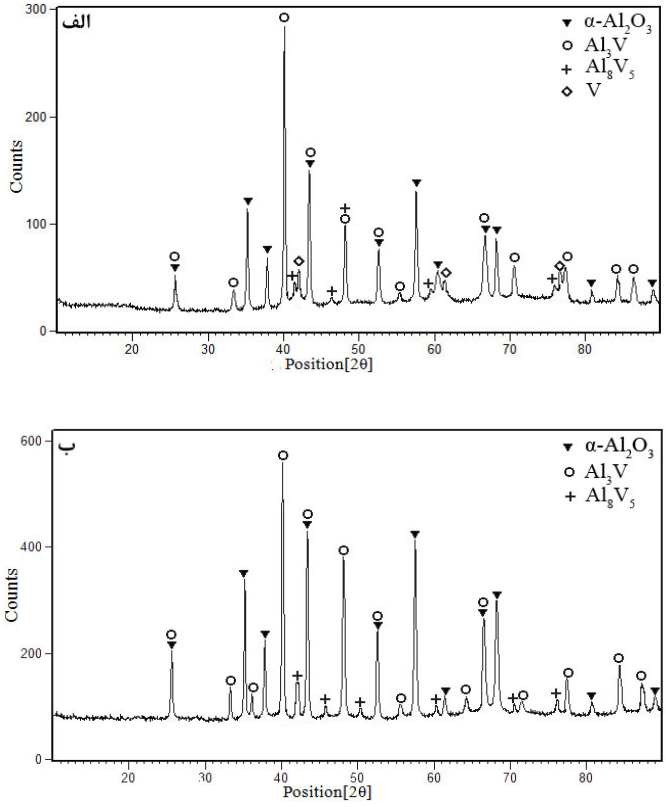
$$3\,Al + V = Al_3V \qquad (٦)$$

مطابق با آنچه که در الگوی پراش مشاهده می‌شود، پیک‌های فاز وانادیم در محصولات حضور دارند و وجود این فاز، وقوع واکنش ۵ را تأیید می‌کند. افزون بر فازهای اشاره شده، پیک‌های ضعیفی از فاز Al_8V_5 نیز در الگو پدیدار شده‌اند. فاز Al_8V_5 نسبت به Al_3V از وانادیم غنی‌تر است و از واکنش Al_3V با وانادیم تشکیل می‌شود. این واکنش، به‌آرامی رخ می‌دهد و هیچ‌گونه پیک گرمازایی در نمودار تحلیل حرارتی پدیدار نمی‌شود. روشن است که برای تشکیل فاز Al_8V_5 غنی از وانادیم، به دماهای بالا نیاز است.

الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ۱۰۰۰ ºC (شکل (٦- ب))، شبیه به الگوی شکل (٦- الف) می‌باشد، با این تفاوت که پیک‌های فاز وانادیم حضور ندارند و شدّت پیک‌ها به‌طور نسبی افزایش یافته‌اند. دلیل عدم حضور وانادیم در این نمونه را می‌توان به مدّت زمان و دمای کافی به‌منظور کامل شدن واکنش Al_3V با وانادیم و تشکیل Al_8V_5 نسبت داد.



شکل ۵ نمودار فازی دوتایی Al-V



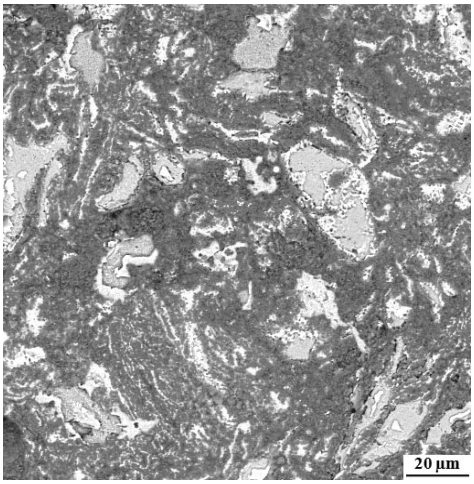
شکل ٦ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده
در دمای ۹۰۰ ºC (الف) و ۱۰۰۰ ºC (ب)

بررسی ساختار

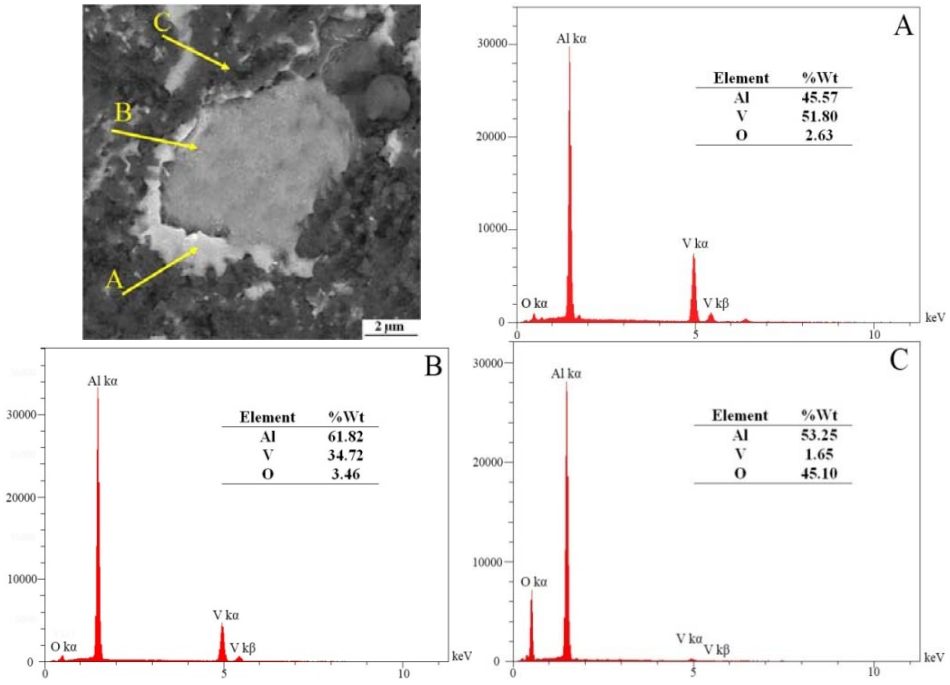
شکل (۷)، تصویر میکروسکُپ الکترونی روبشی مربوط به ریزساختار ماده‌ی مرکب به‌دست‌آمده در دمای ۱۰۰۰ ºC را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، ریزساختار این ماده از سه ناحیه‌ی تیره، خاکستری روشن و سفید رنگ تشکیل شده است که حضور سه نوع فاز در آن را تأیید می‌کند. در ریزساختار به‌دست آمده، حفره و تخلخل هم مشاهده

می‌شود کـه علّـت تشـکیل آن‌هـا را مـی‌تـوان ماهیّـت احتراقی واکـنش‌هـای انجـام شـده و حـبس گازهـا و آلودگی‌ها در نمونه‌ی متراکم شده و عدم وجود زمینه‌ی نرم و انعطاف پذیر دانست.

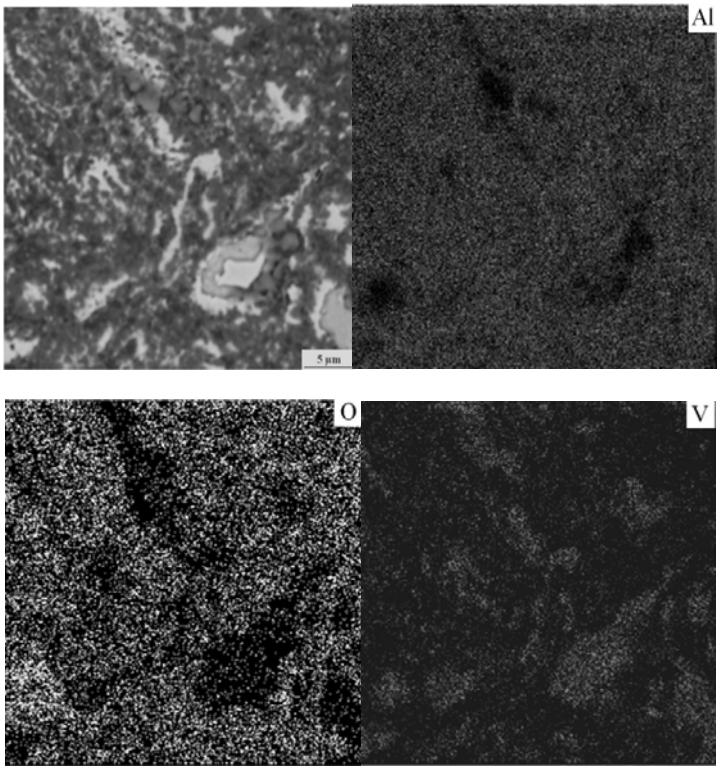
در نتایجی که در آزمون EDS به‌دست آمده است (شکل ۸)، نواحی تیره رنـگ ذرات در کنـار هـم قـرار گرفته‌ی α-Al_2O_3 هستند. نواحی خاکستری رنـگ کـه مطابق با نتایج آزمـون EDS، میـزان وانـادیم کـم‌تـری نسبت به نواحی سفید رنگ دارند، فاز Al_3V و نـواحی سفید رنگ، Al_8V_5 مـی‌باشـند. حضـور پیـک ضـعیف اکسیژن، فازهای خاکستری و سفید رنگ، به‌دلیل وجود علائمی ناشـی از اکسـید آلـومینیم در مجـاورت محـل مورد مطالعـه مـی‌باشـد. سـاختار نمونـه‌ی مـورد نظـر به‌گونه‌ای است کـه ناحیـه‌ی خاکسـتری رنـگ توسـط ناحیـه‌ی سفید رنگ احاطـه شـده اسـت. ایـن، نشـان می‌دهد کـه وانـادیم احیـاء شـده از اکسـیدهای بـا ظرفیّت پایین‌تر کـه در فصـل مشـترک فـاز Al_3V و α-Al_2O_3 قـرارگرفته‌اند، با فـاز Al_3V واکنش می‌دهد و فاز Al_8V_5 را تشکیل می‌دهند. افزون بر ایـن، منـاطق باریک سفید رنگی در تصـویر مربـوط بـه ایـن دمـا را می‌توان دید که به‌دلیل فاصله‌های کم‌تر نفوذ وانادیم در فاز Al_3V، به‌طور کامل به فاز Al_8V_5 تبـدیل‌شده‌اند.



شکل۷ تصویر میکروسکُپ الکترونی از ماده‌ی مرکب به‌دست آمده در دمای ۱۰۰۰ ºC. فاز تیره رنگ، آلومینا و فازهای روشن‌تر، ترکیبات بین‌فلزی هستند.



شکل ۸ نتایج آزمون EDS از فازهای موجود در نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ۱۰۰۰ ºC.

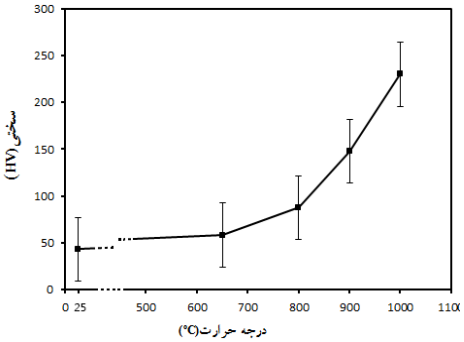


شکل ۹ نقشه‌برداری عنصری از نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ۱۰۰۰ °C.

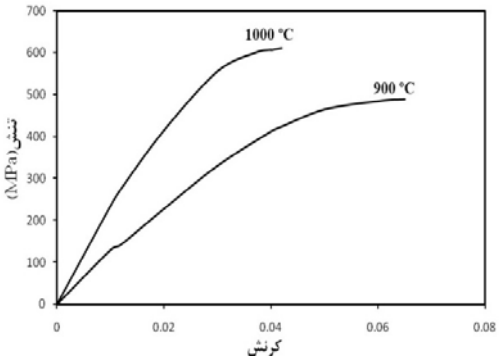
نتایج حاصل از نقشه‌برداری عنصری به‌دست آمده برای نمونه‌ی ماده‌ی مرکب در شکل (۹)، پراکندگی اتم‌های Al، Vو O را نشان می‌دهند و انباشتگی بیش‌تر عنصر وانادیم در نواحی سفید و خاکستری رنگ، به‌خوبی مشهود است. به‌نظر می‌رسد که توزیع اکسیژن به‌طور کلی یکنواخت‌تر از توزیع وانادیم است و این، نشان‌دهنده‌ی حضور یکنواخت ذرات α-Al_2O_3 در زمینه‌ی بین‌فلزی است.

خواص مکانیکی

مواد ساخته شده به‌روش متالورژی پودر، معمولاً دارای تخلخل هستند که باعث رسیدن به سختی کم‌تر در آن‌ها نسبت به نمونه‌های غیرمتالورژی پودر و پراکندگی زیاد نتایج سختی‌سنجی آن‌ها می‌شود. بنابراین، در این تحقیق، برای به‌دست آوردن سختی هر نمونه، ۶ بار سختی‌سنجی انجام شد تا نتایج قابل اعتمادی به‌دست آیند. نمودار تغییرات سختی بر حسب دمای گرمادهی، در شکل (۱۰) نشان داده شده است. بین سختی نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ۶۵۰ °C و سختی نمونه‌ی خام، تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود و علّت آن، کسر بالای زمینه‌ی آلومینیمی و مقدار کم فازهای تقویت کننده در زمینه هستند که کمک چندانی به افزایش سختی ماده‌ی مرکب نمی‌کنند. از دمای ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ °C، به‌علّت تشکیل ترکیبات بین‌فلزی مانند Al_3V و ترکیبات سرامیکی مانند α-Al_2O_3، سختی نمونه به‌میزان چشم‌گیری افزایش یافته است. این افزایش تا جایی است که در نمونه‌ی گرمادهی شده تا دمای ۱۰۰۰°C، به‌دلیل تشکیل کسر قابل‌توجهی از فاز Al_8V_5، سختی تا ۲۳۰/۳ ویکرز رسیده است. با توجه به دمای ذوب بالای دو فاز بین‌فلزی Al_3V و Al_8V_5 و فاز سرامیکی α-Al_2O_3 و سخت و ضدسایش بودن هر سه‌ی آن‌ها، می‌توان این ماده‌ی مرکب را در شرایطی که سختی و مقاومت به سایش در دماهای بالا نیاز است، به‌کار گرفت.



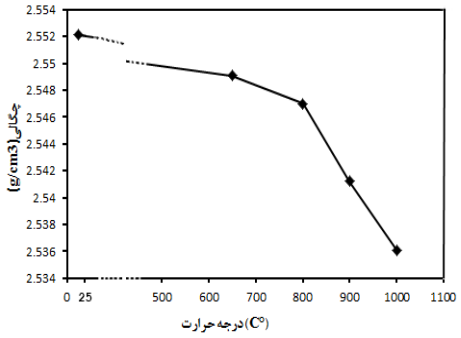
شکل ۱۰ نمودار تغییرات سختی بر حسب دمای گرمادهی



شکل ۱۱ نمودار تنش- کرنش فشاری مهندسی برای نمونه‌های گرمادهی شده تا دمای ۹۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C.

به‌علّت تخلخل موجود در قطعات متالورژی پودر، این قطعات خواص فشاری بهتری را در مقایسه با خواص کششی از خود نشان می‌دهند. از آنجا که دو فاز مورد نظر Al_3V و α-Al_2O_3 در دماهای ۹۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C به‌دست آمده‌اند، خواص فشاری در این دو دما بررسی شدند و نمودار تنش- کرنش فشاری مهندسی در دمای محیط برای نمونه‌های به‌دست‌آمده در دو دمای ۹۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C رسم شد. شکل (۱۱)، نمودارهای تنش- کرنش را برای این دو نمونه نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۹۰۰ °C به ۱۰۰۰ °C، استحکام نهایی از ۴۸۹ به ۶۱۱ مگاپاسکال افزایش یافته است، در حالی‌که میزان تغییر شکل همگن، از ۴/۹ به ۳/۲ درصد کاهش یافته است. علّت افزایش استحکام را می‌توان به تشکیل کسر حجمی بیش‌تری از فاز Al_8V_5 در دمای بالاتر نسبت داد. در واقع، این فاز به‌دلیل داشتن نقطه‌ی ذوب و استحکام بالا، این افزایش را به‌همراه دارد. امّا، به‌دنبال تشکیل این فاز در فصل مشترک دو فاز Al_3V و α-Al_2O_3 و ترد بودن آن، پیوندهای موجود در فصل مشترک شکننده هستند و در نتیجه، تغییر شکل کم‌تری از نمونه‌ی به‌دست آمده در دمای بالاتر مشاهده می‌شود.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها در دماهای گرمادهی، در شکل (۱۲) ارائه شده‌اند. کاهش چگالی نمونه‌ها با افزایش دمای گرمادهی، شاهدی بر رشد و افزایش تخلخل در نمونه‌ها است و دلیل آن را می‌توان خروج بیش‌تر گازهای حبس شده در نتیجه‌ی تجزیه و تبخیر ناخالصی‌ها حین وقوع واکنش‌های سنتز احتراقی با گرمازایی بیش‌تر دانست. با وجود افزایش تخلخل با افزایش دمای گرمادهی، سختی و استحکام نمونه‌ها به‌دلیل تشکیل کسر حجمی بیش‌تری از فازهای تقویت کننده و کم‌تر شدن زمینه‌ی نرم آلومینیمی، افزایش می‌یابد. در حقیقت، تأثیر تشکیل هر چه بیش‌تر فازهای سرامیکی و بین‌فلزی بر روند افزایشی میزان تخلخل غلبه دارد، امّا پراکندگی در نتایج سختی‌سنجی نیز بیش‌تر به چشم می‌خورد.



شکل ۱۲ نمودار تغییرات چگالی بر حسب دمای گرمادهی

نتیجه‌گیری

۱- بررسی نتایج آزمون تحلیل حرارتی و پراش پرتوی ایکس نشان دادند که تولید درجای ماده‌ی مرکب

Al_3V/Al_2O_3 در فرایند سنتز احتراقی آلومینوترمیک، فرایندی گام‌به‌گام است که در آن، دو اکسید V_2O_4 و V_2O_3 به‌عنوان فازهای میانی اصلی و دو فاز γ-Al_2O_3 و $Al_{23}V_4$ به‌عنوان فازهای انتقالی، به‌وجود می‌آیند.

۲- واکنش اولیّه‌ی آلومینیم و V_2O_5 قبل از ذوب شدن آلومینیم، در دمای ۵۶۹ °C و در حالت جامد رخ داد. در این واکنش، فاز میانی V_2O_4 و فاز انتقالی γ-Al_2O_3 و کسر کمی از فاز $Al_{23}V_4$ شکل گرفتند.

۳- در گام بعدی، با ذوب شدن آلومینیم، فاز مذاب به‌دلیل نیروی مویینگی ذرات V_2O_4 را احاطه کرد و این، منجر به وقوع واکنش گرمازا شد و به‌این ترتیب، فازهای V_2O_3 و γ-Al_2O_3 تشکیل شدند.

۴- با افزایش دما تا ۹۰۰ °C، واکنش بین مذاب آلومینیم باقی‌مانده و V_2O_3 منجر به احیای وانادیم عنصری شد و از واکنش هم‌زمان وانادیم به‌وجود آمده با آلومینیم موجود در زمینه، Al_3V شکل گرفت.

۵- با افزایش بیش‌تر دما، فاز انتقالی γ-Al_2O_3 به‌طور کامل به فاز پایدار α-Al_2O_3 تبدیل شد و از واکنش وانادیم باقی‌مانده در فصل مشترک بین Al_3V و α-Al_2O_3، فاز Al_8V_5 به‌صورت لایه‌ای در اطراف فاز Al_3V به‌وجود آمد.

۶- سختی و استحکام نمونه‌ها با افزایش دمای گرمادهی، به‌دلیل تشکیل کسر حجمی بالاتری از ترکیبات بین‌فلزی و سرامیکی، بیش‌تر شد، امّا به‌دنبال افزایش مقدار فاز ترد Al_8V_5، نمونه‌ی به‌دست آمده، تغییر شکل کم‌تری از خود نشان داد.

مراجع

1. Chawla, K., "Composite Materials Science and Engineering", *4th Edition*, Dep. of Materials and Metallurgical Engineering, New Mexico Socorro, pp. 4-24, (1989).
2. Schaffer, G.B., Hall, B. J, "The Influence of the Atmosphere on the Sintering of Aluminum", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 33, 3279-3284, (2002).
3. Zhong-Chun, C., Takenobu, T., Keisuke, I., "Microstructural evolution of reactive-sintered aluminum matrix composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 2245–2253,(2008).
4. Travitzky, N., Gotman, I., Claussen, N., "Alumina–Ti Aluminide interpenetrating composites microstructure and mechanical properties", *Materials Letters*, Vol. 57, pp.3422– 3426,(2003).
5. Ai, T.T., "Microstructure and mechanical properties of in-situ Al_2O_3/TiAl composites by exothermic dispersion method", *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, Vol. 21, pp.437-443, (2008).
6. Yazdian, N., Karimzadeh, F., Enayati, M.H., "In-situ fabrication of Al_3V/Al_2O_3 nanocomposite through mechanochemical synthesis and evaluation of its mechanism", *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, pp. 106-112, (2013).
7. Woo, K., Kim, J., Kwon, E., "Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometer-Sized Al_2O_3Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and V_2O_5 Composite Particles during Sintering", *Met. Mater. Int*, Vol. 16, pp. 213-218, (2010).
8. Huber, B., "Phase Diagram Investigations in the Ternary Systems Al-Co-Si and Al-Si-V ", Ph.D.

Thesis, Vienna university, Germany, pp. 26-27, (2010).

9. Yang, H., McCormic, P.G., "Mechanochemical Reduction Of V_2O_5", *journal of solid state chemistry,* Vol. 110, pp. 136-141, (1994).
10. Travitzky, N., Gotman, I., Claussen, N., "Alumina–Ti Aluminide interpenetrating composites; microstructure and mechanical properties", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3422–3426, (2003).
11. Shengzhong, K., Guangji, X., Yutian,D., "Effect of high-energy Ball Milling on Synthetic Reaction in Al- TiO_2- C System", *Journal of Wuhan University of Technology*, Vol. 20, pp. 50-54, (2005).
12. Zhu, H., Min, M., Li,J., Ai, J., Ge, L., Wang, H., "In situ fabrication of (α-Al_2O_3 + Al_3Zr)/Al composites in an Al–ZrO_2 system", *Composites Science and Technology*, Vol. 70,pp.2183–2189, (2010).
13. Zhu, H., Jar, J., Song, J., Zhao, J., Li, J., Xie, Z., "High temperature dry sliding friction and wear behavior of aluminum matrix composites (Al_3Zr-α-Al_2O_3)/Al", *Tribology International*, Vol. 48, pp. 78–86, (2012).
14. Zhu, H., Yao, Y., Li, J., Chen, SH., Zhao, J, Wang, H., "Study on the reaction mechanism and mechanical properties of aluminum matrix composites fabricated in an Al–ZrO_2–B system", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 127,pp. 179–184, (2011).
15. Zhu, H., Min, J., Li, J., Chen, J., Zhao, J., Yao, Y., "Influence of B/ZrO_2 molar ratios on the ambient temperature wear properties of composites made by an Al–ZrO_2–B system", Wear, Vol. 271,pp. 635–639, (2011).
16. Zhu, H., Min, J., Ai, Y., Chu, D., Wang, H., "The reaction mechanism and mechanical properties of the composites fabricated in an Al–ZrO_2–C system", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 6178–6183, (2010).
17. Zhu, H., Ai, Y, Min, J., Wu, Q., Wang, H., "Dry sliding wear behavior of Al-based composites fabricated by exothermic dispersion reaction in an Al–ZrO_2–C system", *Wear*, Vol. 268, pp.1465–1471, (2010).
18. Zhang, D. L., Adam, G., Langdon, A. G., "Phase and microstructural evolution during heating of mechanically milled Al/V_2O_5 composite powders", *Materials Science and Technology*, Vol. 18, pp 901-907, (2002).
19. http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_reaction.php

مشخصّه‌یابی ریزساختاری و بررسی خواص مکانیکی آلیاژ نانوساختار AA2024 و ماده‌ی مرکب بر پایه آن*

علیرضا عبدالهی[۱] علی علیزاده[۲]

چکیده

در این تحقیق، پودر آلیاژ AA2024 به‌منظور ایجاد ساختار فوق‌ریز، تا ۵۰ ساعت متوالی تحت عملیّات آسیاکاری مکانیکی درون یک آسیای گلوله‌ای سایشی با سرعت ٤۰۰ دور بر دقیقه و تحت محیط گاز آرگون قرار داده شد. فرایند مشابهی نیز برای تولید پودر ماده‌ی مرکب AA2024-B_4C نانوساختاربه‌کار رفت. به‌منظور تعیین اندازه‌ی میانگین دانه‌ها پس از آسیاکاری، از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) و روش ویلیام‌سون- هال استفاده شد. پس از انجام آسیاکاری مکانیکی، برای متراکم‌سازی پودرها از فرایند فشردن گرم و پس ار آن، اکستروژن داغ استفاده شد. مشخصّه‌های ریزساختاری و رفتار مکانیکی آلیاژ نانوساختار AA2024 و ماده‌ی مرکب بر پایه‌ی آن، با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون‌های کشش، فشار و سختی‌سنجی مطالعه شد. تصویرهای SEM از نمونه‌های اکستروژن شده، بیان‌گر حضور رسوبات بین فلزی $CuMgAl_2$ در ریزساختار بودند، ضمن این‌که مقدار این رسوبات در نمونه‌های آسیا شده (نانوساختار) بیش‌تر و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر بود. نتایج آزمون‌های مکانیکی نیز نشان دادند که استحکام و سختی آلیاژ AA2024 پس از عملیّات آسیاکاری و افزودن ذرات B_4C، به‌ترتیب ٦٤ و ٤۹ درصد افزایش یافته است. به‌عبارت بهتر، نانوماده‌ی مرکب AA2024-B_4C بیش‌ترین استحکام و سختی و کم‌ترین انعطاف‌پذیری را داشته است.

واژه‌های کلیدی آلیاژ AA2024، ماده‌ی مرکب زمینه فلزی، آلیاژ نانوساختار.

Microstructeral Characterization and Evaluation of Mechanical Properties of Nonostructured 2024Aluminum Alloy and AA2024 Based Composite

A.R. Abdollahi A. Alizadeh

Abstract

In this research, mechanical alloying was used to synthesize ultrafine grained AA2024 and AA2024-B_4C powders in an attrition mill under argon atmosphere up to 50 h with the rotational speed of 400 rpm. In order to determine the grain size of the matrix, X-Ray diffraction test and Williamson–Hall method was used. After mechanical alloying, hot pressing and hot extrusion were used for densification of powders. The microstructure and mechanical behavior of hot extruded samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), tension and compression and hardness tests. The microstructure of samples showed that the $CuMgAl_2$ precipitate is present. Furthermore, the distribution of these precipitates in nanostructured samples was more uniform and their content was greater. The results of mechanical tests indicated that the strength and hardness of AA2024 alloy after mechanical alloying and addition of B_4C particles increases for 64 and 49%, respectively. In other words, the AA2024-B_4C nanocomposite showed the highest strength and hardness, however, its elongation was the lowest.

Key Word AA2024 alloy, Metal matrix composite, Nanostructured alloy.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/٦/۱۰ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۸/۱۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، دانشجو دکتری، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(۲) استادیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

مقدمه

فلز آلومینیم به‌دلیل خواصی منحصر به فرد، به‌عنوان یکی از مستعدترین مواد مهندسی و سازه‌ای، کاربردهای فراوانی در صنعت دارند. در سال‌های اخیر، استحکام‌بخشی آلیاژهای آلومینیم با ذرات سرامیکی، اهمیّت صنعتی زیادی پیدا کرده است. این مواد مرکب، به‌عنوان یکی از مواد پیشرفته‌ای که پژوهش‌های اندکی بر روی آن‌ها صورت گرفته است، با وزن کم، استحکام بالا، مدول ویژه‌ی بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین، پایداری حرارتی خوب ناشی از حضور ذرات سرامیکی و مقاومت به سایش خوب ، مجموعه‌ای از خواص مناسب را دارا هستند [1].

در بین ذرات سرامیکی، کاربید بُر (B_4C) به‌دلیل نقطه‌ی ذوب بالا، مدول کش‌سان بالا، پایداری حرارتی خوب، سختی بالا، مقاومت به سایش و ضربه‌ی بالا، مقاومت شیمیایی عالی و چگالی کم، به تقویت‌کننده‌ای مناسب در ساخت مواد مرکب زمینه آلومینیمی تبدیل شده است. افزون بر این، به‌دلیل قابلیّت بالای ایزوتوپ B_{10} در جذب نوترون، مواد مرکب Al-B_4C کاربردهای ویژه‌ای در صنایع هسته‌ای یافته‌اند [2].

به‌طور کلی، کاهش وزن و بهبود استحکام مواد مرکب زمینه فلزی را می‌توان با تغییر آلیاژ زمینه تغییر داد. انتخاب نوع آلیاژ زمینه، به عواملی مانند مقاومت به خوردگی، استحکام و انعطاف‌پذیری آلیاژ بستگی دارد[3].

آلیاژ آلومینیم ۲۰۲٤ که در گروه آلیاژهای استحکام بالا قرار دارد، در صنعت هوافضا کاربردهای فراوانی دارد [4]. با این‌وجود، استفاده از این آلیاژ به‌صورت نانوساختار می‌تواند خواص مطلوبی را در بر داشته باشد [5].

روش‌های ساخت مواد مرکب زمینه فلزی تقویت‌شده با ذرات سرامیکی از جمله مواد مرکب Al-B_4C را می‌توان در دو گروه طبقه‌بندی کرد: روش‌های فاز مایع (ذوبی) و روش‌های فاز جامد [6].

در مورد مواد مرکب Al-B_4C، از آنجا که ترشوندگی ذرات B_4C توسط مذاب آلومینیم بسیار اندک است، تولید قطعات مواد مرکب Al-B_4C با چگالی زیاد به‌روش‌های ذوبی (مانند ریخته‌گری گردابی) بسیار مشکل است [7].

روش‌های حالت جامد (مانند متالورژی پودر و آلیاژسازی مکانیکی)، معمولاً برای تولید مواد مرکب ذره‌ای با خواص مکانیکی بالا استفاده می‌شوند، زیرا این روش‌ها توزیع یکنواختی از ذرات ثانویّه را در زمینه ایجاد می‌کنند. بنابراین، مواد مرکب تولید شده با این روش‌ها دارای خواص هم‌سانگرد هستند. افزون بر این، چون دما در این روش‌ها نسبت به روش‌های حالت مایع بسیار کم‌تر است، از انجام واکنش‌های ناخواسته بین زمینه و تقویت کننده که معمولاً منجر به افت خواص مکانیکی می‌شود، جلوگیری به‌عمل آمده و جدایش ذرات تقویت کننده به حداقل می‌رسد [8,9].

یکی از مهم‌ترین مزیت‌های روش آلیاژسازی مکانیکی (آسیاکاری مکانیکی) نسبت به روش متالورژی پودر، دست‌یابی به توزیع کاملاً یکنواخت ذرات، به‌دلیل ریزدانه شدن ساختار حین انجام فرایند می‌باشد [10]، چرا که ریزساختار نمونه‌های متالورژی پودر اگر چه نشان‌دهنده‌ی توزیع یکنواخت‌تر ذرات تقویت کننده نسبت به نمونه‌های ریخته‌گری است، امّا خوشه‌ای شدن ذرات هم‌چنان در این نمونه‌ها مشاهده می‌شود (البته تعداد این خوشه‌ها در مقایسه با نمونه‌های ریخته‌گری بسیار کم‌تر و اندازه‌ی آن‌ها کوچک‌تر است). از آنجا که زمان آسیاکاری در فرایند آلیاژسازی مکانیکی نسبت به متالورژی پودر بسیار بیش‌تر است، آلیاژسازی مکانیکی باعث کاهش اندازه‌ی ذرات پودر با شکسته شدن آن‌ها می‌شود و این، موجب توزیع یکنواخت‌تر ذرات ثانویّه در مقایسه با روش متالورژی پودر می‌شود [11,12].

فصل مشترک ذره/ زمینه در در روش آلیاژسازی مکانیکی نسبت به سایر روشها از کیفیت بسیار

بالاتری برخوردار است.

به‌عبارت بهتر، در فصل مشترک به‌وجود آمده در این روش، هیچ‌گونه حفره و ترکی وجود ندارد و این، باعث تسهیل انتقال بار از ذره به زمینه می‌شود [9,13]. از طرف دیگر، روش آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش‌های تولید مواد نانوساختار است که در آن، ساختاری شامل دانه‌های هم‌محور بسیار ریز به‌همراه کسر قابل ملاحظه‌ای از مرز دانه‌ها تولید می‌شود. افزون بر این، ساختار حاوی چگالی بالایی از نابجایی‌ها در درون دانه‌ها و هم‌چنین، مرز دانه‌های کم زاویه می‌باشد [5]. گزارش‌ها نشان می‌دهند که اندازه‌ی دانه‌ها در آلیاژسازی مکانیکی، تا حد ۵ تا ۲۰ نانومتر کاهش می‌یابد [14].

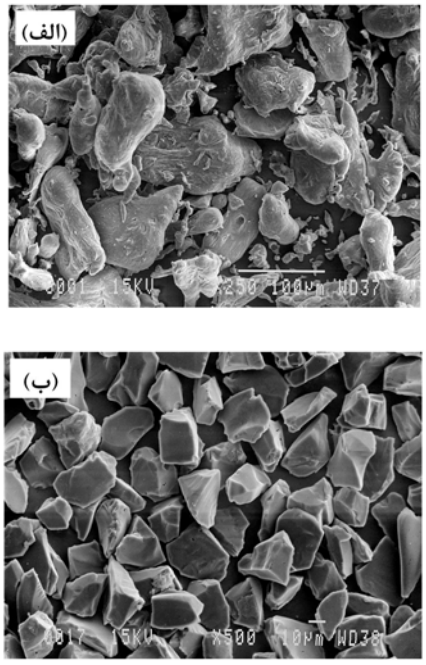
در مواد مرکب Al-B_4C تولید شده به‌روش متالورژی پودر، اگر چه توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات B_4C در زمینه دیده می‌شود، امّا فصل مشترک بین زمینه و تقویت کننده از کیفیّت بالایی برخوردار نیست و حین اعمال بار مکانیکی تمایل به شکست دارد. این رفتار، منجر به افت خواص مکانیکی مواد مرکب Al-B_4C تولید شده به‌روش متالورژی می‌شود [15]. این عوامل، منجر به ارتقاء خواص مکانیکی مواد مرکب تولید شده به‌روش آلیاژسازی مکانیکی در مقایسه با روش‌های متالورژی پودر و ریخته‌گری می‌شود.

اگر چه تاکنون تحقیقات نسبتاً گسترده‌ای در مورد مواد مرکب زمینه فلزی انجام شده است، امّا بررسی‌ها در مورد استفاده از آلیاژ ۲۰۲٤ به‌عنوان زمینه بسیار اندک است. این می‌تواند به‌دلیل قابلیّت فشردگی اندک پودر این آلیاژ به‌ویژه پس از فرایند آلیاژسازی مکانیکی، باشد. از طرف دیگر، با وجود بررسی‌های صورت گرفته در مورد انواع ذرات سرامیکی و استفاده از آن‌ها به‌عنوان فاز تقویت کننده در مواد مرکب زمینه فلزی، استفاده از فاز تقویت کننده‌ی B_4C (با وجود خواص مطلوبی نظیر سختی بالاتر، وزن کم‌تر و قابلیّت جذب نوترون) نسبت به سایر تقویت کننده‌های سرامیکی، کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است. به‌همین دلیل در این پژوهش، آلیاژ AA2024 در حالت نانوساختار و ماده‌ی مرکب بر پایه‌ی آن که به‌وسیله‌ی ذرات B_4C تقویت شده است، به‌روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شد و مشخّصه‌های ریزساختاری و رفتار مکانیکی آن مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

مراحل ساخت نمونه‌های آزمون در این تحقیق، شامل سه مرحله‌ی اصلی بوده است: ۱- آسیاکاری، ۲- فشردن گرم و ۳- اکستروژن داغ.

از پودرهای کاربید بور (B_4C) و آلیاژ AA2024 به‌عنوان مواد اولیّه، در این تحقیق استفاده شد. شکل (۱)، نشان‌دهنده‌ی تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) از ذرات B_4C با اندازه‌ی حدود ۲۰ میکرومتر به‌شکل گوشه‌دار و پودر آلیاژی AA2024 با توزیع نسبتاً گسترده‌ای از اندازه‌ی ذرات می‌باشد. ابتدا، پودر آلومینیم آلیاژی در یک آسیای گلوله‌ای سایشی مجهز به دستگاه خنک کننده‌ی آب‌گرد تحت محیط گاز آرگون (با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد)، آسیا شد. محیط آسیا شامل تقریباً ۳ کیلوگرم گلوله‌ی فولادی سخت‌کاری شده به‌قطر ۵ میلی‌متر بود که درون یک محفظه‌ی فولادی از جنس فولاد زنگ‌نزن به‌حجم یک لیتر، قرار داشت. فرایند آسیاکاری، با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و سرعت چرخش ٤۰۰ دور بر دقیقه، انجام شد. از ۲ درصد وزنی اسید استئاریک به‌عنوان عامل کنترل کننده‌ی فرایند processing control agent (PCA) استفاده شد. آسیاکاری در مدّت زمان ۵۰ ساعت بر روی پودرهای آلیاژی انجام شد. فرایند مشابهی برای آسیاکاری کردن پودر ماده‌ی مرکب AA2024-5%wt. B_4C انجام شد.



شکل ۱ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) از پودر آلومینیم اولیّه (الف) و B_4C (ب)

به‌منظور بررسی تغییرات اندازه دانه‌ها پس از ۵۰ ساعت آسیاکاری، از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای پراش پرتوی ایکس، در محدوده‌ی 2θ بین ۲۰ تا ۸۰ درجه با گام‌های ۰/۰۵ درجه بر ثانیه ثبت شدند. با استفاده از میزان پهن‌شدگی پیک مطابق با رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال اندازه‌ی دانه در هر مرحله محاسبه شد. مطابق با رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال، ارتباط بین کرنش شبکه (e)، اندازه‌ی بلورها (d) و پهنای پیک (B)، به‌صورت زیر است:

$$B\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + e\sin\theta \qquad (۱)$$

در این رابطه، λ طول موج پرتوی ایکس (۱/۵۴۰۹ Å) و θ زاویه‌ی پراش (بر حسب رادیان) می‌باشد. B که پهنای پیک مربوطه است، از رابطه‌ی زیر به‌دست می‌آید:

$$B = \sqrt{B_m^2 - B_I^2} \qquad (۲)$$

که در آن، B_I پهنای پیک حاصل از نمونه‌ی تاب‌کاری شده (پهنای پیک به‌دلیل خطای دستگاه) و B_M پهنای پیک مربوط به نمونه‌ی مورد نظر است [16].

برای متراکم‌سازی پودرهای فراوری شده، از فرایندهای فشردن گرم و اکستروژن داغ استفاده شد. ابتدا، مجموعه‌های پودری درون یک قالب استوانه‌ای با فشار ۱۰ تُن در حالت گرم (دمای ۱۰۰ °C) فشرده شدند. شکل (۲)، یک نمونه از قرص‌های فشرده شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲ نمونه‌ای از قرص‌های پرس شده

پس از انجام این مرحله، قرص‌های فشرده شده از درون قالب خارج شدند و تحت عملیّات اکستروژن داغ با نسبت ده به یک در دمای ۵۷۰ °C قرار گرفتند. دستگاه اکستروژن داغ که در دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر ساخته شده بود، شامل یک قالب فولادی از جنس فولاد ابزار گرم‌کار (H13) بود که کوره‌ای مقاومتی به‌شکل استوانه با قابلیّت افزایش و کنترل دما تا ۱۰۰۰ °C به دور آن قرار می‌گرفت. در قسمت انتهایی کوره، یک روزنه به‌قطر ۱۵ میلی‌متر دقیقاً در راستای روزنه‌ی قالب اکستروژن قرار داده شده بود. به‌منظور اعمال فشار، از یک پرس هیدرولیک ۶۰ تُنی با سرعت جابجایی سنبه‌ی حدود ۳ میلی‌متر بر ثانیه استفاده شد. به‌منظور کاهش اصطکاک بین نمونه، قالب و محفظه‌ی نگه‌دارنده، از یک روان‌کار پایه مسی استفاده شد. در شکل (۳)، دستگاه اکستروژن مورد استفاده در این پژوهش نشان داده شده است.



شکل ۳ دستگاه اکستروژن مورد استفاده در این تحقیق شامل کوره و پرس هیدرولیک ۶۰ تن

لازم به‌ذکر است که برای بررسی اثر ذرات کاربید بور و فرایند آسیاکاری مکانیکی بر خواص آلیاژ AA2024، یک نمونه‌ی مرجع با استفاده از پودر AA2024 آسیا نشده و بدون تقویت کننده با فشردن گرم و اکستروژن داغ تولید شد.

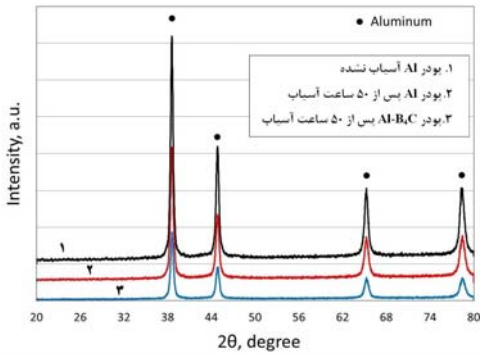
پس از انجام عملیّات اکستروژن ، ریزساختار نمونه‌ها در دو راستای موازی و عمود بر جهت اکستروژن مطالعه شد. برای این‌منظور، از میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XMU VEGA-II ساخت شرکت TESCAN مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی استفاده شد.

برای مقایسه‌ی خواص مکانیکی نمونه‌ها، از آزمون کشش، فشار و سختی استفاده شد. نمونه‌های آزمون کشش، بر اساس استاندارد ASTM-B557 تهیّه و آزمون با سرعت بارگذاری ۱ mm/min انجام شد.

آزمون فشار، مطابق با استاندارد ASTM E9 در دمای اتاق و با سرعت بارگذاری ۱ mm/min بر روی نمونه‌هایی با نسبت طول به‌قطر (L/D) برابر با ۱/٤ انجام شد. سختی نمونه‌ها با استفاده از آزمون سختی‌سنجی برینل با قطر ساچمه‌ی ۲/۵ میلی‌متر و نیروی ۳۰ کیلوگرم، اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های آسیاکاری شده، به‌همراه پودر اولیّه، در شکل (٤) آمده است. در الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های آسیا شده، مشاهده می‌شود که پهنای پیک‌ها افزایش و شدّت آن‌ها کاهش یافته است. افزون بر این، کم‌ترین شدّت و بیش‌ترین پهنای پیک، مربوط به پودر Al-B_4C است که نشان می‌دهد این نمونه کوچک‌ترین اندازه‌ی دانه را دارد. این، نشان‌دهنده‌ی تأثیر ذرات B_4C بر اندازه‌ی دانه‌های آلیاژ زمینه می‌باشد. در واقع، حضور ذرات B_4C منجر به وقوع بیش‌تر فرایند شکست و جوش سرد ذرات پودر آلومینیم و افزایش نرخ کارسختی می‌شود. به‌عبارت بهتر، تغییر شکل موضعی ذرات پودر آلومینیم در حضور ذرات B_4C و در نتیجه‌ی آن، چگالی نابجایی‌ها افزایش می‌یابد و این نکته، دلیل عمده برای ریزدانه‌تر بودن پودر Al-B_4C می‌باشد [17].



شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس پودر اولیه و پودرهای

مقادیر اندازه‌ی دانه‌ی محاسبه شده به‌روش ویلیام‌سون- هال به‌همراه کرنش شبکه، در جدول (۱) ارائه شده‌اند. همان‌طور که انتظار می‌رفت، تغییر شکل شدید مومسان اعمالی به ذرات پودر در فرایند آلیاژسازی مکانیکی، باعث کاهش اندازه‌ی دانه‌ها تا کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر و افزایش کرنش شبکه شده است.

جدول ۱ اندازه‌ی دانه‌های زمینه و کرنش شبکه مربوط به پودر اولیّه‌ی AA2024 و پودرهای AA2024 و B_4C- AA2024 پس از ۵۰ ساعت آسیاکاری

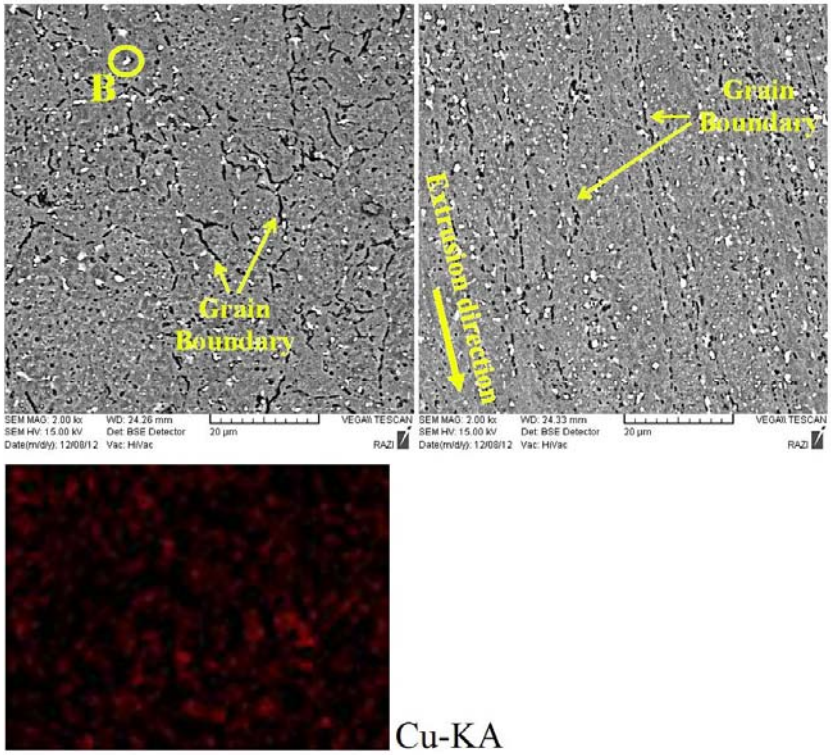
نمونه	اندازه‌ی دانه‌های زمینه (nm)	کرنش شبکه (%)
پودر اولیّه‌ی AA2024	۱۰۷	۰/۰۱۲
پودر AA2024 پس از ۵۰ ساعت آسیاکاری	٤٨	۰/۰۲٤۱
پودر AA2024-B_4C پس از ۵۰ ساعت آسیاکاری	۳۱	۰/۰۲٦



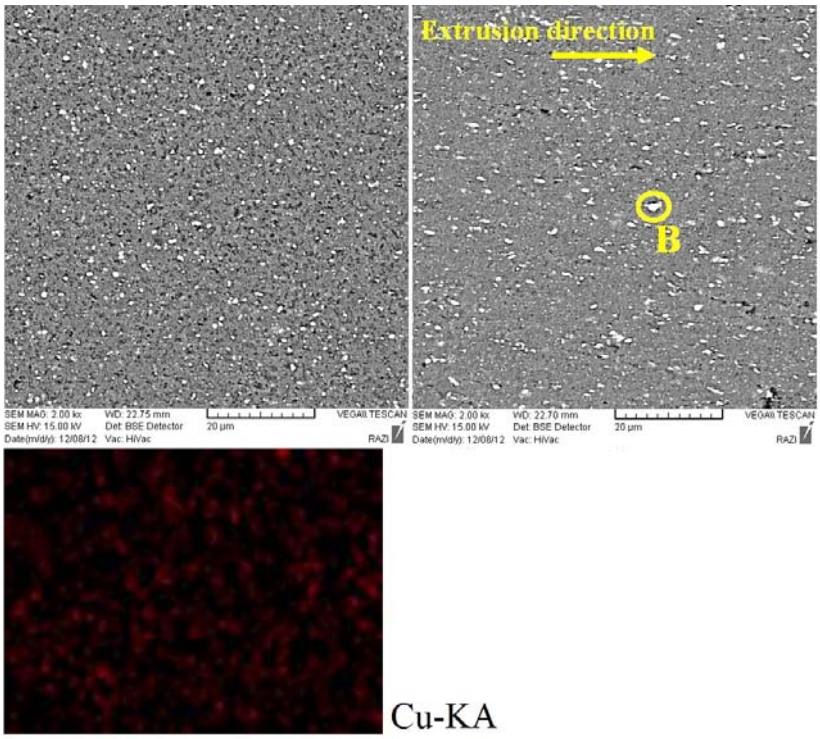
شکل ۵ نمونه‌ای میله‌های از اکسترود شده در این تحقیق

در شکل (۵)، نمونه‌ای از میله‌های اکستروژن شده نشان داده شده است. ثابت شده است که در فرایند اکستروژن ، اصطکاک بین قالب و قطعه باعث ایجاد تنش‌های زیادی در فصل مشترک قالب/ قطعه می‌شود. این مشکل، در مواد مرکب زمینه فلزی به‌دلیل حضور ذرات تقویت کننده‌ی سرامیکی (که ذاتاً سخت هستند)، شدیدتر است و ممکن است منجر به بروز ناپیوستگی در نمونه شود. این رفتار، باعث ایجاد لبه‌های ناهموار در قطعه می‌شود که به‌آن، اثر درخت کریسمس گفته می‌شود [18]. امّا، همان‌طور که در شکل(۵) دیده می‌شود، نمونه‌های اکستروژن شده در این تحقیق فاقد هرگونه عیب سطحی مانند ترک، ناپیوستگی و لبه‌های ناهموار (اثر درخت کریستمس) می‌باشد و این، به‌دلیل روان‌کاری مناسب و انتخاب بهینه‌ی دما و سرعت اکستروژن است.

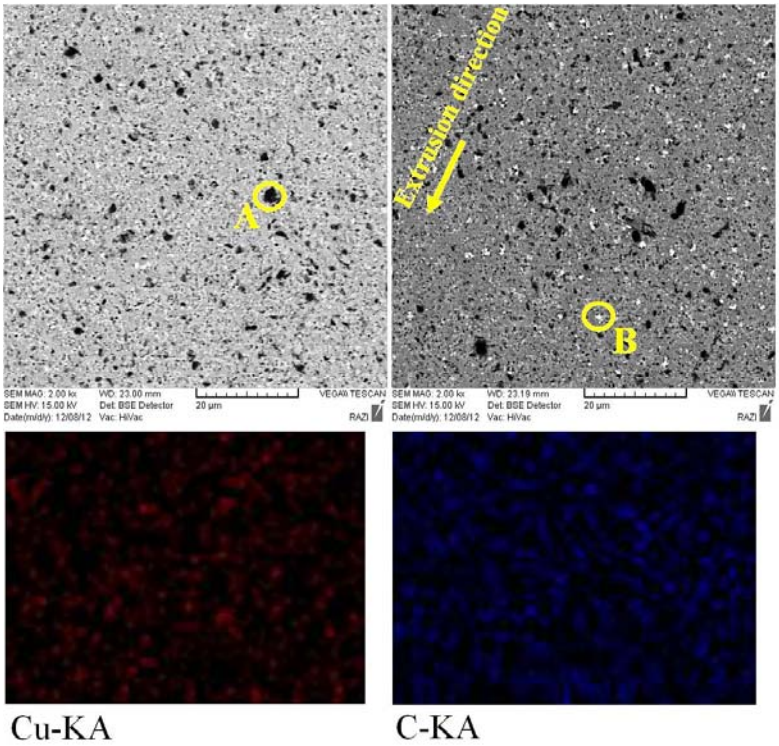
در شکل‌های (٦ تا ۸)، ریزساختار نمونه‌های اکستروژن شده در دو راستای موازی و عمود بر جهت اکستروژن به‌همراه نقشه‌ی پرتوی X نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون EDS که در شکل (۹) آورده شده‌اند، نشان می‌دهند که نقاط سیاه رنگ (A) ذرات کاربید بور و نقاط سفید رنگ موجود در تصویرهای SEM (B)، فاز غنی از مس می‌باشند. با توجه به این‌که در ناحیه‌ی A، پیک‌های مربوط به آلومینیم، مس و منیزیم مشاهده می‌شوند، می‌توان گفت که احتمالاً متعلق به ترکیبات بین‌فلزی $CuMgAl_2$ هستند [19,20]، که در اثر قرار گرفتن آلیاژ AA2024 در دمای بالا (حین اکستروژن) و سرمایش بعدی در هوا (پس از خروج از قالب روزنرانی)، تشکیل شده و رسوب کرده‌اند. در واقع، این ترکیبات بین‌فلزی که به آن‌ها فاز S′ گفته می‌شود [21]، در عملیّات حرارتی پیرسختی به‌وجود آمده‌اند. به‌عبارت بهتر، آلیاژ زمینه در اثر قرار گرفتن در دمای بالای فرایند اکستروژن (۵۷۰ ^oC) و سرمایش بعدی تا دمای محیط، پیر (رسوب سخت) شده است. این فازها، تأثیر زیادی در افزایش استحکام و سختی آلیاژ AA2024 دارند، امّا، انعطاف‌پذیری آن را به‌شدّت کاهش می‌دهند [19,20].



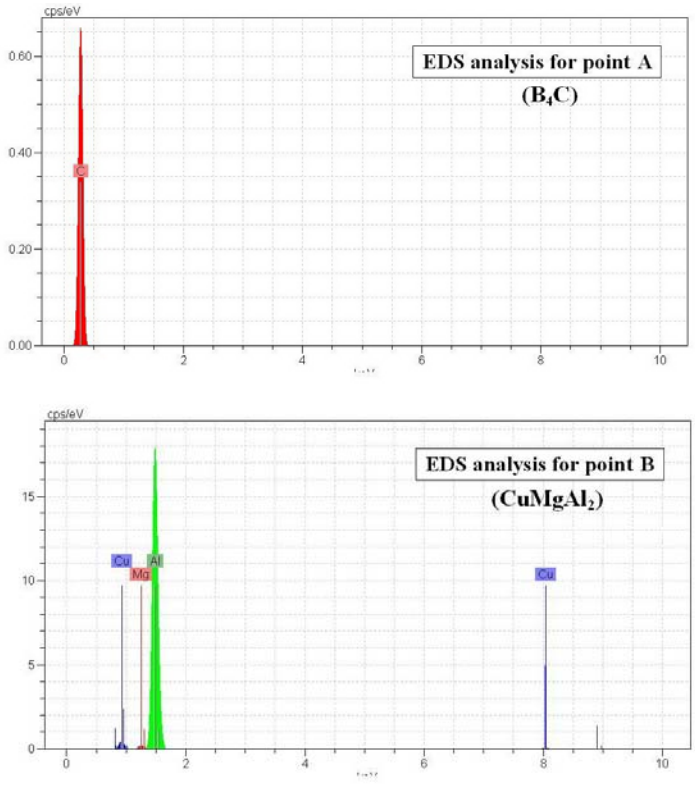
شکل ۶ ریزساختار نمونه مرجع در دو راستای موازی و عمود بر جهت اکستروژن
به همراه آنالیز map از ذرات $CuMgAl_2$



شکل ۷ ریزساختار آلیاژ Al2024 نانوساختار در دو راستای موازی و عمود بر جهت
اکستروژن به همراه آنالیز map از ذرات $CuMgAl_2$



شکل ۸ ریزساختار نمونه کامپوزیتی Al-B_4C در دو راستای موازی و عمود بر جهت اکستروژن به همراه آنالیز map از ذرات $CuMgAl_2$ و B_4C



شکل ۹ نتایج آنالیز EDS از نقاط A و B

جدول ۲ نتایج به‌دست آمده از آزمون کشش، فشار و سختی‌سنجی

نام نمونه	نانوماده‌ی مرکب AA2024-B_4C	آلومینیم نانوساختار	نمونه‌ی مرجع
استحکام تسلیم (MPa)	۵۸۲	۵۵۰	۲۰۶
استحکام کششی نهایی (MPa)	۵۸۲	۵۵۰	۳۴۰
درصد ازدیاد طول	۰/۴۶۹	۱/۲۳	۱۴/۴
استحکام فشاری (MPa)	۶۹۰	۵۹۱	۴۳۷
سختی (HBN)	۱۷۳	۱۶۵	۸۷

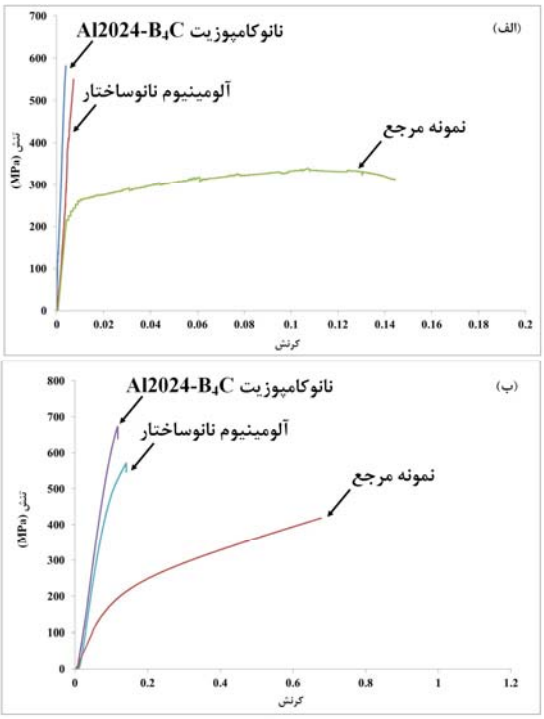
با بررسی بیش‌تر تصویرهای SEM، مشخص می‌شود که در نمونه‌های آسیاکاری شده مقدار رسوبات بیش‌تر و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر است. این توزیع یکنواخت، در نقشه‌های پرتوی X نیز دیده می‌شود. همان‌طور که در ریزساختار نمونه‌ی مرجع قابل مشاهده است، بیش‌تر این رسوبات در مرز دانه‌ها تشکیل شده‌اند. افزون بر این، در تحقیقات انجام شده بر روی آلیاژهای آلومینیم، ثابت شده است که هر چه اندازه‌ی دانه‌ها کوچک‌تر باشد، رسوبات تشکیل شده نیز کوچک‌تر خواهند بود [22]، و این حقیقت، در ریزساختار نمونه‌ها کاملاً به‌چشم می خورد.

نکته‌ی قابل توجه در تصویرهای SEM این است که ریزساختار همه‌ی نمونه‌ها عاری از هرگونه عیب مانند ترک و تخلخل می‌باشد و این، تأثیر مطلوب عملیّات اکستروژن برای متراکم‌سازی پودر را تأیید می‌کند. نحوه‌ی توزیع و اندازه‌ی ذرات تقویت کننده نیز از جمله عواملی هستند که با استفاده از تصویرهای SEM می‌توان به بررسی آن‌ها پرداخت. همان‌طور که در تصویر SEM مربوط به نمونه‌ی Al -B_4C دیده می‌شود، ذرات کاربید بور (نقاط سیاه رنگ) به‌طور کاملاً یکنواخت در زمینه‌ی آلومینیمی توزیع شده‌اند و هیچ‌گونه تجمّع یا خوشه‌ای شدن ذرات مشاهده نمی‌شود. این توزیع یکنواخت ذرات تقویت کننده، تأثیر زیادی در بهبود خواص مکانیکی خواهد داشت. افزون بر این، شکسته شدن و جوش خوردن پی‌درپی ذرات آلومینیم در فرایند آلیاژسازی مکانیکی، منجر به یکنواختی توزیع ذرات B_4C می‌شود. در واقع، فرایند آلیاژسازی مکانیکی با سازوکار جوش سرد- شکست- جوش سرد، باعث نفوذ ذرات تقویت کننده به‌درون ذرات آلومینیم زمینه شده و به این ترتیب، مانع از جدایش یا تجمّع آن‌ها در مرز دانه‌ها می‌شود [17]. باید به این نکته نیز اشاره کرد که تنش اعمالی در عملیّات اکستروژن و تغییر شکل موم‌سان زمینه‌ی آلومینیمی، باعث بازآرایش ذرات تقویت کننده در زمینه می‌شود و به‌این ترتیب، توزیع ذرات در زمینه بهبود می‌یابد.

در جدول (۲)، نتایج به‌دست آمده از آزمون کشش، فشار و سختی‌سنجی نشان داده شده‌اند. نمودار تنش- کرنش مهندسی مربوط به نمونه‌های اکستروژن شده، در شکل(۱۰) دیده می‌شود. در این شکل ملاحظه می‌شود که استحکام‌های تسلیم و کششی پس از انجام آلیاژسازی مکانیکی و افزودن ذرات کاربید بور، افزایش قابل‌توجهی یافته‌اند، در حالی‌که درصد ازدیاد طول به‌شدّت کاهش یافته است.

افزایش استحکام مواد مرکب ذره‌ای زمینه فلزی، به عوامل مختلفی بستگی دارد که از جمله‌ی آنها، می‌توان به نحوه‌ی توزیع ذرات ثانویّه، افزایش چگالی

نابجایی‌ها به‌دلیل عدم تطابق مدول یانگ و ضریب‌های انبساط حرارتی ذره و زمینه، نحوه‌ی انتقال بار از زمینه به ذره، بازیابی دانه‌ها (ریزدانه شدن ساختار) و سازوکارهای استحکام‌بخش هال- پچ و اورُوان [۲٦-۲٤]، اشاره کرد.



شکل ۱۰ مقایسه منحنی تنش- کرنش کششی (الف) و فشاری (ب) نمونه‌های اکسترود شده

تغییر استحکام تسلیم نمونه‌های اکستروژن شده را می‌توان با استفاده از قوانین هال- پِچ و اورُوان توضیح داد. مطابق با قانون هال- پچ، رابطه‌ی استحکام تسلیم با اندازه‌ی میانگین دانه‌ها، به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-n} \quad (۳)$$

که در آن، σ استحکام تسلیم، σ_0 تنش اصطکاکی شبکه، k عدد ثابت و d اندازه‌ی میانگین دانه‌ها می‌باشد [۲۷]. توان n می‌تواند بسته به اندازه‌ی دانه‌ها، از ۰/۵ تا ۱ تغییر کند. در مورد نمونه‌های درشت دانه، مقدار n در رابطه‌ی هال- پچ برابر با ۰/۵ در نظر گرفته می‌شود، امّا، در نمونه‌هایی با اندازه‌ی دانه‌های بسیار ریز (کم‌تر از ۲ میکرومتر)، اگر مقدار n برابر با ۰/۵ در نظر گرفته شود، تغییرات استحکام تسلیم با اندازه‌ی دانه از حالت خطی خارج می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهند که با در نظر گرفتن n=۱، قانون هال- پِچ در مورد نمونه‌های فوق ریزدانه (UFG) به‌طور قابل قبولی صدق می‌کند [22]. در هر صورت، مطابق با قانون هال- پِچ، استحکام تسلیم با اندازه‌ی دانه رابطه‌ی معکوس دارد. پس با کاهش اندازه‌ی دانه‌ها، استحکام تسلیم افزایش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً گفته شد، فرایند آسیاکاری مکانیکی باعث ریزدانه شدن ساختار در حد نانومتر می‌شود (جدول ۲). بنابراین، مطابق با قانون هال- پِچ، استحکام تسلیم آلیاژ نانوساختار از نمونه‌ی مرجع بیش‌تر خواهد بود. ساختارهای دانه‌ریز به ویژه مواد نانوساختار، مرز دانه‌های بسیاری دارند. از آنجا که مرز دانه‌ها به‌عنوان مانع در برابر حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کنند، با افزایش مرز دانه‌ها موانع موجود در مسیر حرکت نابجایی‌ها افزایش می‌یابد و نابجایی‌ها به‌تدریج در پشت مرز دانه‌ها متمرکز می‌شوند. به‌همین دلیل، استحکام زیاد می‌شود، امّا، انعطاف‌پذیری کاهش می‌یابد [۲۸]. از طرف دیگر، بررسی‌های ریزساختاری نشان داده‌اند که افزودن ذرات کاربید بور باعث ریزتر شدن دانه‌های آلیاژ زمینه می‌شود و به‌این ترتیب، زمینه دارای ساختار دانه‌بندی هم‌محور ریزتری نسبت به آلیاژ تقویت نشده می‌شود (جدول ۱). بنابراین، تمرکز نابجایی‌ها در پشت مرز دانه‌ها بیشتر است و استحکام بیش‌تر خواهد بود. دو دلیل عمده برای کوچک‌تر بودن اندازه‌ی دانه‌های زمینه در نمونه‌ی ماده‌ی مرکب نسبت به آلیاژ نانوساختار (بدون تقویت کننده) وجود دارد:

۱- حین اکستروژن ، ذرات B_4C به‌عنوان مکان‌های مناسب برای جوانه‌زنی و وقوع تبلور مجدد دانه‌های زمینه عمل می‌کنند. این، باعث کاهش اندازه‌ی دانه‌ها در فصل مشترک ذره/زمینه می‌شود [۳و۱۸].

بنابراین، از آنجا که تعداد مکان‌های جوانه‌زنی در نمونه‌ی ماده‌ی مرکب بیش‌تر است (به‌دلیل حضور ذرات B_4C)، ریزساختار آن در مقایسه با آلیاژ نانوساختار، ریزدانه‌تر خواهد بود. ۲- همان‌طور که قبلاً گفته شد، حضور ذرات B_4C باعث وقوع بیش‌تر پدیده‌های شکست و جوش سرد حین آسیاکاری مکانیکی می‌شود و به‌این ترتیب، اندازه‌ی دانه‌های زمینه کاهش بیش‌تری می‌یابند.

تأثیر حضور ذرات B_4C بر افزایش استحکام را می‌توان با استفاده از سازوکار استحکام بخشی اورُوان نیز توجیه کرد. رابطه‌ی اورُوان برای محاسبه‌ی تنش برشی لازم برای عبور نابجایی از فاصله‌ی بین ذرات موجود در زمینه، به‌صورت زیر است:

$$\tau = \frac{\sqrt{3}}{3}.\frac{bE}{\lambda} \qquad (٤)$$

که در آن، λ فاصله‌ی بین ذرات، E مدول کش‌سان، b بردار برگرز نابجایی هستند [22]. بر اساس این سازوکار، هر چه فاصله‌ی بین ذرات موجود در زمینه (شامل رسوبات و ذرات تقویت کننده) کم‌تر باشد، تنش لازم برای عبور نابجایی‌ها (τ) از بین موانع (ذرات) افزایش می‌یابد و استحکام زیاد می‌شود. به‌عبارت بهتر، نابجایی‌ها در پشت موانع قفل شده و موجب کارسختی در ماده می‌شوند. هم‌زمان با کارسختی ماده، استحکام هم افزایش پیدا می‌کند [8].

مقادیر E و b برای آلیاژهای آلومینیم، به‌ترتیب برابر با ۷۰ GPa و ۰/۲ nm می‌باشد [21]. مقدار λ نیز با توجه به قطر ذرات موجود در زمینه و کسر حجمی آن‌ها که به‌وسیله‌ی نرم‌افزار تحلیل تصویری کِلمکس به‌دست آمد، در جدول (۳) دیده می‌شود. با توجه به این داده‌ها، می‌توان مشاهده کرد که مقدار تنش برشی محاسبه شده در رابطه اورُوان برای نمونه‌ی ماده‌ی مرکب بیش‌ترین مقدار و برای نمونه مرجع، کم‌ترین است.

جدول ۳ تنش برشی اورُوان محاسبه شده برای نمونه‌های مورد مطالعه

نمونه	فاصله‌ی میانگین ذرات (μm)	تنش برشی اورُوان (MPa)
نمونه‌ی مرجع	٦/٩	۱/۱
آلیاژ AA2024 نانوساختار	۳/۱	۲/٦
نانوماده‌ی مرکب AA2024-B_4C	۲/۱	۳/۸

در مورد استحکام فشاری نیز رابطه‌ی هال- پِچ صادق است و ساختارهای ریزدانه، استحکام فشاری بیش‌تری دارند. نکته‌ی قابل توجه این است که درست مانند نتایج به‌دست آمده از آزمون کشش، در آزمون فشار نیز آلیاژ نانوساختار نسبت به نمونه‌ی مرجع انعطاف‌پذیری کم‌تری داشته است و کرنش اندکی را تا شکست تحمّل کرده است. با افزوده شدن ۵ درصد وزنی B_4C به آلیاژ نانوساختار، استحکام فشاری افزایش و انعطاف‌پذیری کاهش یافته است، چرا که اندازه‌ی دانه‌های زمینه در نمونه‌ی ماده‌ی مرکب کوچک‌تر از آلیاژ نانوساختار (بدون تقویت کننده) است. افزون بر این، به‌دلیل حضور ذرات کاربید بور در ساختار، سازوکار استحکام‌دهی اورُوان نیز فعّال می‌شود و به افزایش استحکام فشاری نمونه‌ی ماده‌ی مرکب کمک می‌کند. ضمن این‌که ذرات B_4C جوانه‌زنی و رشد ترک را به‌ویژه در مراحل اولیّه‌ی بشکه‌ای شدن، به‌تأخیر می‌اندازد و از این طریق، باعث افزایش استحکام فشاری می‌شوند.

با توجه به داده‌های جدول (۲) و نمودار تنش- کرنش، انجام عملیّات آسیاکاری و افزودن ذرات کاربید بور منجر به کاهش ۹٦ درصدی در انعطاف‌پذیری آلیاژ ۲۰۲٤ شده است. در واقع، انعطاف‌پذیری کم از جمله

محدودیت‌های مواد مرکب زمینه آلومینیمی در مقایسه با آلیاژهای آلومینیم است.

ذرات تقویت کننده‌ی سرامیکی، به‌طور ذاتی دارای استحکام بالا و شکنندگی زیادی‌اند و این‌ها، از ویژگی‌های مواد سرامیکی هستند. تفاوت این رفتار با زمینه‌ی آلومینیمی، موجب پیدایش تمرکز تنش و حالت سه بعدی تنش در اطراف ذرات تقویت کننده می‌شود. حضور تنش‌های سه بعدی در اطراف ذرات تقویت کننده، کاهش میزان ازدیاد طول ماده‌ی مرکب را به‌دنبال دارد. در واقع، تنش‌های سه بعدی تغییر شکل زمینه را در فضای بین ذرات تقویت کننده که در نزدیکی هم قرار دارند، محدود می‌کند. این خود موجب تمرکز سیلان و ایجاد تنش‌های موضعی بیش از تنش تسلیم زمینه می‌شود و در نهایت، شکست نمونه‌ها بدون تغییر شکل موم‌سان قابل‌ملاحظه (یا بدون ایجاد گلویی) رخ می‌دهد. بنابراین، هر چه اندازه‌ی ذرات ثانویّه و دانه‌های زمینه و نیز، فاصله‌ی بین ذرات کم‌تر باشد، اگر چه استحکام کششی نمونه‌ها افزایش می‌یابد (طبق رابطه‌های هال- پِچ و اورُوان)، تمرکز تنش در فضای بین ذرات بیش‌تر شده و تغییر شکل موم‌سان زمینه‌ی آلومینیمی در این فضای محدود به‌شدّت کاهش می‌یابد [29].

انهدام مواد مرکب زمینه فلزی، عمدتاً به ترک خوردگی و شکستن ذرات تقویت کننده و تشکیل حفره در فصل مشترک ذره/زمینه مربوط است [30]. یکی از نکته‌های بسیار مهم قابل مشاهده در سطح شکست نانوماده‌ی مرکب AA2024-B_4C شکل(۱۱) این است که ذرات کاربید بور در تصویر دیده نمی‌شوند. به‌عبارت بهتر، گسست بین ذره و زمینه در این نمونه در اثر اعمال بار رخ نداده است. این رفتار بیان‌گر آن است که اتصال بین ذره/زمینه در مواد مرکب تولید شده به‌روش آلیاژسازی مکانیکی بسیار قوی است و به‌راحتی دچار شکست نمی‌شود. به‌عبارت بهتر، فصل مشترک بین ذره/زمینه از کیفیّت متالورژیکی خوبی (بودن ترک یا تخلخل) برخوردار است و سازوکار انتقال بار از زمینه به ذره، به‌راحتی و به‌سرعت اتفاق افتاده است [10,14].

حضور ذرات B_4C، منجر به ایجاد محدودیّت در تغییر شکل موم‌سان زمینه می‌شود و در نتیجه‌ی ایجاد تنش‌های سه محوری و تمرکز تنش زیاد در نواحی بین ذرات، شکست ترد و عدم انعطاف‌پذیری در نمونه‌ی ماده‌ی مرکب مشاهده می‌شود. در مجموع، در نمونه‌ی ماده‌ی مرکب به‌دلیل حضور ذرات سرامیکی ترد و بالا بودن تنش‌های موضعی، شکست ماده به‌صورت ترد است.

با توجه به عدم حضور ذرات تقویت کننده در نمونه‌ی مرجع، مناطق دارای تمرکز تنش به‌شدّت کاهش یافته‌اند و بنابراین، انعطاف‌پذیری و کرنش بیش‌تری در ماده مشاهده می‌شود. در شکل (۱۱-الف)، می‌توان حفره‌های کوچکی را که از مشخصه‌های وقوع شکست نرم هستند، در سطح شکست نمونه مشاهده کرد. در واقع، می‌توان گفت که جوانه‌زنی حفره‌ها در نمونه‌ی مرجع در محل آخال‌های موجود در زمینه رخ داده است و سپس، این حفره‌ها رشد کرده و به‌هم پیوسته‌اند و در نهایت، منجر به شکست نمونه شده‌اند. به این سازوکار شکست، شکست حفره‌دار می‌گویند. اگر زمینه عاری از هرگونه آخال باشد، جوانه‌زنی حفره‌ها در مرز دانه‌ها رخ می‌دهد [31,23].

نکته‌ی قابل‌توجه دیگری که در تصویرهای سطح شکست نمونه‌ها وجود دارد این است که به‌دلیل کم‌تر بودن انعطاف‌پذیری نمونه‌ی ماده‌ی مرکب در مقایسه با آلیاژ نانوساختار (به‌دلیل حضور ذرات کاربید بور)، سطح شکست آن صاف‌تر است. البته، در نمودار تنش-کرنش نیز دیده می‌شود که آلیاژ آلومینیم نانوساختار و ماده‌ی مرکب بر پایه‌ی آن، بدون تغییر شکل موم‌سان (یا بدون ایجاد گلویی) و به‌صورت کاملاً ترد دچار شکست شده‌اند. درحالی‌که نمونه‌ی مرجع پس از مقدار زیادی تغییر شکل موم‌سان و پس از عبور از

نقطه‌ی گلویی، دچار شکست شده است. درست به‌همین دلیل است که استحکام‌های تسلیم و کششی نهایی در دو نمونه‌ی اوّل با هم برابرند. به‌طور کلی، در مواد نانوساختار موانع در مسیر حرکت نابجایی‌ها بسیار زیاد هستند (به‌دلیل ریزدانگی) و به‌همین دلیل، نابجایی‌ها به‌سختی حرکت می‌کنند و قابلیّت کارسخت شدن در این مواد بسیار کم است. به‌عبارت بهتر، این مواد تغییر شکل موم‌سان قابل‌ملاحظه‌ای ندارند و پس از عبور از نقطه‌ی تسلیم، بدون ایجاد گلویی و به‌صورت کاملاً ترد می‌شکنند [33].

یکی دیگر از دلایل پایین بودن انعطاف‌پذیری نمونه‌ی ماده‌ی مرکب نسبت به آلیاژ تقویت نشده، کم‌تر بودن سطح زیر نمودار تنش- کرنش است. همان‌طور که در شکل (۱۰) دیده می‌شود، سطح زیر نمودار تنش- کرنش نمونه‌ی مرجع که بیش‌ترین مقدار ازدیاد طول را دارد، از سایر نمونه‌ها بیش‌تر است. برعکس، سطح زیر نمودار تنش- کرنش نمونه‌ی ماده‌ی مرکب که پایین‌ترین درصد ازدیاد طول را دارد، از سطح زیر نمودار تنش- کرنش سایر نمونه‌ها کم‌تر است.

با توجه به داده‌های جدول (۲)، سختی نمونه‌ی مرجع پس از آسیاکاری مکانیکی تقریباً دو برابر شده است که دلیل اصلی آن، مطابق با قانون هال- پِچ، ریزدانه شدن ساختار حین آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد:

$$H=H_0+KD^{-1/2} \qquad (۵)$$

در این رابطه، H_0 سختی نمونه‌ی دانه‌درشت تاب‌کاری شده، D اندازه‌ی دانه و K عدد ثابت است [34]. با توجه به این‌که سختی کاربید بور خیلی بیش‌تر از سختی آلومینیم است، افزایش سختی با افزودن کاربید بور، دور از انتظار نیست. این رفتار، با توجه به قانون مخلوط‌ها نیز به‌راحتی قابل تحلیل است. بنابراین، بدیهی است که سختی آلیاژ نانوساختار پس از افزوده شدن ذرات کاربید بور، باز هم افزایش می‌یابد. افزایش سختی با افزوده شدن ذرات تقویت کننده، به سازوکار استحکام‌دهی ذرات پراکنده (سازوکار اوروان) نسبت داده می‌شود، زیرا با افزوده شدن ذرات کاربید بور به زمینه‌ی آلومینیمی، تعداد موانع موجود در مسیر حرکت نابجایی‌ها افزایش می‌یابد و به‌این ترتیب، سختی افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

با آسیاکاری مکانیکی پودر AA2024 به‌مدّت زمان ۵۰ ساعت، اندازه‌ی دانه‌ها از ۱۰۷ میکرومتر به ٤٨ نانومتر و با افزودن ذرات کاربید بور، به ۳۱ نانومتر کاهش یافت. بررسی‌های ریزساختاری در نمونه‌های اکستروژن شده، حضور رسوبات بین‌فلزی $CuMgAl_2$ در ریزساختار را نشان دادند، با تأکید بر این نکته که مقدار این رسوبات در نمونه‌های آسیا شده (نانوساختار) بیش‌تر و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر بود. نتایج آزمون‌های مکانیکی نیز نشان دادند که استحکام تسلیم و سختی آلیاژ مورد نظر قبل از آسیاکاری مکانیکی، به‌ترتیب برابر با ۲۰٦ MPa و ۸۷ برینل بوده‌اند که با انجام ۵۰ ساعت آسیاکاری و افزودن ۵ درصد وزنی B_4C، به‌ترتیب به ۵۸۲ MPa و ۱۷۳ برینل افزایش یافتند. امّا، این تغییرات منجر به کاهش ۹٦ درصدی انعطاف‌پذیری آلیاژ آلومینیم ۲۰۲٤ (از ۱٤/٤ درصد به ۰/۵ درصد) شد و نحوه‌ی شکست آن را از شکست نرم به ترد تغییر داد.

مراجع

۱. ولی بیگلو، ن.، آذری خسروشاهی، ر.، "بررسی تأثیر نانو ذرات Al_2O_3 بر رفتار پیرسختی و خواص مکانیکی

نانوکامپوزیت $Al-4.5\%Cu/Al_2O_3$ تهیه شده به روش ریخته‌گری گردابی"، نشریه مهندسی متالورژی و مواد، سال بیست و سوم، شماره دو، صص ٤٤-٣٣، (١٣٩١).

2. Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E., Hajizamani, M., "Hot Extrusion Process Effect on Mechanical Behavior of Stir Cast Al Based Composites Reinforced with Mechanically Milled B_4C Nanoparticles", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 27, No. 12, pp. 1113-1119, (2011).

3. Suresh, S., Mortensen, A., Needleman A., "Fundamentals of Metal- Matrix Composites", Butterworth-Heinemann, London, (1993).

٤. میرزایی، م.، آقایی خفری، م.، شکوه‌فر، ع.، "تاثیر پارامترهای عملیات حرارتی پیرسختی بر رفتار تغییر شکل آلیاژ AA2024"، هشتمین کنگره سالانه انجمن مهندسین متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، (١٣٨٢).

٥. جعفری بهرام آبادی، م.، عباسی، م.ح.، عنایتی، م.ح.، کریم زاده، ف.، "بررسی رفتار پیرسختی در آلیاژ نانوساختار AA2024 تولید شده به روش آسیاب کاری مکانیکی"، دومین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، (١٣٨٧).

٦. رضوی حسابی، ز.، "اثر نانوذرات آلومینا بر فرآوری و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت $Al-5\%volAl_2O_3$ "، پایان‌نامه دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، فروردین(١٣٨٧).

7. Khakbiz, M., Akhlaghi, F., "Synthesis and structural characterization of $Al–B_4C$ nano-composite powders by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 482, pp 516–521, (2009).

8. Rahimian, M., Parvin, N., Ehsani, N., "Investigation of Particle Size and Amount of Alumina on Microstructure and Mechanical Properties of Al Matrix Composite Made by Powder Metallurgy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 1031–1038, (2010).

9. Ye, J., He, J., Schoenung, J.M., "Cryomilling for the Fabrication of a Particulate B_4C Reinforced Al Nanocomposite: Part I. Effects of Process Conditions on Structure", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 37, pp 3099-3109, (2006).

10. Han, B.Q., Ye, J., Tang, F., Schoenung, J., Lavernia, E.J., "Processing and behavior of nanostructured metallic alloys and composites by Cryomilling", *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 1660–1672, (2007).

11. Nie, C., Gu, J., Liu, J., Zhang, D., "Investigation on Microstructures and Interface Character of B_4C Particles reinforced 2024Al Matrix composites Fabricated by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 454, pp. 118–122, (2008).

12. Koch, C.C., "Optimization of Strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals", *Scripta Materialia*, Vol. 49, pp. 657–662, (2003).

13. Ye, J., Han, B.Q., Lee, Z., Ahn, B., Nutt, S.R., Schoenung, J.M., "A tri-modal aluminum based composite with super-high strength", *Scripta Materialia,* Vol. 53, pp. 481- 486, (2005).

١٤. محسنی، م.، رحیمی، ش.، کریم‌زاده، ف.، "استحاله فازی فولاد CK45 نانو ساختار حین فرآیند آسیاب کاری مکانیکی"، دومین همایش

مشترک انجمن مهندسین متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، (۱۳۸۷).

۱۵. علیزاده، ع.، عبدالهی، ع.، نصیری، ز.، " مقایسه ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت Al-B_4C تولید شده به روش‌های ریخته-گری گردابی، متالورژی پودر و آلیاژسازی مکانیکی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هشتم، شماره اول، صص. ۲۹-۲۱، (۱۳۹۳).

16. Williamson, G.K., Hall, W.H., "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, No. 1, pp. 22-31, (1953).

۱۷. عبدالهی، ع.، علیزاده، ع.، بهاروندی، ح.، "بررسی تأثیر ذرات کاربید بور و زمان آسیاکاری مکانیکی بر ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت AA2024-B_4C"، علم و مهندسی سرامیک، جلد ۲، شماره ۱، صص. ۴۳-۲۵، (۱۳۹۲).

18. Chawla, N., Chawla, K.K., "Metal Matrix Composites", *Springer*, New York,(2006).

19. Porter, P.A., Easterling, K.E., "phase Transformation in Metals and Alloys", Van Nostrand Reinhold Company, England,(1981).

20. Avner, S.H., "Introduction to Physical Metallurgy", *McGraw-Hill*, New York, (1974).

21. Totten, G.E., MacKenzie, D.S., "Handbook of Aluminum", *Marcel Dekker Inc*., New York,(2003).

22. Mahmudi, R., "grain boundary strengthening in a fine grained aluminum alloy", Scripta Materialia, Vol. 32, No. 5, pp. 781-786,(1995).

23. Wang, Z., Song, M., Sun, C., Xiao, D., He, Y., "Effect of extrusion and particle volume fraction on the mechanical properties of SiC reinforced Al–Cu alloy composites", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 6537–6542, (2010).

24. Ezatpour, H.R., Beygi, H., Sajjadi, S.A., Torabi parizi, M., "microstructure and mechanical properties of Al-Al_2O_3 micro and nano composite fabricated by a novel stire casting route", *2nd Conferences on Application of nanotechnology in Science*, Engineering and Medicine, Mashhad- Iran, (2011).

25. Sajjadi, S.A., Ezatpour, H.R., Torabi Parizi, M., "Comparison of microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy/Al_2O_3 composites fabricated by stir and compo-casting processes", *Materials and Design*. Vol. 34, pp. 106–111, (2012).

۲۶. میرحسینی، ح.، اسدی، و.، "ساخت و بررسی عملیات حرارتی کامپوزیت ریختگی Al356-Al_2O_3" پنجمین کنگره سالانه انجمن مهندسین متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، (۱۳۸۰).

27. Dieter, G.E., "Mechanical Metallurgy", *McGraw-Hill*, New York, (1986).

28. Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E., "Mechanical properties and wear behavior of Al–2 wt.% Cu alloy composites reinforced by B_4C nanoparticles and fabricated by mechanical milling and hot extrusion", *Material Charanterization*, Vol. 67, pp. 119-128, (2011).

29. Abdollahi, A., Alizadeh, A., Baharvandi, H.R., "Dry sliding tribological behavior and mechanical properties of AA2024–5wt.%B_4C nanocomposite produced by mechanical milling and hot extrusion", *Materials and Design*, Vol. 55, pp. 471-481, (2014).

۳۰. پاکدل، ا.، فرهنگی، ح.، امامی، م.، "تأثیر دمای اکستروژن بر میزان تخلخل و انعطاف پذیری کامپوزیت Al-SiCp" دومین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، (۱۳۸۷).

31. Razavi Tousi, S.S., Yazdanirad, R., Salahi, E., Razavi, M., "Effect of milling time and addition of alumina powder on the structural properties and fracture surface of nanocrystalline Al", *Materials Science-Poland*, Vol. 27, No. 3, pp. 875-884, (2009).

32. Kang Y.C., Chan S.L.I., "Tensile properties of nanometric Al2O3 particulate-reinforced aluminum matrix composites", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 85, pp. 438–443, (2004).

33. Cheng, S., Ma, E., Wang, Y.M., Kecskes, L.J., Youssef, K.M., Koch, C.C., Trociewitz, U.P., Han, K., "Tensile properties of in situ consolidated nanocrystalline Cu", *Acta. Materialia*, Vol 53, pp. 1521–1533, (2005).

34. Wang, Z.B., Tao, N.R., Li S., Wang, W., Liu, G., Lu, J., "Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 352, pp.144–149, (2003).

بررسی تجربی تأثیر متغیرهای نورد گرم بر دماهای بحرانی در فولاد لوله‌ی انتقال گاز طبیعی نوع X70 *

مصطفی نخعی (۱) مسعود رخش خورشید(۲) سیدحجت هاشمی (۳)

چکیده

دماهای بحرانی در یک فرایند ترمومکانیکی، در تعیین ریزساختار نهایی و خواص مکانیکی فولادهای کم‌آلیاژ و پراستحکام اهمیّت زیادی دارند. در تحقیق حاضر، از زمان‌بندی میانگین برای تعیین دماهای بحرانی در عملیّات ترمومکانیکی فولاد API X70 استفاده شده است. این فولاد وارداتی است و کاربردهای گسترده‌ای در خطوط قطور و پرفشار انتقال گاز طبیعی و شبکه‌های انتقال نفت در ایران دارد. دماهای بحرانی، در شرایط مختلف تغییر شکل شامل نرخ و میزان کرنش و زمان میان‌مرحله‌ای نورد تعیین شدند و تأثیر هر یک از متغیرهای تغییر شکل بر دمای بحرانی عدم وقوع تبلور مجدد (T_{nr}) برای فولاد مذکور بررسی شد. نتایج نشان دادند که T_{nr} با افزایش کرنش کاهش و با افزایش نرخ کرنش از $0.1\ s^{-1}$ به $1\ s^{-1}$، افزایش می‌یابد. افزون بر این، T_{nr} با افزایش زمان میان‌مرحله‌ای کاهش یافت. مقایسه‌ی نتایج حاصل از روش زمان‌بندی میانگین با مقادیر به‌دست آمده از رابطه‌های تجربی و داده‌های آزمایشگاهی برای فولاد مشابه، نشان‌دهنده‌ی مطابقت خوب بین این مقادیر بود. با توجه به کمبود داده‌های تجربی، نتایج حاصل می‌توانند در بومی شدن تولید این فولاد استفاده شوند.

واژه‌های کلیدی تغییر شکل گرم، دمای عدم وقوع تبلور مجدد، آزمون پیچش گرم، فولاد خط لوله API X70.

Experimental Study of the Effect of Hot Rolling Parameters on Critical Temperatures for API X70 Pipeline Steel

M. Nakhaei M. Rakhshkhorshid S. H. Hashemi

Abstract

The critical temperatures of a thermomechanical process have a great importance for the final microstructure and mechanical properties of high strength low alloy steels. In this study, the average scheduling was used to determine the critical temperatures of API X70 steel. This steel is extensively used in Iran for large diameter, high-pressure gas transportation pipelines as well as the oil transmission networks. The critical temperatures in various conditions including different strains, strain rates (from 0.1 to 1 s^{-1}) and rolling interpass times were determined and the effects of these parameters on no-recrystallization critical temperature (T_{nr}) was investigated. The results showed that T_{nr} decreased with an increase in the strain and strain rate. In addition, it was observed that T_{nr} increased with a decrease in the interpass time. A good agreement was found between the results of this research with those of existing empirical relations and those of similar steel. With regard to the lack of experimental data, the results obtained in the present study can be used for production of API X70 steel in Iran.

Key Word Hot ddeformation, No-recrystallization temperature, Hot torsion test, API X70 Pipeline steel.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۲/۳۰ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ۹۳/۱۱/٦ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه بیرجند.

(۲) استادیار مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی بیرجند.

(۳) نویسنده‌ی مسئول، استاد مهندسی مکانیک، گروه پژوهشی مطالعات لوله و صنایع وابسته، دانشگاه بیرجند.

مقدمه

فولاد API X70، یکی از پرکاربردترین فولادها در خطوط پرفشار انتقال گاز طبیعی است. تحقیق روی این فولاد، عموماً به‌منظور بهبود خواص مکانیکی با بهینه کردن فرایند ترمومکانیکی و یا اصلاح ترکیب شیمیایی آن متمرکز شده است. بنابراین، در حالی‌که در بعضی از مقاله‌ها پدیده‌های ریزساختاری حاصل از فرایندهای ترمومکانیکی بررسی شده‌اند [3-1]، در مطالعات دیگر، بهبود ترکیب شیمیایی این فولاد مورد توجه قرار گرفته است [4,5]. عملیّات ترمومکانیکی، از نورد کنترل شده و سرمایش سریع تشکیل شده است. نورد کنترل شده، در دو مرحله‌ی نورد خشن و نورد پرداخت انجام می‌شود. به‌منظور تعیین محدوده دمای نورد خشن و پرداخت و کنترل ریزساختار و خواص مکانیکی نهایی فولاد، تعیین هر چه دقیق‌تر دماهای بحرانی عملیّات ترمومکانیکی، شامل دمای عدم وقوع تبلور مجدد (T_{nr}) به‌عنوان کم‌ترین دمای کامل شدن پدیده‌ی تبلور مجدد (جای‌گزینی دانه‌های تغییر شکل یافته با دانه‌های بدون کرنش) در فولاد و دماهای شروع و پایان استحاله‌ی آستنیت (A_{r3} و A_{r1})، از اهمیّت بسیاری برخوردار است [6].

از آزمون پیچش گرم با زمان‌بندی میانگین (Average Schedule) برای تعیین دماهای بحرانی استفاده می‌شود. در این روش، زمان‌بندی در هر گذر نورد، کرنش، نرخ کرنش، زمان میان‌مرحله‌ای و سرعت سرمایش ثابت فرض می‌شود [7]. از نمودارهای تنش معادل- کرنش معادل به‌دست آمده از این آزمون، برای ترسیم تنش سیلان متوسط بر حسب عکس دمای هر یک از مراحل نورد شبیه‌سازی شده استفاده شده و دماهای بحرانی تعیین می‌شوند [12-8]. کالوُ و همکاران [6]، از زمان‌بندی واقعی و انجام آزمون پیچش با سرمایش پیوسته و نرخ کرنش پایین، برای تعیین دقیق‌تر دماهای بحرانی استفاده کرده‌اند. ماکاگ‌نو و همکاران [13]، دماهای بحرانی را برای سه فولاد ریزآلیاژی با ترکیب‌های مختلف عناصر آلیاژی، با استفاده از اطلاعات واقعی فرایند نورد و روش زمان‌بندی میانگین محاسبه کرده‌اند. آن‌ها با مقایسه‌ی نتایج، دریافته‌اند که مطابقت خوبی بین دماهای به‌دست آمده از این دو روش وجود دارد. بنابراین، آزمون پیچش گرم روش مناسبی برای تعیین دماهای بحرانی و شبیه‌سازی فرایندهای نورد صنعتی می‌باشد. در چند تحقیق، با استفاده از مدل‌سازی تنش سیلان متوسط مبتنی بر روابط تجربی موجود و مقایسه‌ی آن‌ها با مقادیر به‌دست آمده از اطلاعات واقعی خط نورد برای فولادهایی با ترکیب شیمیایی متفاوت، نسبت به توسعه و بهبود مدل‌های مناسب برای مدل‌سازی ریاضی و پیشنهاد الگوریتمی برای شبیه‌سازی نمودارهای تنش سیلان متوسط و دماهای بحرانی اقدام شده است [14-16]. افزون بر این، چند محققن تأثیر متغیرهای مختلف عملیّات ترمومکانیکی و ترکیب شیمیایی را بر خواص مکانیکی و دماهای بحرانی فولادهای ترمومکانیکی بررسی کرده‌اند. وِگا و همکاران [17]، تأثیر عناصر تیتانیم و نیتروژن را بر دماهای بحرانی و اندازه‌ی دانه‌ی آستنیت اولیّه بررسی کرده‌اند. تحقیقات دیگر در این زمینه، نشان‌دهنده‌ی تأثیر متغیرهای مختلف عملیّات ترمومکانیکی مانند کرنش مؤثر، نرخ کرنش و زمان میان‌مرحله‌ای نورد بر رفتار کار گرم و دماهای بحرانی فولادهای ترمومکانیکی بوده‌اند [21-18].

در این تحقیق، از زمان‌بندی میانگین برای تعیین دماهای بحرانی در عملیّات ترمومکانیکی فولاد API X70 استفاده شده است. در ادامه، دماهای بحرانی در شرایط مختلف تغییر شکل شامل نرخ و میزان کرنش و زمان میان‌مرحله‌ای نورد تعیین و اثر هر یک از متغیرهای تغییر شکل بر دمای بحرانی T_{nr} فولاد خط لوله از نوع API X70 بررسی خواهد شد. پس از آن، نتایج به‌دست آمده از این روش با نتایج حاصل از روابط تجربی و داده‌های آزمایشگاهی برای فولادی مشابه مقایسه خواهد شد.

مواد و روش تحقیق

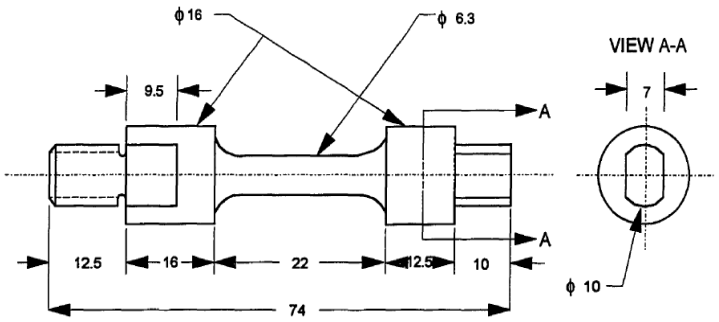
ترکیب شیمیایی فولاد API X70 مورد استفاده در تحقیق حاضر، در جدول (۱) آورده شده است [22].

از دستگاه پیچش گرم در آزمایشگاه کار گرم دانشگاه مَک-گیل کانادا برای انجام آزمون‌ها استفاده شد. این دستگاه، به کامپیوتر مجهز بود و بر روی بستر یک دستگاه تراش سوار شده بود. گشتاور مورد نیاز، توسط یک موتور هیدرولیک با قابلیّت اعمال گشتاور حداکثر برابر با ۱۰۰ نیوتن‌متر با سرعت‌های مختلف تا ٦٢٨ دور بر دقیقه، تأمین می‌شد. از نرم‌افزار تست‌استار (TestStar^{TM}) برای کنترل موتور هیدرولیکی استفاده می‌شد. در این دستگاه، بار اعمالی توسط یک گشتاورسنج و مقدار پیچش توسط یک مبدّل دورانی اندازه‌گیری می‌شد. گرما توسط یک کوره‌ی تابشی با قابلیّت گرمایش تا دمای ۱٤۰۰ ºC تأمین می‌شد. یک دماسنج به مرکز قطعه‌کار متصل شده بود تا تغییرات دما حین انجام عملیّات ترمومکانیکی کنترل شود.

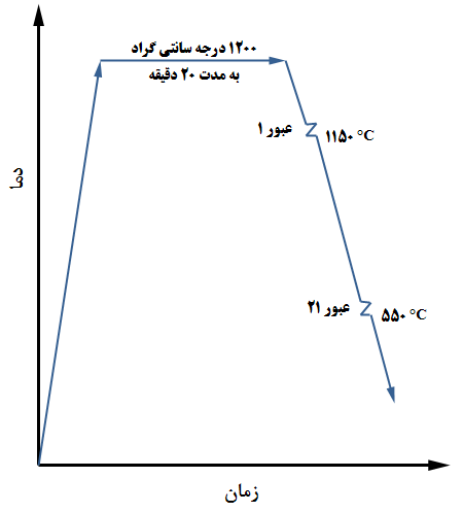
شکل و ابعاد نمونه‌ی پیچش گرم، در شکل (۱) نشان داده شده‌اند [23]. زمان‌بندی میانگین مورد استفاده برای تعیین دماهای بحرانی عملیّات ترمومکانیکی، در شکل (۲) نشان داده شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد API X70 همراه با مقادیر بیشینه‌ی مورد نظر مطابق با استاندارد API 5L [22]

عنصر آلیاژی	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	Mo	Ti	Cr	Ni	V	Cu
درصد وزنی	۰/۰۵	۱/۵	۰/۲	۰/۰۰۸	۰/۰۱۵	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۲٤	۰/۰۱۸	۰/۰۱	۰/۱۸۷	۰/۰٤	۰/۰۱
مقدار بیشینه	۰/۲٤	۱/٤	–	۰/۰۲۵	۰/۰۱۵	–	–	–	۰/۰٦	–	–	–	–



شکل ۱ شکل و ابعاد نمونه‌ی استاندارد آزمون پیچش گرم (ابعاد به میلی‌متر) [23].



شکل ۲ جزئیات عملیّات ترمومکانیکی اجرا شده در آزمون فشار گرم

همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است، نمونه‌ها ابتدا به‌منظور آستنیتی شدن و کسب اطمینان از انحلال کاربیدها و نیتریدهای نایوبیم [24]، در دمای ºC ۱۲۰۰ به‌مدّت ۲۰ دقیقه نگه‌داری شدند و سپس، تا دمای ºC ۱۱۵۰ سرد شدند. در ادامه، زمان‌بندی میانگین در ۲۱ گذر و چهار حالتِ نشان داده شده در جدول (۲)، به‌اجرا گذاشته شد. به‌منظور کسب اطمینان از به‌دست آوردن هر سه دمای بحرانی، آخرین گذر تغییر شکل در دمای ºC ۵۵۰ انجام شد. مشخصّات آزمون‌ها، در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲ مشخصّات آزمون‌های پیچش گرم انجام شده

شماره‌ی آزمون	کرنش در هر مرحله (ε)	نرخ کرنش در هر مرحله ($\dot{\varepsilon}$, s^{-1})	زمان میان‌مرحله‌ای (Δt, s)
۱	۰/۲	۱	۳۰
۲	۰/۲	۰/۱	۳۰
۳	۰/۲	۱	٦۰
٤	۰/۵	۱	۳۰

همان‌طور که در جدول (۲) نشان داده شده است، آزمون‌ها در کرنش‌های ۰/۲ و ۰/۵، نرخ کرنش‌های ۱ و ۰/۱ بر ثانیه و زمان میان‌مرحله‌ای ۳۰ و ٦۰ ثانیه انجام شده است. در مجموع، چهار حالت مختلف تحت آزمون قرار گرفت. به‌منظور بررسی تأثیر کرنش، نرخ کرنش و زمان میان‌مرحله‌ای بر دماهای بحرانی، به‌ترتیب آزمون‌های ۱ و ٤، آزمون‌های ۱ و ۲ و آزمون‌های ۱ و ۳ با یک‌دیگر مقایسه شدند.

نتایج و بحث

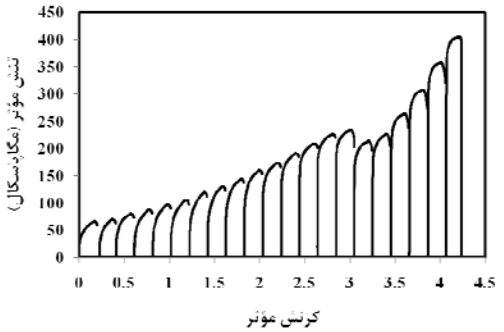
همان‌گونه که در مقدمه گفته شد، برای تعیین دماهای بحرانی، از آزمون پیچش گرم با زمان‌بندی میانگین استفاده شده است. در این روش زمان‌بندی، در هر گذر نورد (معادل با هر مرحله پیچش گرم)، کرنش، نرخ کرنش، زمان میان‌مرحله‌ای و سرعت سرمایش ثابت در نظر گرفته شد. پس از انجام آزمون، مقادیر تنش و کرنش معادل برای هر گذر، با استفاده از رابطه‌های (۱) و(۲) محاسبه شد [18]:

$$\sigma_{eq} = \frac{\sqrt{3}\tau(3+m+n)}{2\pi r^3} \qquad (۱)$$

$$\varepsilon_{eq} = \frac{r\varphi}{L\sqrt{3}} \qquad (۲)$$

در این دو رابطه، σ_{eq} و ε_{eq} به‌ترتیب تنش و کرنش معادل، τ گشتاور اندازه‌گیری شده توسط گشتاورسنج، φ زاویه‌ی پیچش اندازه‌گیری شده توسط مبدّل دورانی، L و r طول و قطر نمونه‌ی آزمون (به‌ترتیب برابر با ۰/۸۷۵ اینچ (۲۲/۲۲۵ میلی‌متر) و ۰/۲۵۰ اینچ (٦/۳۵ میلی‌متر))، و m و n ثابت‌های آزمون (به‌ترتیب برابر با ۰/۱۷ و ۰/۱۳) می‌باشند [18].

با محاسبه‌ی تنش و کرنش معادل در هر گذر، می‌توان تنش سیلان متوسط را بر حسب 1000/T رسم کرد و با تفسیر تغییرات حاصل، دماهای بحرانی را به‌دست آورد. نمونه‌ای از نمودارهای تنش و کرنش به‌دست آمده با استفاده از این روش، در شکل (۳) (مربوط به آزمون (۳)) نشان داده شده است.



شکل ۳ نمودار تنش- کرنش مربوط به آزمون ۳ (کرنش ۰/۲، نرخ کرنش ۱ بر ثانیه و زمان میان‌مرحله‌ای ٦۰ ثانیه)

تنش سیلان متوسط (σ_{av}) در هر گذر را می‌توان از رابطه‌ی(۳) محاسبه کرد [18]:

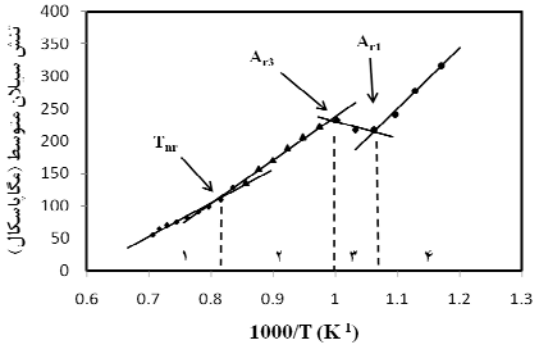
$$\sigma_{av} = \frac{1}{\varepsilon_b - \varepsilon_a}\int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_b}\sigma_{eq}\,d\varepsilon_{eq} \qquad (۳)$$

در این رابطه، ε_a و ε_b به‌ترتیب مقادیر کرنش در شروع و پایان هر گذر نورد هستند. مقدار انتگرال در رابطه‌ی(۳) را می‌توان به‌صورت عددی و با محاسبه‌ی مساحت زیر نمودار با استفاده از رابطه‌ی (٤)، تخمین زد [18]:

$$\int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_b} \sigma_{eq} d\varepsilon_{eq} = \Sigma_{i=0}^{N} \frac{\sigma_i + \sigma_{i+1}}{2} \times \left(\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i\right) \qquad (٤)$$

در این رابطه، N تعداد بازه‌های تقسیم‌بندی در فاصله‌ی ε_a تا ε_b می‌باشد.

شکل (٤)، نمودار تنش سیلان متوسط بر حسب معکوس دمای مطلق را برای آزمون یک نشان می‌دهد.



شکل ٤ نمودار تنش سیلان متوسط بر حسب معکوس دمای مطلق برای آزمون ۱ (کرنش ۰/۲، نرخ کرنش ۱ بر ثانیه و زمان میان‌مرحله‌ای ۳۰ ثانیه).

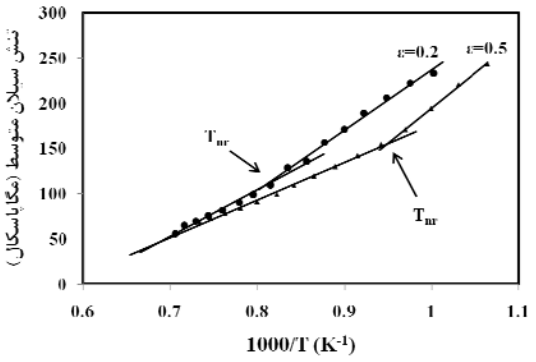
مطابق با نتایج در شکل (٤)، تغییر تنش سیلان متوسط نسبت به 1000/T را می‌توان به چهار ناحیه تقسیم کرد. در ناحیه‌ی ۱، افزایش تنش با کاهش دما قابل مشاهده است. با کاهش دما در ناحیه‌ی ۲، تنش‌ها افزایش می‌یابند، ولی شیب تغییرات نسبت به 1000/T در این ناحیه (دماهای پایین‌تر از T_{nr}) بیش‌تر است. از نظر متالورژیکی، در دماهای بالاتر از T_{nr} و در زمان‌های میان‌مرحله‌ای، تبلور مجدد استاتیکی روی می‌دهد که منجر به کارنرمی می‌شود. در دماهای پایین‌تر از T_{nr}، با تشکیل رسوبات، مرزهای دانه‌های آستنیت قفل می‌شوند و از کارنرمی ناشی از تبلور مجدد استاتیکی جلوگیری می‌شود. کاهش تنش با کاهش دما در ناحیه‌ی ۳، به استحاله‌ی آستنیت به فریت مربوط می‌شود. افزایش تنش با کاهش دما در ناحیه‌ی ٤، نشان می‌دهد که استحاله پایان یافته و کارسختی فاز جدید شروع شده است [6]. بنابراین، مرز بین نواحی ۱ و ۲ نشان‌دهنده‌ی پایان تبلور مجدد یا دمای T_{nr}، مرز بین نواحی ۲ و ۳ نشان‌دهنده‌ی شروع استحاله‌ی آستنیت به فریت یا دمای A_{r3} و مرز بین نواحی ۳ و ٤، نشان‌دهنده‌ی پایان استحاله‌ی آستنیت به فریت یا دمای A_{r1} می‌باشد.

تأثیر کرنش

به‌منظور بررسی تأثیر تغییر شکل بر دماهای بحرانی، نمودارهای تنش سیلان متوسط بر حسب معکوس دمای مطلق برای نمونه‌های آزمایش شده با کرنش‌های ۰/۲ و ۰/۵، در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. برای این آزمون‌ها، نرخ کرنش ۱ بر ثانیه و زمان میان‌مرحله‌ای ۳۰ ثانیه، ثابت نگه‌داشته شده است.

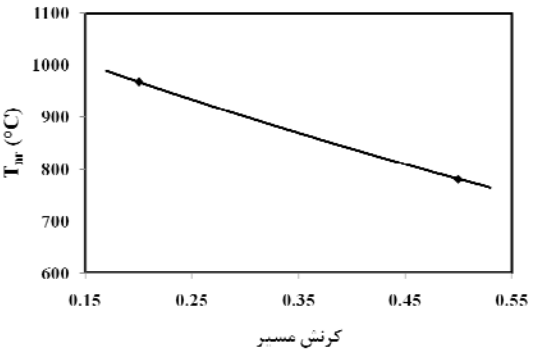
در شکل (۵) می‌توان دید که تنش سیلان متوسط با افزایش کرنش کاهش می‌یابد و تغییر شیب آن (وقتی که کرنش کاهش می‌یابد)، در دماهای بالاتری اتّفاق می‌افتد. این رفتار، نشان می‌دهد که T_{nr} با افزایش کرنش کاهش می‌یابد. شکل (٦)، وابستگی T_{nr} به کرنش گذر را برای فولاد مورد مطالعه نشان می‌دهد. این وابستگی، معمولاً با رابطه‌ی توانی به‌شکل زیر تشریح می‌شود [18]:

$$T_{nr} = 1117 \exp(-0.71\varepsilon) \qquad (۵)$$



شکل ۵ نمودار تنش سیلان متوسط بر حسب معکوس دمای مطلق برای آزمون‌های ۱ و ٤

در رابطه‌ی(٤)، می‌توان مشاهده کرد که تغییر کوچکی در کرنش در هر گذر باعث تغییر قابل‌توجهی در T_{nr} می‌شود. این نتیجه، با نتایج تحقیق کودی و همکاران [25]، و بایی و همکاران [18]، مطابقت دارد.



شکل ٦ وابستگی T_{nr} به کرنش در هر گذر (نرخ کرنش ۱ بر ثانیه و زمان میان‌مرحله‌ای ۳۰ ثانیه).

کاهش T_{nr} با افزایش کرنش در هر گذر، می‌تواند به‌دلیل عوامل مؤثر زیر باشد [8,27]:

۱- ریز شدن دانه. وقتی که کرنش گذر افزایش می‌یابد، دانه‌های ریزتری به‌وسیله‌ی تبلور مجدد استاتیکی تولید می‌شوند. این ساختارهای ریزتر، به‌عنوان مناطق جوانه‌زنی بیش‌تر برای تبلور مجدد بعدی و نرم‌شدگی سریع‌تر به‌کار می‌روند.

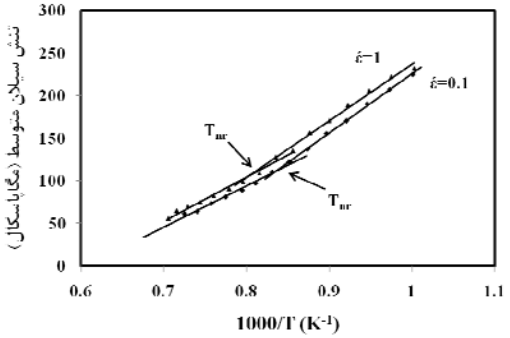
۲- افزایش چگالی نابجایی‌ها. وقتی که کرنش افزایش می‌یابد، چگالی نابجایی‌ها بیش‌تر می‌شود و سرعت تبلور مجدد نیز افزایش می‌یابد. وقتی که زمان میان‌مرحله‌ای ثابت نگه‌داشته می‌شود، این امکان برای تبلور مجدد فراهم می‌شود تا در دماهای پایین‌تری کامل شود.

۳- درشت شدن رسوبات. وقتی که کرنش گذر افزایش می‌یابد، چگالی نابجایی‌ها افزایش می‌یابد و این، باعث درشت شدن سریع‌تر رسوبات می‌شود. ذرات درشت رسوب، تأثیرِ به‌تأخیر انداختن تبلور مجدد را از دست می‌دهند و به‌این ترتیب، اجازه می‌دهند تا تبلور مجدد تا موقعی که در دماهای پایین‌تر کامل شود، ادامه یابد.

تأثیر نرخ کرنش

نمودار تنش سیلان متوسط بر حسب 1000/T، در شکل (۷) نشان داده شده است. برای این آزمون‌ها، کرنش ۰/۲ و زمان میان‌مرحله‌ای ۳۰ ثانیه ثابت نگه‌داشته شده است و تنها نرخ کرنش تغییر می‌کند.

در شکل (۷) مشاهده می‌شود که تنش سیلان متوسط با افزایش نرخ کرنش افزایش می‌یابد. علّت این رفتار آن است که میزان وقوع ترمیم ناشی از بازیابی دینامیکی با افزایش نرخ کرنش، کاهش می‌یابد [۱۸]. در نرخ‌های کرنش کم‌تر، زمان تغییر شکل طولانی‌تر است و این، باعث وقوع ترمیم بیش‌تر می‌شود. به‌عنوان مثال، هنگامی که نرخ کرنش ۰/۱ بر ثانیه می‌باشد، زمان تغییر شکل برای رسیدن به کرنش ۰/۲، برابر با ۲ ثانیه است. این زمان برای ترمیم دینامیکی قابل‌توجه، به‌اندازه‌ی کافی طولانی است. بنابراین، تنش سیلان متوسط نسبتاً کمی را به‌وجود می‌آورد. در مقابل، به‌ازای نرخ کرنش ۱ بر ثانیه، زمان تغییر شکل ۰/۲ ثانیه است. این زمان کوتاه، ترمیم را کمینه می‌کند و به‌این ترتیب، باعث ایجاد تنش سیلان متوسط بیش‌تر می شود. آستنیت شکل گرفته در این حالت که تحت کرنش بیش‌تری قرار گرفته و کم‌تر ترمیم شده است، نیروی محرکه‌ی بیش‌تری برای تبلور مجدد استاتیکی دارد و بنابراین، انتظار می‌رود که باعث کاهش T_{nr} شود. با این‌حال، نتایج نشان می‌دهند که T_{nr} با افزایش نرخ کرنش افزایش می‌یابد. بنابراین، این نکته را باید در نظر داشت که در کرنش‌های کوچک، تأثیر نرخ کرنش بر T_{nr} بسیار ناچیز است و حتّی می‌تواند عکس شود [18]. شرحی که در ادامه خواهد آمد، می‌تواند دلیلی برای وقوع این پدیده باشد.



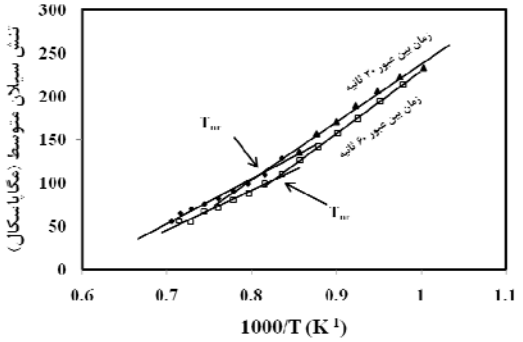
شکل ۷ نمودار تنش سیلان متوسط بر حسب عکس دمای مطلق برای آزمون‌های ۱ و ۲.

در حالت کلی، در نبود رسوبات ناشی از کرنش، افزایش نرخ تغییر شکل باعث کاهش زمان نهفتگی تبلور مجدد و افزایش نرخ تبلور مجدد در ادامه می‌شود. این رفتار، به‌دلیل افزایش چگالی نابجایی‌ها و کاهش اندازه‌ی زیردانه‌ها (subgrains) می‌باشد که به‌همراه افزایش نرخ کرنش، نیروی محرکه برای انجام تبلور مجدد را افزایش می‌دهند. در محدوده دمایی که رسوبات ناشی از کرنش به‌احتمال زیاد به‌وجود می‌آیند، نه‌تنها تبلور مجدد، بلکه تشکیل رسوبات نیز در نرخ‌های کرنش بالا شتاب می‌گیرد.

می‌توان گفت که تأثیر متقابلی بین این دو پدیده وجود دارد. در کرنش‌های بالا، سرعت تبلور مجدد بیش از سرعت تشکیل رسوبات است و این، باعث کاهش T_{nr} می‌شود. در کرنش‌های کم، سرعت تشکیل رسوبات بیش از سرعت تبلور مجدد است و این، باعث افزایش T_{nr} می‌شود [27].

تأثیر زمان بین عبورها

نمودار تنش سیلان متوسط بر حسب 1000/T برای فولاد مورد مطالعه در این تحقیق، در شکل (۸) نشان داده شده است. برای آزمون‌های نشان داده شده در این شکل، کرنش در حد ۰/۲ و نرخ کرنش به‌میزان ۱ بر ثانیه ثابت نگه‌داشته شده است، در حالی‌که زمان میان‌مرحله‌ای تغییر کرده است. در شکل (۸) می‌توان دید که در دماهای بالای T_{nr}، به‌دلیل تبلور مجدد کامل و عدم استحکام‌بخشی رسوبی، زمان میان‌مرحله‌ای تأثیری زیادی بر تنش سیلان متوسط تأثیر ندارد و نمودارهای تنش سیلان متوسط در این بخش، بسیار به یک‌دیگر نزدیکند. در این حالت، تنش سیلان متوسط تنها تابعی از دماست. در دماهای پایین‌تر از T_{nr}، رسوب‌گذاری صورت می‌گیرد. بنابراین، افزایش تنش سیلان متوسط نه‌تنها به‌دلیل کاهش دماست، بلکه به‌دلیل استحکام‌بخشی رسوبی هم می‌باشد.



شکل ۸ نمودار تنش سیلان متوسط بر حسب عکس دمای مطلق برای آزمون‌های ۱ و ۳.

در زمان‌های میان‌مرحله‌ای کوتاه که در آن‌ها، تشکیل رسوب در مراحل اولیّه‌ی تغییر شکل چندمرحله‌ای امکان‌پذیر نیست، تنها ناخالصی‌های موجود باعث تأخیر تبلور مجدد می‌شوند. در این حالت، تبلور مجدد با افزایش زمان میان‌مرحله‌ای افزایش می‌یابد و به‌این ترتیب، T_{nr} کاهش می‌یابد. مادامی که افزایش زمان میان‌مرحله‌ای منجر به تشکیل رسوب نشود، T_{nr} کاهش خواهد یافت.

با افزایش زمان میان‌مرحله‌ای، کم شدن سرعت تبلور مجدد که عمدتاً به‌دلیل تشکیل رسوبات می‌باشد، بیش‌تر رخ می‌دهد و این، باعث افزایش T_{nr} می‌شود. به‌تدریج با افزایش بیش‌تر زمان‌های میان‌مرحله‌ای، T_{nr} به‌دلیل درشت شدن رسوبات و تضعیف اثر آن‌ها در

کند کردن تبلور مجدد، مجدداً شروع به کاهش می‌کند [28].

مقایسه‌ی نتایج به‌دست آمده

بُراتو و همکاران [29]، با استفاده از تحلیل رِگرسوین، رابطه‌ی(٦) را بین T_{nr} و ترکیب شیمیایی به‌دست آورده‌اند:

$$T_{nr} = 887 + 464C + 890Ti + 363Al - 357Si + 6445Nb - 644\sqrt{Nb} + 732V - 230\sqrt{V} \quad (٦)$$

اوچی و همکاران [30]، هم رابطه‌ی(۷) را بین دمای بحرانی A_{r3} و ترکیب شیمیایی به‌دست آورده‌اند:

$$A_{r3} = 910 - 310C - 80Mn - 20Cu - 15Cr - 80Mo \quad (۷)$$

مقادیر به‌دست آمده با استفاده از رابطه‌های (٦) و (۷) و مقادیر حاصل از روش زمان‌بندی میانگین، در جدول (۳) نشان داده شده‌اند. بر اساس بررسی‌های انجام شده، رابطه‌ی مشخصی تاکنون بین A_{r1} و ترکیب شیمیایی گزارش نشده است.

جدول ۳ مقایسه‌ی دماهای بحرانی (بر حسب درجه‌ی سانتی‌گراد) به‌دست آمده از روش زمان‌بندی میانگین و رابطه‌های تجربی

دمای بحرانی (°C)	آزمون ۱	آزمون ۲	آزمون ۳	آزمون ٤	روابط تجربی
T_{nr}	۹٦۸	۹۲۳	۹۳۸	۷۸۱	۱۰۲۷ (بُراتو)
A_{r3}	۷۳٤	۷۲٦	۷٤۷	٦٦۷	۷٥٥ (اوچی)
A_{r1}	٦٦۸	٦٦۹	٦٦٥	٥۹٤	-

همان‌طور که در جدول (۳) دیده می‌شود، کم‌ترین و بیش‌ترین دمای T_{nr} برای آزمون‌های ٤ و ۱ (به‌ترتیب ۷۸۱ °C و ۹٦۸ °C) و کم‌ترین و بیش‌ترین دمای A_{r3} برای آزمون‌های ٤ و ۳ (به‌ترتیب ٦٦۷ °C و ۷٤۷ °C) به‌دست آمده است. افزون بر این، مطابقت خوبی بین مقادیر A_{r3} به‌دست آمده از آزمون مرسوم پیچش گرم (آزمون اوّل) [6]، با مقادیر به‌دست آمده از رابطه‌ی اوچی وجود دارد (کم‌تر از ۳ درصد اختلاف). این مطابقت، به‌خصوص وقتی که زمان میان‌مرحله‌ای افزایش می‌یابد (آزمون سوّم)، بیش‌تر شده است. افزون بر این، مطابقت بهتری بین مقادیر T_{nr} به‌دست آمده از آزمون پیچش با مقادیر حاصل از رابطه‌ی بُراتو در آزمون‌های اوّل تا سوّم (برای کرنش‌های کم‌تر) مشاهده می‌شود (حدود ٦ درصد اختلاف). نتایج حاصل، با مقادیر به‌دست آمده برای فولاد API X70 در تحقیق انجام شده توسط اَلشهرانی و همکاران [31]، هم‌خوانی دارند. در واقع، دمای T_{nr} به‌دست آمده در تحقیق مذکور برابر با ۹۷٥ °C (۰/۷ درصد اختلاف با آزمون اوّل به‌عنوان آزمون مرسوم پیچش گرم) و محدوده دمای Ar3 بین ۷۷٥ °C و ۸۰۰ °C (اختلاف ٥ تا ۸ درصدی با آزمون اوّل)، این مطلب را تأیید می‌کند.

بزرگ‌تر بودن دماهای بحرانی برای فولاد مورد نظر در مرجع مذکور نسبت به فولاد مورد مطالعه در این تحقیق را می‌توان به کم‌تر بودن مقدار منگنز در آن (۱/۲ درصد در مقایسه با ۱/٥ درصد) مربوط دانست

نتیجه‌گیری

دماهای بحرانی برای فولاد خط لوله از نوع API X70، به‌وسیله‌ی آزمون پیچش گرم در شرایط مختلف تغییر شکل، شامل نرخ و میزان کرنش و زمان میان‌مرحله‌ای نورد)، تعیین و تأثیر هر یک از این عوامل بر دماهای بحرانی بررسی شد. نتایج به‌دست آمده به‌شکل زیر خلاصه می‌شوند:

۱- تنش سیلان متوسط با افزایش کرنش کاهش می‌یابد و تغییر شیب آن با کاهش کرنش، در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتد. این رفتار نشان می‌دهد که T_{nr} با افزایش کرنش کاهش می‌یابد.

۲- برخلاف انتظار، نتایج نشان دادند که T_{nr} با افزایش نرخ کرنش از $0.1\ s^{-1}$ به $1\ s^{-1}$ افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که در کرنش‌های کوچک، تأثیر نرخ کرنش بر T_{nr} بسیار ناچیز است و حتی می‌تواند معکوس شود.

۳- در صورتی‌که زمان‌های میان‌مرحله‌ای طولانی باشد، در دماهای T_{nr} بالا، به‌دلیل تبلور مجدد کامل و عدم استحکام‌بخشی رسوبی، زمان میان‌مرحله‌ای تأثیر زیادی بر تنش سیلان متوسط نمی‌گذارد. در این حالت، تنش سیلان متوسط تنها تابعی از دماست. از طرف دیگر، به‌دلیل افزایش میزان تبلور مجدد با افزایش زمان میان‌مرحله‌ای، T_{nr} کاهش می‌یابد.

٤- مطابقت خوبی بین مقادیر A_{r3} حاصل از آزمون پیچش با مقادیر به‌دست آمده از رابطه‌های تجربی وجود داشت (کم‌تر از ۳ درصد اختلاف). این سازگاری، به‌خصوص در زمان‌های میان‌مرحله‌ای طولانی‌تر، افزایش می‌یابد. افزون بر این، مطابقت خوبی بین مقادیر T_{nr} حاصل از آزمون پیچش با مقادیر به‌دست آمده از رابطه‌های تجربی در کرنش‌های کم‌تر مشاهده شد (حدود ٦ درصد اختلاف). نتایج حاصل، با نتایج به‌دست آمده برای فولادی با ترکیب شیمیایی مشابه نیز هم خوانی داشت.

قدردانی

از شرکت لوله و تجهیزات سَدید، به‌دلیل در اختیار قرار دادن فولاد API X70 و از آقای دکتر مناجاتی در دانشگاه مَک- گیل کانادا، برای همکاری در انجام آزمون‌های پیچش گرم، تشکر می‌شود.

مراجع

1. S. Shanmugam, N. K. Ramisetti, R. D. K. Misra, J. Hartmann, S. G. Jansto, "Microstructure and high strength–toughness combination of a new 700MPa Nb-microalloyed pipeline steel", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 478, No. 1–2, pp. 26-37, (2008).
2. M. C. Zhao, K. Yang, Y.-Y. Shan, "Comparison on strength and toughness behaviors of microalloyed pipeline steels with acicular ferrite and ultrafine ferrite", *Materials Letters*, Vol. 57, No. 9–10, pp. 1496-1500, (2003).
3. J.-m. Zhang, W.-h. Sun, H. Sun, "Mechanical Properties and Microstructure of X120 Grade High Strength Pipeline Steel", *Journal of Iron and Steel Research, International,* Vol. 17, No. 10, pp. 63-67, (2010).
4. A. Dehghan-Manshadi, R. Dippenaar, "The Behavior of Precipitates during Hot-Deformation of Low-Manganese, Titanium-Added Pipeline Steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 41, No. 13, pp. 3291-3296, (2010).
5. T. Schambron, A. W. Phillips, D. M. O'Brien, J. Burg, E. V. Pereloma, C. C. Killmore, J. A. Williams, "Thermomechanical Processing of Pipeline Steels with a Reduced Mn Content", *ISIJ International*, Vol. 49, No. 2, pp. 284-292, (2009).
6. J. Calvo, L. Collins, S. Yue, "Design of Microalloyed Steel Hot Rolling Schedules by Torsion Testing: Average Schedule vs. Real Schedule", *ISIJ International*, Vol. 50, pp. 1193–1199, (2010).

7. J. Calvo, I. H. Jung, A. M. Elwazri, D. Bai, S. Yue, "Influence of the chemical composition on transformation behaviour of low carbon microalloyed steels", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 520, No. 1–2, pp. 90-96, (2009).
8. A. Najafi-Zadeh, S. Yue, J. J. Jonas, "Influence of Hot Strip Rolling Parameters on Austenite Recrystallization in Interstitial Free Steels", *ISIJ International*, Vol. 32, No. 2, pp. 213-221, (1992).
9. L. N. Pussegoda, J. J. Jonas, "Comparison of Dynamic Recrystallization and Conventional Controlled Rolling Schedules by Laboratory Simulation", *ISIJ International*, Vol. 31, No. 3, pp. 278-288, (1991).
10. F. H. Samuel, S. Yue, J. J. Jonas, K. R .Barnes, "Effect of Dynamic Recrystallization on Microstructural Evolution during Strip Rolling", *ISIJ International*, Vol. 30, No. 3, pp. 216-225, (1990).
11. L. P. Karjalainen, T. M. Maccagno, J. J. Jonas, "Softening and Flow Stress Behaviour of Nb Microalloyed Steels during Hot Rolling Simulation", *ISIJ International*, Vol. 35, No. 12, pp. 1523-1531, (1995).
12. A. Kojima, Y. Watanabe, Y. Terada, A. Yoshie, H. Tamehiro, "Ferrite Grain Refinement by Large Reduction per Pass in Non-recrystallization Temperature Region of Austenite", *ISIJ International*, Vol. 36, No. 5, pp. 603-610, (1996).
13. T. M. Maccagno, J. J. Jonas, S. Yue, B. J. McCrady, R. Slobodian, D. Deeks, "Determination of Recrystallization Stop Temperature from Rolling Mill Logs and Comparison with Laboratory Simulation Results", *ISIJ International*, Vol. 34, No. 11, pp. 917-922, (1994).
14. F. Siciliano, Jr., J. Jonas, "Mathematical modeling of the hot strip rolling of microalloyed Nb", multiply-alloyed Cr-Mo, and plain C-Mn steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31, No. 2, pp. 511-530, (2000).
15. A. Zaky, "Determinations of the non-recrystallization temperature for X52 steel produced by compact slab process combined with direct hot rolling", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 15, No. 6, pp. 651-655, (2006).
16. S. Solhjoo, R. Ebrahimi, "Prediction of no-recrystallization temperature by simulation of multi-pass flow stress curves from single-pass curves", *Journal of Materials Science*, Vol. 45, No. 21, pp. 5960-5966, (2010).
17. M. I. Vega, S. F. Medina, M. Chapa, A. Quispe, "Determination of Critical Temperatures (T_{nr}, A_{r3}, A_{r1}) in Hot Rolling of Structural Steels with Different Ti and N Contents", *ISIJ International*, Vol. 39, No. 12, pp. 1304-1310, (1999).
18. D. Bai, S. Yue, J. Jonas, W. Sun, "Effect of deformation parameters on the no-recrystallization temperature in Nb-bearing steels", *Metallurgical Transactions*, A (Physical Metallurgy and Materials Science), Vol. 24, No. 10, (1993).

19. S.H. Hashemi, M. Rakhshkhorshid, "ANN model for investigation the effect of chemical composition on hardness and impact energy in API X65 microalloyed steel", *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 12, No. 4, pp. 156-163, (2012). In Persian
20. R. Abad, A. I. Fernandez, B. Lopez, J. M. Rodriguez-Ibabe, "Interaction between Recrystallization and Precipitation during Multipass Rolling in a Low Carbon Niobium Microalloyed Steel", *ISIJ International,* Vol. 41, No. 11, pp. 1373-1382, (2001).
21. M. Gomez, S. F. Medina, A. Quispe, P. Valles, "Static Recrystallization and Induced Precipitation in a Low Nb Microalloyed Steel", *ISIJ International,* Vol. 42, No. 4 ,pp. 423-431, (2002).
22. D. Mohammadyani, S. H. Hashemi, M. Pouranvari, S. M. Mousavizadeh, "On the relation of microstructure and impact toughness characteristics of DSAW steel of grade API X70", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 32, pp. 33-40, (2009).
23. A. Akbarzadeh," Effect of thermomechanical processing on microstructure, texture, and anisotropy in two Nb microalloyed steels", Ph.D thesis, Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Montreal, Canada, (1997).
24. B. Mirzakhani, M. Salehi, S. Khoddam, S. Seyedein, M. Aboutalebi, "Investigation of Dynamic and Static Recrystallization Behavior During Thermomechanical Processing in a API-X70 Microalloyed Steel", *Journal of Materials Engineering and Performance,* Vol. 18, pp. 1029-1034, (2009).
25. L. J. Cuddy, J. J. Bauwin, J. C. Raley, "Recrystallization of austenite", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 11, No. 3, pp. 381-386, (1980).
26. W. Sun, M. Militzer, J. Jonas, "Diffusion-controlled growth and coarsening of MnS during hot deformaion", Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science, Vol. 23, No. 11, pp. 3013-3023, (1992).
27. D. Q. Bai,"Effect of rolling parameters on the no-recrystallization temperature (T_{nr}) in Nb-bearing steels", Degree of Master of Engineering Thesis, Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Montreal, Canada, (1993).
28. W.P. Sun, M. Militzer, D.Q. Bai, J.J. Jonas, "Effect of Interpass Time on Austenite Recrystallization in Nb-Containing HSLA Steels", *Materials Science Forum*, Vol. 113 - 115, pp. 533-538, (1993).
29. C. Ouchi, T. Sampei, I. Kozasu, "The Effect of Hot Rolling Condition and Chemical Composition on the Onset Temperature of Gamma-Alpha Transformation after Hot Rolling", *Trans ISIJ (Iron and Steel Inst. Japan)*, Vol. 22, pp. 214-222, (1982).
30. F. Boratto, R. Barbosa, S. Yue, J.J. Jonas, "The Influence of Chemical Composition on the Recrystallization Behavior of Microalloyed Steel", *THERMEC88 Conference Proceedings*, Tokyo, Japan, pp. 51-61, (1988).

31. A. Al Shahrani, N. Yazdipour, A. Dehghan-Manshadi, A. A. Gazder, C. Cayron, E. V. Pereloma, "The effect of processing parameters on the dynamic recrystallisation behaviour of API-X70 pipeline steel", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 570, No. 0, pp. 70-81, (2013).

تأثیر افزودن منگنز بر مقاومت به اکسایش Ti-48Al تولید شده به‌روش آلیاژسازی مکانیکی*

»یادداشت پژوهشی«

هادی کریمی[۱] احمد زارع[۲] مرتضی هادی[۳] محسن صادقی[٤] علی قاسمی[٥]

چکیده

آلومینایدِ تیتانیم و آلیاژهای آن، از خواص منحصر به فردی نظیر چگالی پایین (تقریباً ٤ g/cm^3)، دمای ذوب بالا (تقریباً ١٤٦٠ °C) و استحکام دمای بالای عالی برخوردارند و به‌همین دلیل، در سال‌های اخیر مورد توجه صنایعی مانند خودروسازی، هوافضا و نیروگاهی قرار گرفته‌اند. ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al و آلیاژهای آن با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد (اتمی) منگنز، به‌روش آلیاژسازی مکانیکی با یک آسیای سیّاره‌ای از جنس کاربید تنگستن و با گلوله‌هایی از همین جنس تحت محیط گاز آرگون به‌مدّت زمان ۵۰ ساعت با استفاده از پودرهای عنصری تولید شدند. برای چگالش پودرها، از عملیّات فشردن سرد با حداکثر نیروی ٤٠ تن استفاده شد و عملیّات حرارتی تحت گاز آرگون در دمای ۱۰۵۰ °C و در یک کوره‌ی الکتریکی لوله‌ای از جنس کوارتز، انجام شد. نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس نشان دادند که افزودن منگنز به ترکیب Ti-48Al حین آلیاژسازی مکانیکی، سبب تشکیل فاز جدیدی در مجموعه‌ی آلومینایدِ تیتانیم نشده است. مشاهدات میکروسکُپ الکترونی روبشی از نمونه‌های چگالش یافته نشان دادند که پیوند ذرات پودری به‌خوبی در دمای عملیّات حرارتی ۱۰۵۰ °C برقرار شده است. نتایج سختی‌سنجی نشان دادند که سختی ترکیب Ti-48Al در حدود ۲۲/۱ راکول‌سی می‌باشد که با افزودن منگنز به آن تا ۵ درصد اتمی، به تقریباً ٤٠/۷ راکول‌سی افزایش می‌یابد. ارزیابی رفتار اکسایش نشان داد که مقاومت به اکسایش ترکیب Ti-48Al-5Mn در دمای ۹۰۰ °C، اندکی کم‌تر (حدود ۰/۰۱۵ g) از مقاومت به اکسایش Ti-48Al می‌باشد. افزون بر این، برعکس آلیاژ Ti-48Al-5Mn، در زمان‌های اکسایش بیش‌تر از ١٤٠٠٠ ثانیه، ترکیب Ti-48Al به اکسایش حالت پایا رسیده است. تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی و نتایج آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی نشان دادند که علّت کم‌تر بودن مقاومت به اکسایش آلیاژ حاوی ۵ درصد منگنز در مقایسه با Ti-48Al، تشکیل روتیل بر روی سطوح اکسید شده‌ی Ti-48Al-5Mn در دمای ۹۰۰ °C می‌باشد.

واژه‌های کلیدی بی‌شکل، آلومینایدِ تیتانیم آلیاژی، تخلخل، آلومینا، روتیل.

The Effect of Mn Addition on Oxidation Resistance of Ti-48Al Synthesized by Mechanical Alloying

H. Karimi A. Zare M. Hadi M. Sadeghi A. Ghasemi

Abstract

Titanium aluminide and its alloys have been utilized in automotive, aerospace and power industries because of their specific properties such as low density (~4 g/cm^3), high melting temperature (~1460 °C) and excellent high-temperature strength. Ti-48Al intermetallic compound and its alloys with 1.5, 3 and 5 at.%Mn were produced with mechanical alloying of elemental powders for 50 hours. The process of mechanical alloying was carried out in a planetary ball mill machine with WC cups and balls under inert atmosphere of argon. To obtain bulk samples, the mechanically alloyed powders were cold pressed with the load of 40 ton and then heat treated at 1050 °C under argon atmosphere in an electrical furnace with quartz tubes. The X-ray diffraction analysis showed that the addition of manganese to Ti-48Al during mechanical alloying causes no formation of a new phase in titanium aluminide system. Scanning electron microscopy observations on the surface of sintered bulk samples revealed that boundaries between powder particles have been well formed at 1050 °C. The results of hardness tests showed that the addition of Mn up to 5 at.% increases the hardness value of Ti-48Al compound (~22.1 HRC) to ~ 40.7 HRC. Evaluation of oxidation behavior showed that oxidation resistance of Ti-48Al-5Mn alloy is slightly smaller (~0.015 g) than that of Ti-48Al. On the contrary to Ti-48Al-5Mn alloy, Ti-48Al compound had a steady-state oxidation behavior for oxidation periods longer than 14000 seconds. Scanning electron microscopy images and the results of energy dispersive spectroscopy showed that the lower oxidation resistance of Ti-48Al-5Mn compared to that of Ti-48Al is related to the formation of rutile at 900 °C on the oxidized surfaces of Ti-48Al-5Mn.

Key Word Amorphous, Alloy Titanium Aluminide, Porosity, Alumina, Rutile.

---

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱/۱۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹٤/۳/۲٤ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(۲) نویسنده‌ی مسئول، کارشناس ارشد مهندسی مواد ، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(۳) دکتری تخصصی مواد، عضو هیأت علمی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(٤) کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(۵) دانشیار، عضو هیأت علمی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

مقدمه

آلیاژهای آلومینایدـ تیتانیم، ترکیبات بین‌فلزی منظمی می‌باشند که چگالی پایین (تقریباً ٤ g/cm^3)، دمای ذوب بالا (١٤٦٠ °C) و خواص منحصر به‌فرد آن‌ها برای کاربرد در دماهای بالا، سبب شده است تا گزینه‌ی مناسبی برای جای‌گزینی به‌جای اَبَرآلیاژهای پایه نیکل در صنایع خودروسازی، نیروگاهی و هوافضا به‌شمار آیند [1]. انعطاف‌پذیری و مقاومت به اکسایش کم این آلیاژها، یکی از موانع کاربرد وسیع آن‌ها در دماهای بالاتر از ۸۰۰ °C می‌باشند [2]. دلیل مقاومت به اکسایش کم این آلیاژها، عدم توانایی آن‌ها در تشکیل پوسته‌های بادوام و پایدار آلومینا است. در اغلب شرایط اکسایش، مخلوط اکسیدهای تیتانیم- آلومینیم تشکیل می‌شوند و پوسته‌ی مخلوط تشکیل شده، باعث اکسایش سریع‌تر آلیاژ می‌شود. مقاومت به اکسایش در دماهای بالا، نیاز به یک مانع اکسیدی دارد که فلز و محیط را از یک‌دیگر جدا نماید. استمرار مقاومت به اکسایش، مستلزم نگه‌داری این مانع اکسیدی محافظ است. بنابراین، تولید تنش و آزاد شدن آن در پوسته‌های اکسیدی و توانایی یک آلیاژ برای تشکیل مجدد یک پوسته‌ی محافظ، در صورتی‌که در اثر تنش ترک‌خوردگی یا ریزش رخ دهد، ملاحظات مهمی در اکسایش فلزات در دمای بالا است [3-5].

متالورژی شمش، ریخته‌گری دقیق و متالورژی پودر، رایج‌ترین روش‌های تولید آلیاژهای آلومینایدـ تیتانیم هستند. روش‌های پیشرفته‌تری مانند آلیاژسازی مکانیکی، نورد مستقیم و شکل‌دهی با لیزر، با موفقیّت برای تولید قطعاتی از جنس آلومینایدـ تیتانیم به‌کار رفته‌اند. یکی از چالش‌های تولید آلیاژهای آلومینایدـ تیتانیم در مقایسه با اَبَرآلیاژهای پایه نیکل، هزینه‌ی تولید آن‌ها می‌باشد. این چالش تا حد زیادی مربوط به این واقعیّت است که روش‌های تولید برای موادی با انعطاف‌پذیری کم وجود ندارد. افزون بر این، با توجه به وجود نظم بلند دامنه برای ترکیبات آلومینایدتیتانیم تا نقطه‌ی ذوب آن‌ها، دمای تولید نسبتاً بالا است. از طرفی، به‌دلیل واکنش‌پذیری ذاتی عنصر تیتانیم با مواد نسوز و محیط، ذوب شدن و ریخته‌گری این ترکیبات مشکل است. در نتیجه، برای تولید ترکیبات آلومینایدتیتانیم، به سرمایه‌گذاری بالایی برای ابزارهای تولید با ویژگی‌های مناسب کارکردی در دماهای بالا، نیاز است. آلیاژسازی مکانیکی، فرایند آسیاکاری با انرژی بالا است که امکان تولید مواد همگن را از مخلوط پودر عنصری به‌وجود می‌آورد. فرایند آلیاژسازی مکانیکی، اغلب در محیط خنثی انجام می‌شود [4]. آلیاژسازی مکانیکی به‌عنوان فرایندی شبه‌پایدار برای تولید موادی نظیر ترکیبات بین‌فلزی (مانند آلومینایدتیتانیم)، فاز بی‌شکل و مواد نانوساختار شناخته شده است. به‌کمک این روش، امکان آلیاژسازی عناصری که از طریق روش‌های متداول ذوب و ریخته‌گری غیرممکن یا مشکل است، وجود دارد [3].

تاکنون، تلاش‌های زیادی برای بهبود رفتار اکسایش آلیاژهای آلومینایدتیتانیم با افزودن عناصر آلیاژی خاص انجام شده است. در تحقیقی که توسط ژائو و همکاران [6]، انجام گرفته است، اثر افزودن اِیتریم بر رفتار اکسایش تک‌دما و چرخه‌ای آلیاژ Ti-45Al-8Nb شامل ۰/۱ تا ۱ درصد اتمی اِیتریم در هوا در دمای ۹۰۰ °C بررسی شده است. آزمون اکسایش چرخه‌ای نشان داده است که افزودن ۰/۳ درصد اتمی اِیتریم، چسبندگی پوسته‌ی اکسیدی به زیرلایه را بهبود می‌بخشد. لی [7]، اثربخشی عنصر تنگستن بر مقاومت به اکسایش آلیاژ Ti-48Al-2Cr-2Nb در شرایط اکسایش تک‌دما و چرخه‌ای را بررسی کرده است. نمودار سرعت اکسایش تک‌دمای آلیاژ مورد مطالعه در هوا در دماهای ۸۰۰ °C، ۹۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C، تقریباً به‌صورت سهمی می‌باشد. افزودن تنگستن، مقاومت به اکسایش آلیاژTi-48Al-2Cr-2Nb را افزایش داده است. در تحقیقی که توسط وُجتک و همکاران [8]، انجام گرفته است، اثر دو عنصر تانتالُم و نایوبیم بر مقاومت به اکسایش آلیاژهای آلومینایدتیتانیم در سه دمای مختلف بررسی شده است. برای این‌منظور، از دو

ترکیب آلیاژی Ti-44.8Al-6.6Ta و Ti-45.2Al-7.2Nb در این تحقیق استفاده شده است. مشخص شده است که عنصر تانتالُم نسبت به نایوبیم، در تمامی دماها برای کاهش سرعت اکسایش موثرتر است. در دماهای °C ۸۰۰ و °C ۹۰۰، اختلاف در سرعت اکسایش بین دو آلیاژ کم‌تر است، در حالی‌که در دمای °C ۱۰۰۰، آلیاژ حاوی نایوبیم افزایش جرم بیش‌تری را نشان می‌دهد. در تحقیقی که توسط لو و همکاران [5]، انجام گرفته است، مقاومت به اکسایش دو آلیاژ تولید شده به‌روش متالورژی پودر Ti-45Al-8.5Nb-0.2B-0.2W-0.1Y و Ti-47.5Al-2.0V-1.0Cr بررسی شده است. آلیاژ نایوبیم‌دار، دارای مقاومت به اکسایش بسیار بالایی بوده است که دلیل آن، وجود مقادیر بالای نایوبیم عنوان شده است. از طرف دیگر، عنصرهای کروم و وانادیم، به‌عنوان بهبود دهنده‌ی انعطاف‌پذیری برای ترکیبات TiAl شناخته می‌شوند، ولی این دو عنصر باعث افت مقاومت به اکسایش این ترکیبات می‌شوند.

مطالعات انجام گرفته حاکی از آنند که با افزودن مقدار اندکی عنصرهای آلیاژی مانند منگنز، کروم، وانادیم و مس، انعطاف‌پذیری آلیاژهای پایه آلومینایید تیتانیم به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. در بین این عنصرها، منگنز به‌میزان قابل‌توجهی انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهد. در حقیقت، این عنصر با کاهش انرژی نقص چیدمان، تمایل به تغییر شکل با سازوکار دوقلویی را افزایش می‌دهد [9]. در مقابل، عنصرهایی مانند مولیبدن، نایوبیم، هافنیم و تنگستن، سبب افت انعطاف‌پذیری می‌شوند، ولی مقاومت به اکسایش را تا حد مطلوبی بهبود می‌دهند [10]. بنابراین، عنصرهای آلیاژی می‌توانند خواص مکانیکی و مقاومت به اکسایش این آلیاژها را تا حد زیادی تحت تأثیر قرار دهند. امّا تاکنون، تأثیر افزودن عنصر آلیاژی منگنز که سبب افزایش انعطاف‌پذیری می‌شود، بر مقاومت به اکسایش ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al بررسی نشده است. بنابراین، در این پژوهش، تولید ترکیبات بین‌فلزی Ti-48Al، Ti-48Al-1.5Mn، Ti-48Al-3Mn و Ti-48Al-5Mn به‌روش آلیاژسازی مکانیکی انجام گرفت. سپس، با انجام عملیّات حرارتی، قطعات چگالش یافته به‌دست آمد و در ادامه، رفتار اکسایش دو ریزساختار به‌دست آمده بررسی شد تا تأثیر افزودن منگنز بر مقاومت به اکسایش ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al تعیین شود.

مواد و روش‌های آزمایش

از پودرهای خالص تجاری آلومینیم (بیش از ۹۹ درصد بین ۲۰ تا ۱۰۰ میکرون)، تیتانیم (بیش از ۹۸ درصد بین ۲۰ تا ۱۰۰ میکرون) و منگنز (بیش از ۹۹ درصد بین ۵۰ تا ۱۰۰ میکرون)، به‌عنوان مواد اولیّه استفاده شد. عملیّات آلیاژسازی مکانیکی، در آسیای سیّاره‌ای فریچ P6 انجام شد. گلوله‌ها و محفظه‌ی این آسیا، از جنس کاربید تنگستن بود و نسبت گلوله به پودر، برابر با ۱۰:۱ انتخاب شد. برای جلوگیری از وقوع واکنش‌های اکسایش حین آسیاکاری، محیط محفظه کنترل شد و تحت گاز آرگون قرار گرفت. برای تولید قطعات، پودرهای آسیاکاری شده تحت عملیّات فشردن سرد هیدرولیک با ظرفیّت پرس ٤٠ تن، قرار گرفتند. برای تف‌جوشی نمونه‌های پودری فشرده شده، از کوره‌ی الکتریکی لوله‌ای از جنس کوارتز استفاده شد. این کوره، تحت محیط کنترل شده‌ی آرگون برای جلوگیری از اکسایش نمونه‌ها کار می‌کرد. آزمون اکسایش بر روی نمونه‌های قرص شکل به‌قطر ۱۵ میلی‌متر در دمای °C ۹۰۰ و به‌مدّت ۸ ساعت مطابق با استاندارد ASTM E1131-03 و با استفاده از ترازو با حساسیّت توزین ±۰/۱ میلی‌گرم و تحت محیط هوای معمولی انجام شد. برای متالوگرافی، نمونه‌ها در محلول استاندارد کرول (80% H2O + 5% HF + 15% H2O)، حکّاکی شدند. آزمون سختی‌سنجی، با استفاده از استاندارد راکول‌سی انجام گرفت. میزان تخلخل و چگالی نمونه‌های چگالش یافته، به‌روش ارشمیدس و

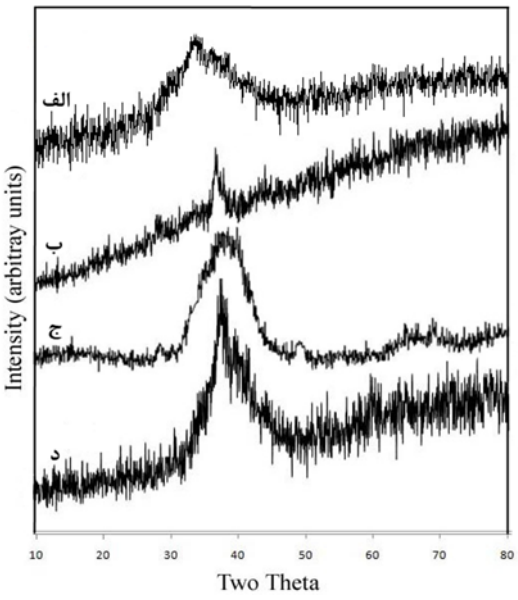
بر اساس استاندارد ASTM C20 تعیین شدند. از آزمون پراش پرتوی ایکس (با دستگاه فیلیپس PW-1730)، برای بررسی نوع فازهای تشکیل شده استفاده شد. برای اندازه‌گیری کرنش شبکه و اندازه‌ی بلورک‌های ذرات پودری به‌کمک آزمون پراش پرتوی ایکس، از رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال استفاده شد.

با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی مدل VEGA ساخت شرکت TESCAN، سطوح قطعات تولیدی و سطوح اکسید شده بررسی شدند. این میکروسکُپ به طیف‌سنج انرژی پرتوی ایکس مجهز بود که برای تحلیل شیمیایی برخی از نواحی یا ذرات موجود در سطوح اکسید شده، استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقادیر متوسط ذرات پودر، از نرم‌افزار تحلیل تصویری کِلمکس استفاده شد.

نتایج و بحث

آلیاژسازی مکانیکی

شکل (۱)، الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های Ti-48Al و آلیاژهای آن با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی منگنز که با آلیاژسازی مکانیکی به‌مدّت ۵۰ ساعت تهیّه شده‌اند را نشان می‌دهد. پهنای پیک برای تمام ترکیبات در این شکل، نشان‌دهنده‌ی کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها با افزایش زمان آسیاکاری می‌باشد. در شکل (۱)، حضور پیک‌های پهن در الگوی پراش قابل مشاهده است که نشان‌دهنده‌ی تکمیل تشکیل فاز بی‌شکل می‌باشد. کاهش اندازه‌ی دانه‌ها و افزایش سطوح مرزدانه‌ها، انبساط شبکه‌ای و افزایش عیب‌های بلوری شبیه به جاهای خالی، نابه‌جایی‌ها، مرزدانه‌ها و مرزهای بین‌فازی حین آلیاژسازی مکانیکی، انرژی آزاد مجموعه را افزایش داده‌اند و این، موجب عدم پایداری فاز بلوری و تشکیل ساختار بی‌شکل شده است. مجموعه‌ی Ti-Al-Mn، دارای آنتالپی انحلال بسیار منفی در حالت بی‌شکل است که نیروی رانش ترمودینامیکی را برای ایجاد ساختار بی‌شکل تأمین می‌کند [11]. افزون بر این، ضریب نفوذ آلومینیم در شبکه‌ی تیتانیم در دمای اتاق، برابر با $1/06\times10^{-23}$ cm^2/s و ضریب نفوذ تیتانیم در شبکه‌ی آلومینیم در دمای اتاق، برابر با $2/9\times10^{-23}$ cm^2/s می‌باشد. در نتیجه، آلومینیم دارای ضریب نفوذ بزرگ‌تری در شبکه‌ی تیتانیم دارد و شرایط سینتیکی را برای ایجاد ساختار بی‌شکل فراهم می‌سازد. در واقع، شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی لازم برای تشکیل فاز بی‌شکل در مجموعه‌ی Ti-Al-Mn برقرار است [12].

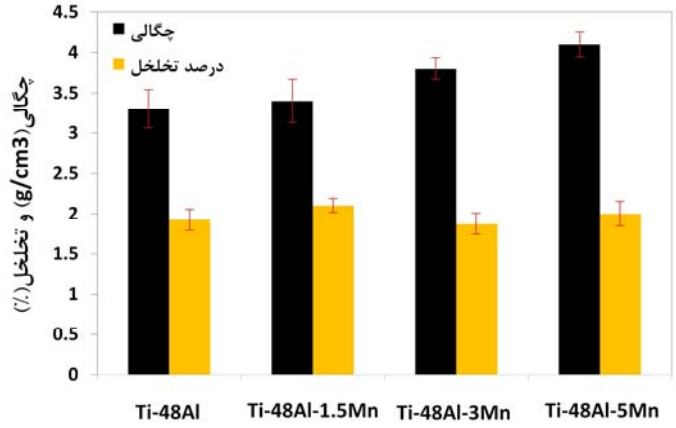


شکل ۱ الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوپط به ترکیب Ti-48Al (الف) و آلیاژهای آن با ۱/۵ (ب)، ۳ (پ) و ۵ (ت) درصد اتمی منگنز. انجام آلیاژسازی مکانیکی به‌مدّت زمان ۵۰ ساعت.

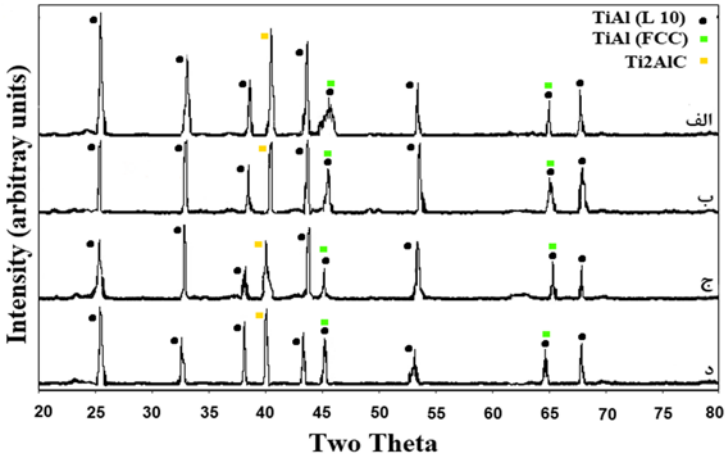
تولید قطعات

برای تولید قطعات، از مخلوط‌های پودری وزن شده متناسب با ترکیبات مورد مطالعه، استفاده شد. این پودرها، ابتدا در حالت سرد فشرده شدند. چگالی آن‌ها قبل از تف‌جوشی، در شکل (۲) آورده شده است. با توجه به نتایج شکل (۲) و در نظر گرفتن انحراف معیار برای مقادیر اندازه‌گیری شده، افزودن منگنز اثر محسوسی بر چگالی قبل از تف‌جوشی نداشته است. پس از تف‌جوشی، چرخه عملیّات‌حرارتی در دمای ^{o}C ۱۰۵۰ به‌مدّت ۱ ساعت بر روی تمام ترکیبات انجام

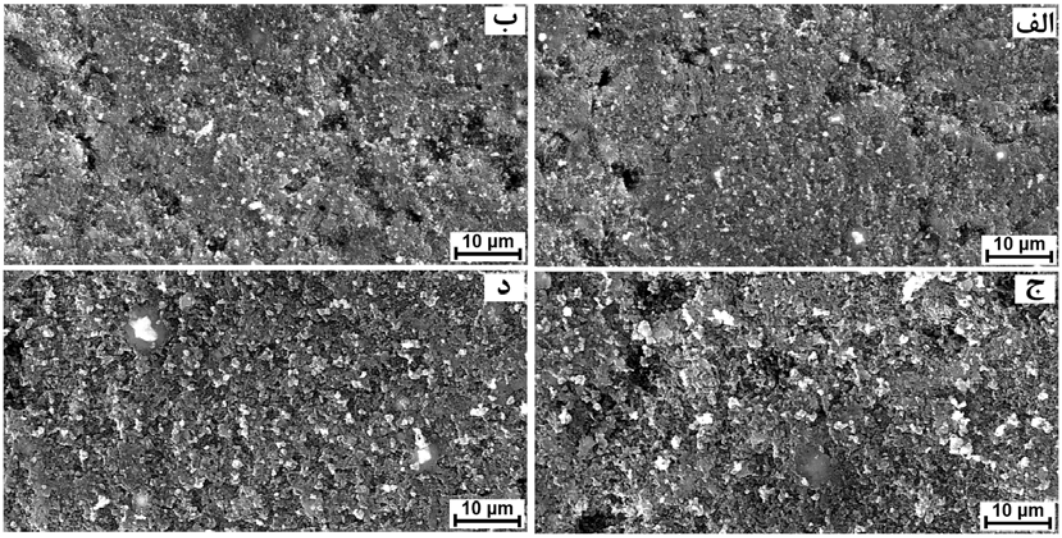
شد. نتایج حاصل از پراش پرتوی ایکس از قطعات مربوط به ترکیب Ti-48Al و آلیاژهای آن با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی، در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. برای تمام ترکیبات، نمودارهای مشابهی حاصل شده است و فازهای TiAl با شبکه‌های بلوری FCC و LI_0، فازهای غالب هستند. افزودن عناصر آلیاژی مانند منگنز، منجر به تشکیل فاز جدیدی در ترکیب Ti-48Al نمی‌شود و منگنز افزوده شده با قرارگیری در ساختار بلوری تیتانیم، محلول جامد آلومینیم و منگنز در تیتانیم را تشکیل می‌دهد. با توجه به شعاع اتمی کوچک‌تر منگنز و آلومینیم نسبت به تیتانیم، حین آلیاژسازی مکانیکی، افزون بر مقادیر بالای آلومینیم، منگنز افزوده شده نیز در ساختار تیتانیم حل می‌شود و منجر به انقباض بیش‌تر شبکه‌ی تیتانیم نسبت به مجموعه‌ی آلومیناید تیتانیم بدون منگنز می‌شود [13]. افزودن منگنز به مجموعه‌ی Ti-48Al، منجر به وقوع تغییرات حجمی در شبکه‌ی بلوری و نسبت مکعب‌مستطیلی (c/a) می‌شود. با توجه به این‌که اتم منگنز در شبکه‌ی آلومیناید تیتانیم در مکان‌های ترجیحی اتم آلومینیم قرار می‌گیرد، می‌توان انتظار داشت که نسبت مکعب‌مستطیلی با افزودن عنصر آلیاژی منگنز افزایش یابد و این، مطابق با قانون براگ، به جابجایی پیک‌های آلومیناید تیتانیم به‌سمت زاویه‌های بزرگ‌تر منجر می‌شود (شکل ۱) [14].



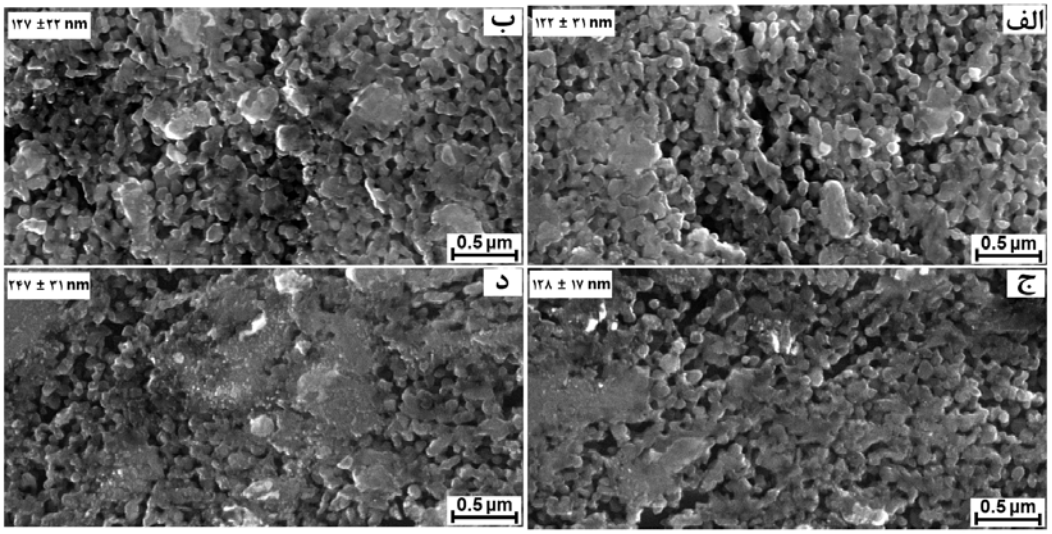
شکل ۲ چگالی و درصد تخلخل موجود در ترکیبات مورد مطالعه پس از فشردن سرد و قبل از انجام تف‌جوشی



شکل ۳ الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های شامل ترکیب Ti-48Al (الف) و آلیاژهای آن با ۱/۵ (ب)، ۳ (پ) و ۵ (ت) درصد اتمی منگنز، تولید شده با فشردن سرد و عملیّات‌حرارتی در دمای ۱۰۵۰ °C



شکل ٤ ریزساختارهای مربوط به ترکیب Ti-48Al (الف) و آلیاژهای آن با ۱/۵ (ب)، ۳ (ج) و ۵ (د) درصد اتمی منگنز، تولید شده با فشردن سرد و عملیّات‌حرارتی در دمای ºC ۱۰۵۰



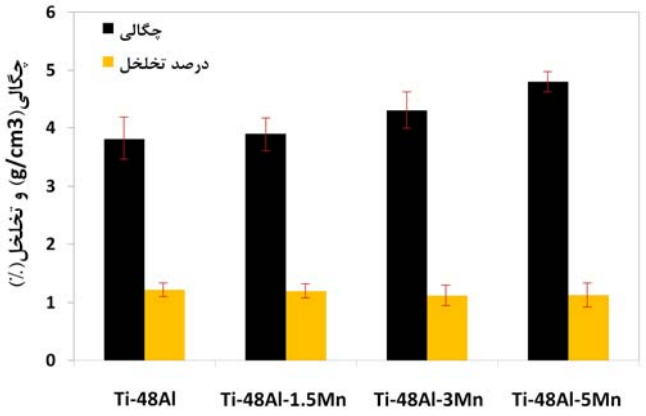
شکل ۵ ریزساختارهای نمونه‌های Ti-48Al-5Mn تولید شده با فشردن سرد و عملیّات حرارتی دردماهای ºC ۸۰۰ (الف)، ºC ۹۰۰ (ب)، ºC ۱۰۵۰ (ج) و ºC ۱۲۰۰ (د) (اعداد واقع در گوشه‌ی سمت چپ و بالای تصویرها، اندازه‌ی متوسط ذرات پودر را نشان می‌دهند).

ریزساختارهای حاصل از تف‌جوشی نمونه‌های Ti-48Al و آلیاژهای آن با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی منگنز، در شکل (٤) آورده شده‌اند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، حین تف‌جوشی فرایند اتصال ذرات پودری به‌خوبی انجام شده و چگالش تکمیل شده است. مطالعات ریزساختاری انجام شده (شکل ۵) نشان می‌دهند که در دماهای تف‌جوشی پایین‌تر (^{o}C ۸۰۰ و ^{o}C ۹۰۰)، پیوند بین ذرات به‌خوبی برقرار نشده است (شکل‌های ۵، الف و ب) و درصد تخلخل در نمونه‌هایی که در دماهای کم‌تر از ^{o}C ۱۰۰۰ تف‌جوشی شده‌اند، زیاد است (بیش از ۲/٤ درصد). کاهش و حذف تخلخل حین تف‌جوشی، در مرحله‌ی میانی تف‌جوشی اتفّاق می‌افتد. در این مرحله، گلویی‌هایی بین ذرات پودری متصّل شده رشد می‌کنند و مراکز ذرات اولیه به‌هم نزدیک‌تر می‌شوند و در نتیجه‌ی آن، از میزان تخلخل کاسته می‌شود. در این مرحله، در

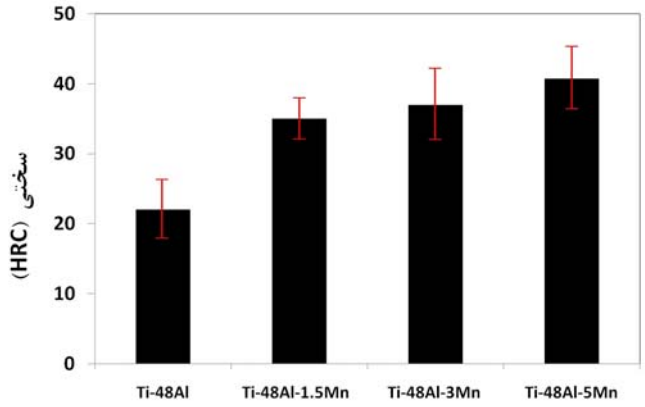
قطعه انقباضی برابر با مقدار تخلخل کاهش یافته، ایجاد می‌شود. بیش‌ترین درصد انقباض در مرحله‌ی میانی و تا تشکیل مرز دانه‌ها و جدایش تخلخل پیش خواهد رفت. سازوکار اصلی انتقال ماده در عملیّات تف‌جوشی، نفوذ حالت جامد می‌باشد و اختلاف پتانسیل شیمیایی بین نقاط تماس بین ذرات پودری و سطوح آزاد آن‌ها، نیروی محرکه برای این سازوکار محسوب می‌شود. حذف نهایی تخلخل در مرحله‌ی پایانی صورت می‌گیرد. در این مرحله، تخلخل باقی‌مانده با نفوذ جاهای خالی در امتداد مرز دانه‌ها حذف می‌شود. حذف تخلخل و نفوذ جاهای خالی در امتداد مرز دانه‌ها، به حرکت مرز دانه‌ها و رشد دانه‌ها منجر می‌شود. رشد دانه‌ها باید توسط دمای تف‌جوشی کنترل شود، زیرا رشد دانه‌ها در دماهای بالای تف‌جوشی (۱۲۰۰ ^{o}C) بسیار سریع است (شکل (۵-ت)) و مرز دانه‌ها سریع‌تر از جاهای خالی حرکت می‌کنند و این، منجر به حذف حفره‌ها درون دانه‌ها می‌شود. بنابراین، در این تحقیق، دمای تف‌جوشی برابر با ۱۰۵۰ ^{o}C در نظر گرفته شد تا اتصال بین ذرات پودری به‌خوبی برقرار شود و رشد دانه‌ها هم کنترل شود [۵].

نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری چگالی و درصد تخلخل در نمونه‌های تولیدی به‌روش ارشمیدس، در شکل (٦) نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزودن منگنز تا ۵ درصد اتمی به آلیاژ Ti-48Al، چگالی از ۳/۸ g/cm^3 به ٤/۹ g/cm^3 افزایش یافته است. وزن اتمی منگنز برابر با ٥٤/٩٤ می‌باشد که نسبت به وزن‌های اتمی عنصرهای تیتانیم و آلومینیم که به‌ترتیب ٤٧/٩ و ٢٦/٩٨ می‌باشند، بیش‌تر است. بنابراین، افزودن منگنز در این ترکیبات، باعث افزایش چگالی نمونه‌ها شده است [16]. با توجه به نتایج ارائه شکل (٦)، درصد تخلخل در تمام ترکیبات مورد مطالعه، تقریباً یکسان است و علّت آن، یکسان بودن فرایندهای ساخت (فشردن سرد و چرخه‌ی یکسان عملیّات حرارتی) می‌باشد.

نتایج حاصل از سختی‌سنجی بر روی نمونه‌های تولیدی، در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، سختی آلیاژهای منگنزدار بیش از آلیاژ Ti-48Al است و سختی با افزایش درصد اتمی منگنز افزایش می‌یابد. عنصر آلیاژی منگنز، سبب کاهش انرژی نقص چیدمان مجموعه‌ی Ti-48Al می‌شود. با کاهش انرژی نقص چیدمان، تمایل ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al به تغییر شکل موم‌سان با سازوکار دوقلویی شدن، افزایش می‌یابد. این رفتار، به افزایش سختی آلیاژ Ti-48Al-5Mn منجر می‌شود، زیرا چگالی دوقلویی‌ها در آن افزایش می‌یابد [17]. افزون بر این، با فعّال شدن تغییر شکل با سازوکار دوقلویی شدن، انعطاف‌پذیری آلیاژ Ti-48Al با افزودن منگنز افزایش می‌یابد.



شکل ٦ چگالی و درصد تخلخل در ترکیبات مورد مطالعه پس از فشردن سرد و عملیّات تف‌جوشی



شکل ۷ نتایج حاصل از آزمون سختی‌سنجی بر روی ترکیبات مورد مطالعه

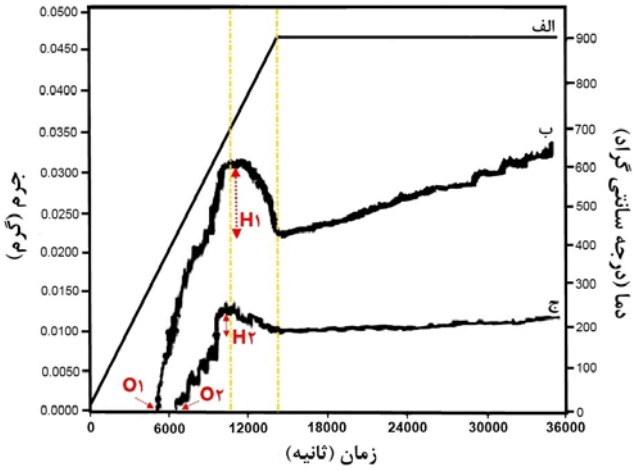
اکسایش

تغییرات دما و وزن نمونه‌های Ti-48Al و Ti-48Al-5Mn بر حسب زمان در آزمایش اکسایش، در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. با توجه به نتایج ارائه شده در این شکل، زمان شروع اکسایش برای نمودار (۸- ب) (O1) کم‌تر از نمودار (۸- پ) (O2) است. این رفتار، به مستعدتر بودن لایه‌های سطحی در ترکیب Ti-48Al-5Mn برای اکسایش در مقایسه با ترکیب Ti-48Al اشاره دارد. در نمودار شکل (۸- پ) که مربوط به نمونه‌ی Ti-48Al است، افزایش وزنی حدود ۲ میلی‌گرم هنگام گرمایش از دمای اتاق تا دمای ۷۰۰ ^{o}C به‌دست آمده است. این در حالی است که در نمودار مربوط به شکل (۸- ب) (مربوط به نمونه‌ی Ti-48Al-5Mn)، افزایش وزنی حدود ٤ میلی‌گرم در این محدوده‌ی دمایی دیده می‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد که سرعت اکسایش Ti-48Al در مقایسه با نمونه‌ی Ti-48Al-5Mn در محدوده‌ی دمای ۲۵ ^{o}C تا ۷۰۰ ^{o}C، پایین‌تر است و نیز، کاهش پایداری لایه‌ی اکسیدی بر روی سطح آلومیناید تیتانیم با افزودن منگنز را نشان می‌دهد. با افزایش دمای آزمون اکسایش تا ۹۰۰ ^{o}C، کاهش وزن در نمودار (۸- ب) مشاهده می‌شود که علّت آن، ریزش پوسته‌ی اکسیدی است. وجود تنش‌های باقی‌مانده، از مهم‌ترین دلیل‌های ریزش پوسته‌های اکسیدی به‌شمار می‌آید. تنش‌های حرارتی و استحاله‌ای ناشی از تشکیل پوسته‌های اکسیدی، از جمله مهم‌ترین منابع ایجاد تنش‌های باقی‌مانده هستند [18].

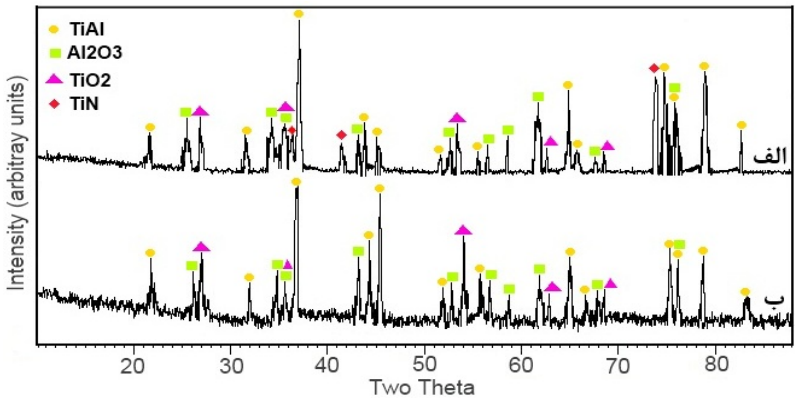
با افزایش مدّت زمان آزمون اکسایش در دمای ۹۰۰ ^{o}C، نمودار (۸- پ) به حالت پایا رسیده است که دلیل آن را می‌توان تشکیل مجدد پوسته‌ی اکسیدی بر روی سطح نمونه عنوان کرد. با این‌حال، نمونه‌ی Ti-48Al-5Mn (شکل ۸- ب)، نمودار به حالت پایا نرسیده است و علّت آن، تضعیف چسبندگی لایه‌های اکسیدی به زیرلایه با افزودن عنصر منگنز می‌باشد. با توجه به نمودار اکسایش در شکل (۸- پ) (مرتبط با نمونه‌ی Ti-48Al) پس از ریزش پوسته‌ی اکسیدی، با افزایش زمان اکسایش، پوسته‌ی اکسیدی مجدداً بر روی ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al تشکیل شده است. از این مرحله به بعد، ریزش پوسته‌ی اکسیدی رخ نداده است و نمودار اکسایش به حالت پایدار رسیده است. پایداری و عدم ریزش پوسته‌ی اکسیدی در این مرحله، می‌تواند به بسته شدن حفره‌های موجود در نمونه مربوط باشد. بسته شدن حفره‌ها، با سازوکار "خود تف‌جوشی" انجام می‌شود. با افزایش دما، پدیده‌ی "خود تف‌جوشی" تسریع می‌شود، زیرا جریان اتم‌ها به‌سمت حفره‌ها و هم‌چنین، جریان جاهای خالی از حفره‌ها به‌سمت مناطقی مانند جاهای‌خالی و سطوح فصل مشترک، افزایش می‌یابد [19]. افزون بر این،

تشکیل دانه‌های اکسیدی آلومینا به‌جای روتیل در دماهای بالای اکسایش، می‌تواند دلیل دیگری برای ثابت بودن سرعت اکسایش باشد. در مراحل قبلی اکسایش، دانه‌های روتیل به‌دلیل سرعت رشد بالایی که داشته‌اند، نسبت به آلومینا با سرعت بیش‌تری تشکیل شده‌اند و باعث کاهش غلظت تیتانیم در ناحیهی زیر پوسته‌ی اکسیدی شده‌اند. با ریزش پوسته‌ی اکسیدی، شرایط برای تشکیل آلومینا فراهم می‌شود و چون آلومینا سرعت رشد پایینی دارد، باعث کاهش سرعت اکسایش می‌شود.

نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس از سطح نمونه‌های اکسید شده در شکل (۹)، نشان‌گر وجود فاز اصلی TiAl و فازهای اکسیدی روتیل و آلومینا می‌باشند. با افزودن منگنز به مجموعه‌ی Ti-48Al، به‌دلیل میل ترکیبی بیش‌تری که این عنصر با اکسیژن در مقایسه با تیتانیم و آلومینیوم دارد، در زمان رشد پوسته اکسیدی، از فصل مشترک پوسته و زیرلایه خارج می‌شود. رقیق‌سازی این عنصر در فصل‌مشترک پوسته و زیرلایه، به تشکیل پوسته‌ی متخلخل‌تر و با چسبندگی کم‌تر به زیرلایه منجر می‌شود. ریزش بیش‌تر پوسته‌ی اکسیدی آلیاژ Ti-48Al-5Mn (شکل ۸– ب) در مقایسه با Ti-48Al (شکل ۸– پ)، می‌تواند به لایه‌ی متخلخل در فصل مشترک پوسته و زیرلایه مربوط باشد.



شکل ۸ چرخه‌ی دمایی در آزمون اکسایش (الف). نمودارهای جرم بر حسب زمان اکسایش داغ در دمای ^{o}C ۹۰۰ برای ترکیبات Ti-48Al-5Mn (ب) و Ti-48Al (ج)



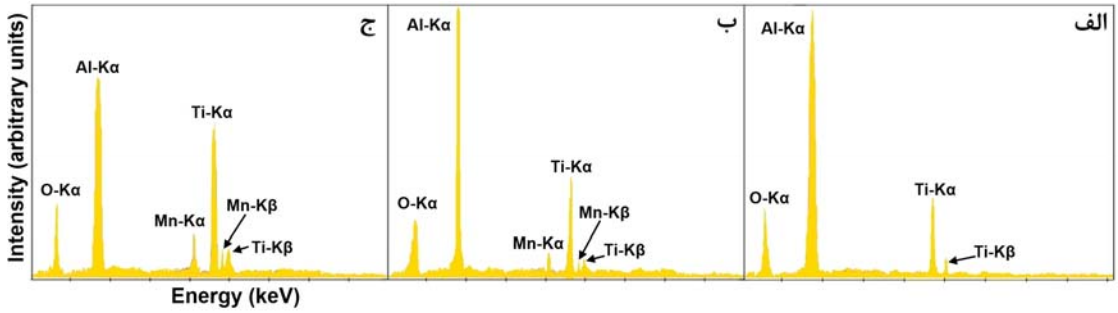
شکل ۹ الگوهای پراش پرتوی ایکس برای ترکیبات Ti-48Al (الف) و Ti-48Al-5Mn (ب) اکسید شده به مدّت ۸ ساعت در دمای ^{o}C ۹۰۰

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل (۹)، پیک‌های مربوط به فاز نیترید تیتانیم (TiN) برای ترکیب اکسید شده‌ی Ti-48Al ظاهر شده است که در الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به ترکیب اکسید شده‌ی Ti-48Al-5Mn وجود ندارد. زمانی که ماده در تماس با هوا اکسید می‌شود، افزون بر واکنش اکسایش، نیتریدی شدن نیز اتفّاق می‌افتد، امّا سرعت وقوع واکنش اکسایش سریع‌تر از واکنش نیتریدی شدن است. غلظت نیتروژن و اکسیژن با افزایش عمق نفوذ آن‌ها به‌درون فلز کاهش می‌یابد، ولی به‌دلیل سرعت بالاتر واکنش اکسایش، غلظت اکسیژن در عمق فلز زودتر کاهش می‌یابد و تمایل برای نیتریدی شدن افزایش می‌یابد. در نتیجه، در لایه‌های درونی‌تر فلز، ترکیبات نیتریدی تشکیل می‌شوند و به‌صورت فاز نیترید تیتانیم در الگوی پراش مربوط به Ti-48Al ظاهر می‌شوند. این فاز، در مراحل بعدی اکسایش می‌تواند به فاز روتیل تبدیل شود. واکنش نیترید تیتانیم به روتیل طولانی است و در نتیجه، از گسترش لایه‌ی پیوسته‌ی آلومینا ممانعت می‌کند [20]. سازوکار نیتریدی شدن، پایین‌تر بودن نمودار اکسایش Ti-48Al در مقایسه با نمودار اکسایش Ti-48Al-5Mn (شکل۸) را توجیه می‌کند.

شکل (۱۰)، تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از سطوح اکسید شده‌ی ترکیبات Ti-48Al و Ti-48Al-5Mnرا نشان می‌دهد. پوسته‌ی تشکیل شده بر روی ترکیب Ti-48Al، به‌صورت یکنواخت است و حضور دانه‌های بزرگ اکسیدی مشهود است. این در حالی است که در پوسته‌ی تشکیل شده بر روی آلیاژ Ti-48Al-5Mn (شکل ۱۰- ب)، دو نوع شکل متفاوت آ و ب از ذرات اکسیدی مشاهده می‌شود. برای تعیین ترکیب شیمیایی دانه‌های اکسیدی به‌شکل‌های متفاوت و پوسته‌ی تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌های مورد مطالعه، آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی بر روی دانه-های شکل (۱۰) انجام گرفت و نتایج آن در جدول (۱) و شکل (۱۱) آورده شده‌اند. با توجه به نتایج این آزمون بر روی دانه‌های اکسید شده‌ی ترکیب Ti-48Al (جدول (۱) و شکل (۱۱-الف))، مقدار آلومینیم برای این دانه‌ها تقریباً ۲۵/۶۱ درصد اتمی و مقدار تیتانیم حدوداً ۲/۹۳ درصد اتمی است. با توجه به مقدار بالاتر آلومینیم برای این دانه، می‌توان نتیجه گرفت که این دانه‌ها عمدتاً از جنس اکسید آلومینیم هستند. آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی انجام گرفته بر روی دانه‌ی اکسید شده‌ی آ مربوط به آلیاژ Ti-48Al-5Mn (جدول (۱) و شکل (۱۱-ب))، نتایج مشابهی را نشان می‌دهد، به‌طوری که مقادیر آلومینیم (تقریباً ۲۶/۲۳ درصد اتمی)، تیتانیم (تقریباً ٤/۸۱) و منگنز (تقریباً ۱/٤۷) برای این دانه نزدیک به مقادیر اندازه‌گیری شده برای ترکیب Ti-48Al (شکل (۱۱- الف)) است. افزون بر این، مقدار منگنز برای سطوح اکسید شده‌ی دانه‌های نوع آ از آلیاژTi-48Al-5Mn، بسیار کم و در حدود ۱/٤۷ درصد اتمی است که با نتایج تحقیقات قبلی [8]، که منگنز تنها در دانه‌های روتیل جای‌گزین می‌شود، مطابقت دارد. آزمون انجام گرفته بر روی دانه‌های به‌شکل ب از آلیاژ Ti-48Al-5Mn، نتایج متفاوتی را نشان می‌دهد، به‌طوری که مقدار آلومینیم برای این دانه تقریباً ۱۲/۵۵ درصد اتمی، مقدار تیتانیم تقریباً ۹/۷۵ درصد اتمی و مقدار منگنز در حدود ٤/۳۷ درصد اتمی است. وجود مقادیر بالاتر تیتانیم و منگنز برای این دانه، نشان‌دهنده‌ی حضور اکسید تیتانیم در این دانه‌ها است. وجود مقادیر بالاتر منگنز برای دانه‌های روتیل در مقایسه با آلومینا، نشان‌دهنده‌ی اثر دوپینگ شدن این عنصر در دانه‌های روتیل و اثر مضر آن بر افزایش رشد این نوع اکسید است. نتایج میکروسکُپ الکترونی روبشی و آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی نشان می‌دهند که پوسته‌ی اکسیدی تشکیل شده برای ترکیب Ti-48Al، عمدتاً شامل اکسید آلومینیم است، در حالی‌که سطوح اکسید شده‌ی آلیاژ با ۵ درصد اتمی منگنز، مخلوطی از آلومینا و روتیل می‌باشد. در آلیاژ Ti-48Al-5Mn، حضور ۵ درصد اتمی منگنز باعث تشکیل روتیل بر روی سطوح اکسید شده می‌شود. دانه‌های روتیل با ضریب نفوذ بالا برای یون‌های اکسیژن و تیتانیم، باعث کاهش مقاومت به اکسایش در مقایسه با آلیاژ Ti-48Al می‌شوند.



شکل ۱۰ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از سطوح ترکیبات Ti-48Al (الف) و Ti-48Al-5Mn (ب) اکسید شده به‌مدّت ۸ ساعت در دمای ۹۰۰ °C



شکل ۱۱ نتایج آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی از سطوح اکسید شده مربوط به ترکیبات Ti-48Al (الف)، دانه‌ی آ Ti-48Al-5Mn (ب) و دانه‌ی ب Ti-48Al-5Mn (ج)

جدول ۱ درصد اتمی عناصر شیمیایی مختلف حاصل از آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی ترکیبات Ti-48Al (الف) و Ti-48Al-5Mn (ب) در نقاط مختلف

عنصر		آلومینیم	تیتانیم	منگنز	اکسیژن
Ti-48Al		۰/۰۳±۲۵/۹۳	۰/۳۷±۳/۸۵	–	۰/۷۱±۷۰/۲۲
Ti-48Al-5Mn	دانه‌ی آ	۰/۹۲±۲۶/۲۳	۰/۲۶±٤/۸۱	۰/۳۳±۱/٤۷	۰/۹۱±٦۷/٤۹
	دانه‌ی ب	۰/۷۸±۱۲/۵۵	۰/۳۵±۹/۷۵	۰/٤٦±٤/۳۷	۰/۱۲±۷۳/۳۳

نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده در این پژوهش، به‌صورت زیر خلاصه می‌شوند:

۱- با افزودن عنصر آلیاژی منگنز و آلیاژسازی مکانیکی مخلوط‌های پودری با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی منگنز به‌مدّت ۵۰ ساعت، فاز جدیدی در مجموعه‌ی آلومیناید تیتانیم تشکیل نشد و منگنز افزودن شده با نفوذ به ساختار تیتانیم، ترکیب بی‌شکل آلومینیم و منگنز در تیتانیم تشکیل داد.

۲- مطالعات ریزساختاری با میکروسکُپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های تولیدی با فشردن سرد و عملیّات تف‌جوشی در دمای ۱۰۵۰ °C، نشان

دادند که اتصال ذرات برای پیوند خوردن دانه‌ها به یک‌دیگر در دمای تف‌جوشی ۱۰۵۰ ^{o}C به‌خوبی برای قطعات تولیدی در این دما انجام شده است. در دماهای تف‌جوشی کم‌تر از ۱۰۵۰ ^{o}C (۸۰۰ و ۹۰۰ ^{o}C)، پیوند بین ذرات پودری به‌خوبی برقرار نشد، در حالی‌که در دماهای تف‌جوشی بالاتر از ۱۰۵۰ ^{o}C (۱۲۰۰ ^{o}C)، رشد دانه‌ها اتفاق افتاد.

۳- چگالی نمونه‌های آلیاژ شده با منگنز در مقایسه با چگالی آلومینید تیتانیم غیرآلیاژی (Ti-48Al)، بیش‌تر بود که علّت آن، وزن اتمی بالاتر منگنز در مقایسه با تیتانیم و آلومینیم بود. افزون بر این، با افزایش درصد اتمی منگنز، چگالی نمونه‌های تولیدی افزایش یافت.

٤- درصد تخلخل در نمونه‌های ترکیب Ti-48Al و آلیاژهای آن با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی منگنز، تقریباً یکسان بود (تقریباً ۱/۲ درصد) و دلیل آن، ثابت بودن تمامی متغیّرهای چگالش از قبیل فشار سرد (٤۰ تن نیرو) و دمای تف‌جوشی (۱۰۵۰ ^{o}C) برای تمامی ترکیبات عنوان شد.

۵- با افزودن منگنز به ترکیب Ti-48Al تا ۵ درصد اتمی، سختی از حدود ۲۲/۱ به ٤۰/۷ راکول‌سی افزایش یافت.

٦- افزودن منگنز به ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al، تغییری در مقاومت به اکسایش آن ایجاد نکرد و حتّی آن را اندکی کاهش داد.

۷- نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس نشان دادند که نیترید تیتانیم در ترکیب اکسید شده‌ی Ti-48Al تشکیل می‌شود و این، نشان‌دهنده‌ی وقوع واکنش نیتریدی شدن در لایه‌های درونی‌تر لایه‌ی اکسیدی می‌باشد و بر سرعت کم‌تر واکنش اکسایش برای ترکیب Ti-48Al در مقایسه با آلیاژ Ti-48Al-5Mn دلالت دارد.

۸- تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی مربوط به سطوح اکسید شده‌ی آلیاژ Ti-48Al-5Mn، نشان‌دهنده‌ی دو نوع ذره به‌شکل‌های متفاوت می‌باشند. نتایج آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی بر روی این ذرات نشان دادند که پوسته‌ی اکسیدی تشکیل شده برای آلیاژ Ti-48Al-5Mn، شامل مخلوطی از آلومینا و روتیل می‌باشد، در حالی‌که پوسته‌ی اکسیدی مربوط به ترکیب Ti-48Al، عمدتاً از دانه‌های آلومینا تشکیل شده بود.

مراجع

1. Zhang, D.L, Yu, H.B. and Chen, Y.Y., "Mechanical properties and fracture behaviour of nanostructured and ultrafine structured TiAl alloys synthesised by mechanical milling of powders and hot isostatic pressing", *Materials Science Forum* ,Vol. 683 , pp. 149-1, (2011).
2. Yu, H.B., Zhang, D.L., Chena, Y.Y., Cao, P. and Gabbitas, B., "Synthesis of an ultrafine grained TiAl based alloy by subzero temperature milling and HIP, its microstructure and mechanical properties", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 474, pp. 105-112, (2009).
3. Wenbin, F., Lianxi, H., Wenxiong, H., Erde, W. and Xiaoqing, L., "Microstructure and properties of a TiAl alloy prepared by mechanical milling and subsequent reactive sintering", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 403, pp. 186–190, (2005).

4. Zhang, W.J., Chen, G.L., Appel, F., Nieh, T.G. and Deevi, S.C., "A preliminary study on the creep behavior ofTi–45Al–10Nb alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 315 (1-2), pp. 250-253, (2001).
5. Lu, X., He, X.B., Zhang, B., Qu, X.H., Zhanga, L., Guob, Z.X. and Tian, J.J., "High-temperature oxidation behavior of TiAl-based alloys fabricated by spark plasma sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 478, pp. 220-225,(2009).
6. Zhao, L.L., Li, G.Y., Zhang, L.Q., Lin, J.P., Song, X.P., Ye, F. and Chen, G.L., "Influence of Y addition on the long time oxidation behaviors of high Nb containing TiAl alloys at 900 ˚C" , *Intermetallics*, Vol. 18, pp. 1586-1596, (2010).
7. Lee D., "Effect of Cr, Nb, Mn, V, W and Si on High Temperature Oxidation of TiAl Alloys", *Metals and Materials International*, Vol. 11, pp.141-147, (2005).
8. Vojtech, D., Popela, T., Kubásek, J., Maixner, J. and Novak, P., "Comparison of Nb- and Ta-effectiveness for improvement of the cyclic oxidation resistance of TiAl-based intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 19, pp. 493-501, (2011).
9. Shida, Y. and Anada, H., "The Influence of ternary element addition on the oxidation behaviour of TiAI intermetallics compound in high temperature air", *Corrosion Science*, Vol. 35, pp. 945-953, (1993).
10. Venketaraman, G., Jackson, A.G., Teal, K.R. and Froes F.H., "The influence of Nb addition on structure and properties of rapidly solidified intermetallics", *Materials Science and Engineering*, Vol. 98, pp. 257-263, (1988).
11. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, New York, pp. 1-184, (2001).
12. Jnuhong, Z., Baiyun, H. and Yuehui, H., "Synthesis of amorphous Ti-Al alloys by mechanical alloying of elemental powders", *Transactions of Nonferrous Metals society*, Vol.12, pp. 610-614, (2002).
13. Kumaran, S., Sasikumar, T., Arockiakumar, R. and Srinivasa Rao, T., "Nanostructured titanium aluminides prepared by mechanical alloying and subsequent thermal treatment", *Powder Technology*, Vol. 185, pp. 124-130, (2008).
14. Erschbaumer, H., Podloucky, R., Rogl, P. and Temnitschka, G., "Atomic modelling of Nb, V, Cr, and Mn substitutions in γ-TiAl. I: c/aratio and site preference", Intermetallics, Vol. 1, pp. 99-106, (1993).
۱۵. جرمن، ر.م، "متالورژی پودر"، ترجمه ناصریان ریابی، م. و حائریان اردکانی ع.، دانشگاه فردوسی مشهد، صفحات۲۵-۴۰۰، (۱۳۸۵).
16. Wang, Y.H., Lin, J.P., He, Y.H., Lu, X., Wang, Y.L. and Chen, G.L., "Microstructure and mechanical properties of high Nb containing TiAl alloys by reactive hot pressing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 461, pp. 367-372, (2008).

17. Appel, F., Paul, J.D.H.and Oehring, M., "Gamma titanium aluminide alloys, science and technology", Wiley-VCH Verlag and Co. KGaA, Boschstr, Weinheim, *Germany*, Vol. 12, pp. 40-77, (2011).
18. Reddy, R.G., Wen, X., and Divakar, M., "Isothermal Oxidation of TiAl Alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32A, pp. 2357-2362, (2000).
19. Locci, I.E., Brady, M.P., MacKay, R.A. and Smith, J.W., "Very long term oxidation of Ti-48Al-2Cr-2Nb at 704 °C in air", *Scripta Materialia*, Vol. 37, pp. 761-766, (1997).
20. Schutze, M. and Hald, M., "Improvement of the oxidation resistance of TiAl alloys by using the chlorine effect", *Materials Science and Engineering* A, Vol. 239, pp. 847-858, (1997).

Experimental study of the effect of hot rolling parameters on the critical temperatures of API X70 pipeline steel

M. Nakhaei[1], M. Rakhshkhorshid[2], S. H. Hashemi[3]

1- Introduction

The critical temperatures of thermo-mechanical process have significant effects on the final microstructure and mechanical properties of high strength low alloy steels. In this study, the average scheduling was used to determine the critical temperatures of API X70 steel. This steel is imported from abroad and is extensively used in Iran for large diameter, high-pressure gas transportation pipelines and for oil transmission networks.

The critical temperatures in various conditions, including different strains, strain rates (from 0.1 to 1) and rolling interpass times were determined and the effect of these parameters on no-recrystallization critical temperature (T_{nr}) was investigated. The results showed that T_{nr} decreased with increasing the strain and strain rate. Also, it was observed that T_{nr} increases with the decrease in inter-pass time. By comparing the results of this research with the results from existing empirical relations and those from similar steel in the only reference available, good agreement was found. With regard to the lack of experimental data, the obtained results can be used for local production of API X70 steel.

2- Materials and Methods

The chemical composition of tested API X70 pipeline steel is presented in Table 1.

Table 1: The chemical composition (wt%) of API X70 steel.

C	Mn	Si	P	S	Al	Nb
0.05	1.5	0.2	0.008	0.015	0.03	0.05
Cu	Mo	Ti	Ni	Cr	V	
0.01	0.24	0.018	0.187	0.01	0.04	

The average schedule hot torsion tests were conducted on a servo-hydraulic computer-controlled MTS machine equipped with a radiant furnace at the University of McGill (Canada).

The average scheduling, performed to study of the effect of hot rolling parameters on the critical temperatures of tested steel is shown in Fig. 1.

The experimental tests designed to investigate the effects of strain, strain rate and inter-pass time on no-recrystallization critical temperature (Tnr) are presented in Table 2.

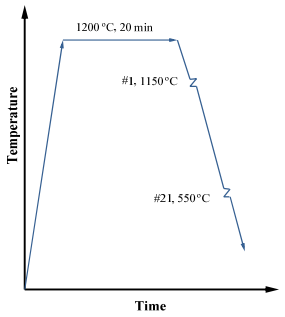


Fig 1. The average scheduling performed in this research

Table 2: Hot torsion tests conducted in this research.

Test No.	å (The strain in each pass)	å (s^{-1}) (The strain rate in each pass)	Δt (Inter-pass time)
1	0.2	1	30
2	0.2	0.1	30
3	0.2	1	60
4	0.5	1	30

The effects of strain (No. 1 and No. 4), strain rate (tests No. 1 and No. 2) and inter-pass time (tests No. 1 and No. 3) on the critical temperatures can be investigated by comparing the associated results from Table 2, respectively.

2- Results and discussion

3.1. The effects of the strain

To investigate the effect of the strain on the critical temperature, the result of the average schedule tests, conducted with two strains of 0.2 and 0.5 (see Fig 2.) were analyzed.

As depicted in Fig. 2 the mean flow stress (MFS) versus inverse absolute temperature analysis was used to obtain the no-recrystallization temperature (T_{nr}). As can be seen, T_{nr} can be found from the change in the slope of MFS versus inverse absolute temperature diagram. As demonstrated in this Figure, the T_{nr} decreased with the increase in strain.

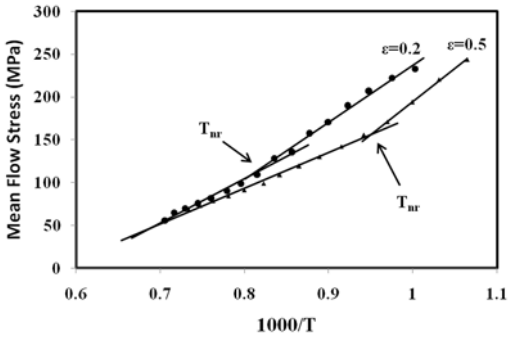


Fig 2. The mean flow stress (MFS) vs. inverse absolute temperature plots for the average schedules with two strains of 0.2 and 0.5

[1]*Corresponding Author Ph.D. student in Mech. Eng., Department of Mechanical Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran. Email: mostafanakhaei@yahoo.com

[2]Assistant Professor in Mech. Eng., Department of Mechanical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

[3]Professor in Mech. Eng., Research Group for Pipeline Studies and Related Industries, University of Birjand, Birjand, Iran.

3.2. The effects of the strain rate

By comparing the results of tests No. 1 and No. 2 (see Fig 3.), it can be observed that the T_{nr} increased with the increase in the strain rate.

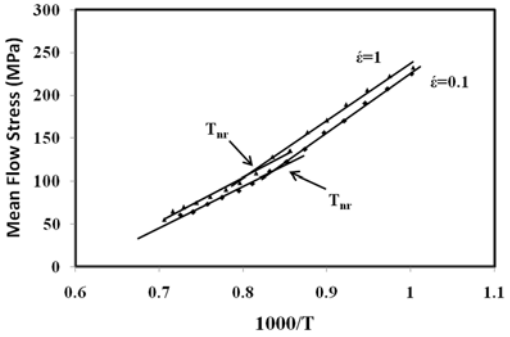
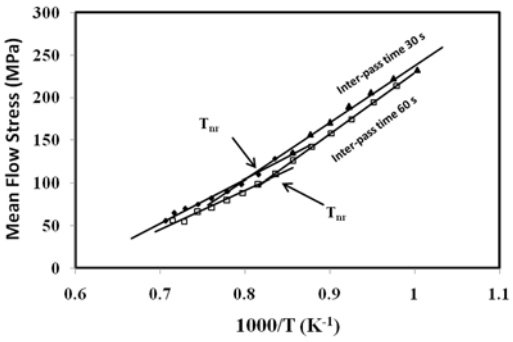


Fig 3. The mean flow stress (MFS) vs. inverse absolute temperature plots for the tests No. 1 and 1 and No. 2.

3.3. The effects of the inter-pass time

By comparing the results of tests No. 1 and No. 3 (see Fig 4.), it can be observed that lowering the inter-pass time led to the increase in T_{nr}.



5- Conclusion

In this research the effects of hot rolling parameters including the strain, strain rate and inter-pass time on the critical temperatures of API X70 pipeline were investigated using hot torsion testing. The average scheduling and the mean flow stress (MFS) versus inverse absolute temperature analysis were used for this purpose. The results can be summarized as follows:

1. It was observed that the T_{nr} decreased with the increase in strain.
2. It was observed that the T_{nr} increased with the increase in the strain rate from 0.1 to $1s^{-1}$.
3. It was observed that T_{nr} increased with the decrease in the inter-pass time.
4. The obtained critical temperatures were compared with existing empirical relations and good agreement was found.

Microstructural and Mechanical Characterization of Nanostructured Al2024 Alloy and Nanostructured Al2024 Based Composite

A. Abdollahi[1] A. Alizadeh, [2]

1- Introduction

Wrought aluminum alloys have long being used as a matrix alloy in producing metal based composites. The main cause of this is the low density of aluminum. Most wrought aluminum alloys are appropriate for extrusion and most discontinuously reinforced aluminum composites are produced in this way. 2xxx and 7xxx series alloys are among the best aluminum alloys for producing aluminum based composites since they are heat treatable.

Nanostructured aluminum alloy based matrix composites have gained considerable interest due to their excellent properties (i.e., high strength, low density, and good corrosion resistance), and their technical and economical ease of manufacturing.

Among ceramic particles B_4C is an appropriate reinforcing material for producing aluminum based composites due to its high melting point (2450°C), high modulus (445GPa), good thermal stability good hardness (B_4C is the third hardest material after diamond and cubic boron nitride (CBN)), high wear and impact resistance, high chemical resistance and low density (2.51 g/cm^3).

Al–B_4C composites are produced by two different methods: solid state methods (such as mechanical milling and powder metallurgy) and molten methods (such as stir casting). Generally, solid state methods are usually used to produce particle composites with high mechanical properties since these methods provide a uniform distribution of secondary phase particles in the matrix. Therefore, composites produced by these methods are isotropic. In addition, as the temperature used in these methods is much less than that of molten methods, undesirable interfacial interactions between the matrix and reinforcement that usually leads to loss of mechanical properties, are avoided and the segregation of reinforcement particles is minimized.

2- Experimental

In this research, Al2024 powder, atomized by Argon gas, with an average particle size of 60 μm, was used as the matrix. 5 wt%B_4C powder, with average particle size of 20 μm was also used as reinforcement. An attrition mill equipped with water cooling system was used for mechanical milling process and producing Al2024–5 %wt.B_4C composite powder.

In order to study the effect of boron carbide on microstructure and mechanical properties, unreinforced Al2024 aluminum alloy powder was milled for 50 h under the same conditions. X-ray diffraction and Williamson–Hall method were used to study the effect of mechanical milling process on the grain size of matrix alloy and the amount of lattice strain.

After mechanical milling the powders were hot pressed into a cylinder mold at 100°C. Then, the hot pressed powders were exposed to hot extrusion at 570°C with extrusion ratio of 10:1.

The microstructure of extruded samples was studied parallel and perpendicular to extrusion direction by Scanning electron microscopy (TESCAN XMU VEGA-II). To compare the mechanical properties of the samples, tension, compression and hardness tests were applied. The samples of tension test were provided according to ASTM: B557 and the test was performed at room temperature at a speed of 1 mm/min. In order to determine the fracture mode of the samples, the cross section fracture was examined by SEM after the tension test. The compression test was also performed at room temperature at a displacement rate of 1 mm/min. The samples used for compression test were produced with 1/4 length-to-diameter ratio. The hardness of the samples was measured by Brinell hardness test with ball diameter of 2.5 mm and 30 kg force.

3- Results and Discussion

X-ray diffraction patterns of unmilled and mechanically milled powders are shown in Figure 1. As seen in this Figure, after addition of boron carbide particles and 50 hours of mechanical milling, peaks are broadened and peak heights are decreased, as a result of grain refinement and an increase in internal strain due to mechanical milling. To determine the lattice strain and powder grain size Williamson–Hall equation was employed. As expected, sever plastic deformation (SPD) of powder particles during mechanical milling process reduced the size of aluminum matrix grains to less than 100 nm (Table 1).

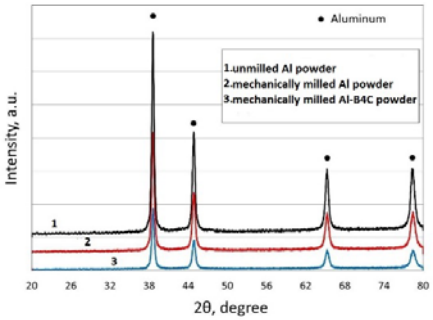


Fig. 1: X-ray diffraction patterns of unmilled and mechanically milled powders

Figure 2 shows the SEM micrograph of hot extruded samples. In this Figure, dark points refer to B_4C particles. White points in SEM images are Cu rich phases. These phases are probably Al_2CuMg

[1]*Corresponding Author, Ph.D. Student Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
Email: alirezaabdollahi1366@gmail.com
[2] Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

intermetallic compounds which are formed and precipitated because Al2024 is first exposed to high temperature (during extrusion process) and then cooled in the air (after extrusion die exit). In fact, these compounds which are called S' precipitates are formed during age-hardening heat treatment (precipitation hardening). In other words, matrix alloy, because of being exposed to high temperature (570°C) during extrusion process and then being cooled to room temperature (in the air), has been age hardened (or precipitation hardened).

Table 1: Grain size and lattice strain of powder samples

Sample name	Grain size (nm)	Lattice strain (%)
Unmilled Al powder	107	0.012
Mechanically milled Al powder	48	0.0241
Mechanically milled Al-B_4C powder	31	0.026

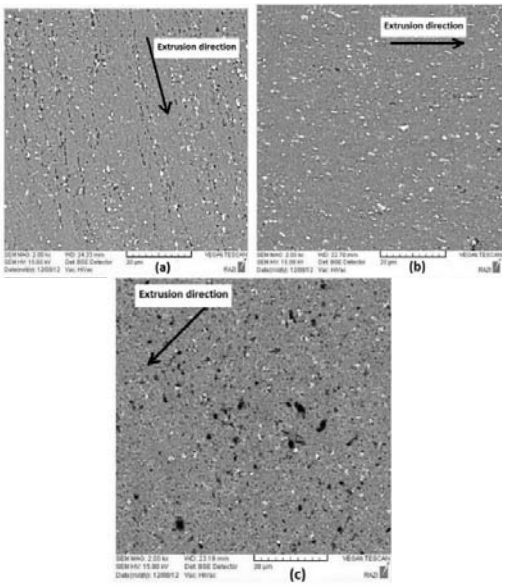


Fig. 2: SEM micrograph of hot extruded samples: (a) unreinforced Al2024 alloy, (b) nanostructured Al2024 and (c Al–B_4C nanocomposite

The engineering stress–strain curves of the samples are compared with each other in Figure 3. As it is shown, Al–B_4C nanocomposite has the highest strength and hardness, but its elongation is the least. In contrast, unreinforced Al 2024 alloy has the highest elongation and the least strength.

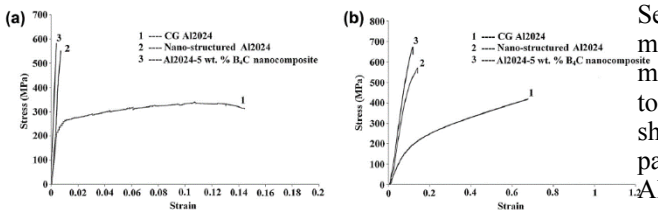


Figure 3: (a) Tensile and (b) compression engineering stress–strain curves of the hot extruded samples

The results of mechanical tests show that mechanical milling and presence of B_4C particles increase the strength and hardness of Al2024 alloy, but decrease its ductility severely. The reason is the increase of barriers across dislocations movement which limits their movement (according to Hall-Petch and Orowan mechanisms).

Figure 4 shows fracture surface of unreinforced Al2024 alloy, nanostructured Al2024 and Al–B_4C nanocomposite after tensile test. By comparing the fracture surfaces of milled samples and unreinforced alloy it could be found that samples fracture mode is totally different. The fracture surfaces indicate that the fracture in nanostructured Al2024 and Al–B_4C nanocomposite occurred in a complete brittle manner.

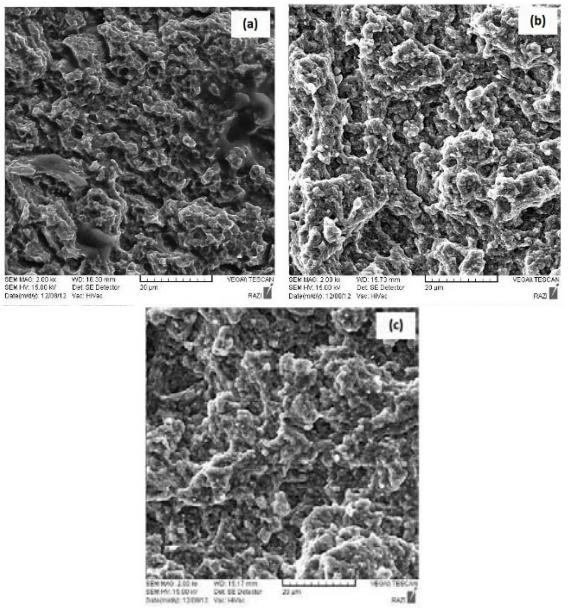


Fig. 4: Fracture surface of the: (a) unreinforced Al2024 alloy, (b) nanostructured Al2024 and (c Al–B_4C nanocomposite

One very important point about fracture surface of Al–B_4C nanocomposite sample that must be noted is that in Figure 4c, no boron carbide is observed. In other words, debonding between particle and matrix in Al–B_4C nanocomposite sample has not occurred because of loading. This indicates that bonding between particle/matrix in composites produced by mechanical milling is very strong. It does not fracture simply. In other words, the interface between particle and matrix has a good metallurgical quality (has no crack or inclusion) and load transformation from matrix to particle occurs simply and fast

4- Conclusion

Sever plastic deformation of powder particles during mechanical milling decreases the crystal size of the matrix to nanometer, so that base grain size decreases to lower than 100nm. The results of mechanical tests show that mechanical milling and presence of B_4C particles increase the strength and hardness of Al2024 alloy, but decrease its ductility severely. The reason is due to the the increase of barriers across dislocations movement which limits their movement. The fracture surface of unreinforced Al2024 alloy sample indicates the features of ductile fracture in comparison to NC Al and Al–B_4C nanocomposite. This shows that the fracture in nanostructured Al2024 and Al–B_4C nanocomposite occurred in a complete brittle manner.

The Study of Combustion synthesis, Microstructure and Mechanical Properties of In Situ Composite Produced In Al-V_2O_5 System

M. Ashnagar[1]* A.R Mashreghi[2] M. Kalantar[3]

1- Introduction

In the advanced industries, the need to produce parts with high strength and abrasion resistance, yet with light weight and flexible, is an increasing tendency for making advanced materials, particularly composites. This is because a single material alone generally cannot provide all engineering needs. Composites produced by in situ are new categories of composite materials that are suitable for advanced applications and wear. In situ composites compared with non-in situ composites have attractive advantages that include:

1. The thermodynamic stability of reinforcements, which resulted in the less loss of mechanical properties at elevated temperatures.
2. A Clean interface of matrix and reinforcement that improved interface strength.
3. The uniform dispersion of fine reinforcement particles leading to top mechanical properties of the composite.

Newly the aluminothermic combustion synthesis for production of composites and aluminide-alumina alloys developed. The basis of this method is an exothermic reaction that leads to in-situ solid metal-ceramic particles (less than one micron) in the aluminide matrix. This method is used and studied by other researchers for manufacturing in-situ composites, such as Al-TiO_2, Al-TiO_2-C, Al-ZrO_2, Al-ZrO_2-B and Al-ZrO_2-C.

In the present study, due to advantages such as the clean interface and free of contaminants of in situ composites and also low density and resistance to creep and wear at elevated temperatures, to produce intermetallic precipitates aluminum and vanadium and phase ceramic Al_2O_3 production of in situ composites Al_3V / Al_2O_3 in Al-V_2O_5 system was studied by using the aluminothermic combustion synthesis.

2- Experimental

For the synthesis of Al_3V / Al_2O_3 composite, powders of Al (with 99.5 percent purity and average particle size 45μm) and V_2O_5 (with 99.2 percent purity and average particle size 120μm) were used as raw materials. In order to create an activated and homogeneous mixture, Al and V_2O_5 powders with molar ratio of 28: 3 (in accordance with Equation 1) in the planetary ball mill (Model Pulverisette Fritsch 6) was milling with the container and balls of steel, under argon atmosphere with duration of one hour.

Weight ratio of Ball to powder was considered 4: 1 having a rotational speed of 250 rpm. Due to former studies, milling parameters were selected in such a way that prevented the combustion reaction in container, in order to investigate the effect of temperature at different stages of the composite formation. Mixed powder was compacted under the pressure of 500 MPa to make cylindrical samples with a diameter of 10 and a thickness of 5 mm.

$$28Al + 3V_2O_5 = 6Al_3V + 5Al_2O_3 \quad (1)$$

To study the transformation temperatures and predict the reactions temperature, thermal analysis was done by using BAHR Thermoanalyse apparatus (STA 504) from ambient temperature to a temperature of 1100 °C, under argon atmosphere and heating rate of 10 °C/min on a sample with 10 mg weight. Cylindrical samples after cold press were heated in a tube furnace under an argon atmosphere and heating rate 10 °C/min to a temperature between the temperature range of 650 °C to 1000 °C and were held at that temperature for 10 minutes.

Phase transformation after heating the samples at different temperatures were studied by using X-ray diffraction (Philips PW-3040) equipped with light-producing Cu-kα and the accelerating voltage was 40 kV. Microstructure was studied by using a scanning electron microscopy (VEGA \\ TESCAN) with energy resolution analyzer (EDS).

3. Results and Discussion

Differential thermal analysis (DTA) curve of raw sample that was heated to 1100 °C under argon atmosphere is shown in Figure 1. In this curve two endothermic peaks and three exothermic peaks can be seen. Due to the fact that the combustion reaction did not occur at milling time it can be expected that the powder mixture is at activated state. There are two endothermic peaks in 656 °C and 728 °C temperatures and three exothermic peaks in 569 °C, 770 °C and 863 °C temperatures in this curve. Three exothermic peaks indicated the various reactions and the formation of intermediate and transitional phases and compounds during the composite structural changes.

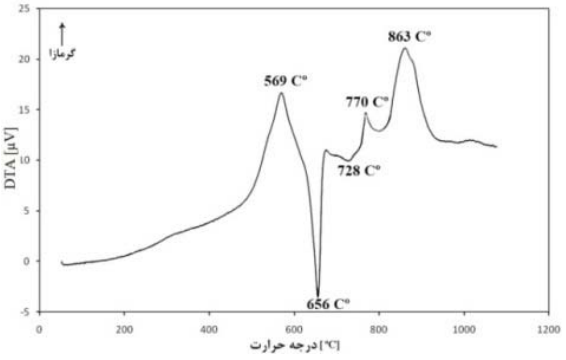


Fig. 1 Thermal analysis curves

[1]* Corresponding Author, MS. c Mining and metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran.
Email: mohamad.ashnagar@yahoo.com

[2] Associate Professor, Yazd University, Yazd, Iran.

Figure 2 shows X-ray diffraction pattern of the sample that was heated at 900 °C. In this figure, there are not peaks of aluminum and vanadium oxides with lower capacity, so this subject indicates completion of the reduction reaction of vanadium oxides by aluminum and consumption of these phases. In this pattern, also there are not peaks of γ-Al_2O_3, so phase transition γ-Al_2O_3 is fully taken into α-Al_2O_3.

At Figure 2. also the relative intensity of Al_3V phase has increased. At this stage, Al_3V phase, by reduction of vanadium atom with the remaining aluminum is formed. Thus, the third exothermic peak of thermal analysis curve formed from two overlap peaks is related to the following reactions:

$$2Al + 3V_2O_3 = \alpha\text{-}Al_2O_3 + 6V \quad (2)$$

$$3\,Al + V = Al_3V \quad (3)$$

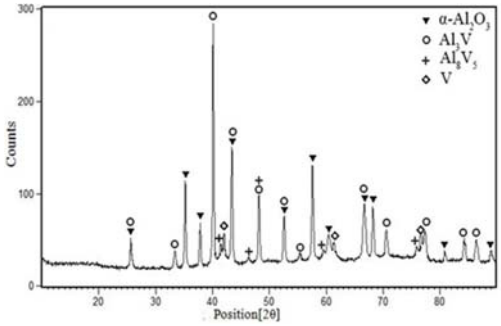


Fig. 2. XRD pattern of heated sample at 900 °C

With accordance to whatever has been observed in the pattern of diffraction, there are peaks of V-phase in products. Existence of this phase also confirmed happening of reaction 2.

Microstructural study:

Figure 3. shows a microscopic image taken with SEM from the composite structure of a sample that was heated at 1000 °C. As can see in this figure, composite microstructure is composed of three regions of black, gray and white, which confirmed existing of three phases in the structure.

According to the results of EDS analysis, dark areas for α-Al_2O_3 particles is put together. The EDS analysis of gray areas with percent of vanadium are less than white area in Al_3V and white areas will be Al_8V_5. Thin areas of white can be seen in the image of this temperature. These areas are performed due to less distances penetration of V, so Al_3V is completely transformed to Al_8V_5.

4-Conclusion

1-Study of Thermal analysis and X-ray diffraction shows that production of in situ composites Al_3V / Al_2O_3 by Aluminothermic Combustion synthesis which is a step by step process. Vanadium oxides V_2O_4 and V_2O_3 are formed as the main intermediate phase and two phases γ- Al_2O_3 and $Al_{23}V_4$ as transitional phases.

2- With increasing of temperature transition phase of γ-Al_2O_3 fully converted to α-Al_2O_3 and due to the reaction of vanadium remaining in the interface of $Al_3V$and α-Al_2O_3, Al_8V_5 phase occurs in a layer around Al_3V phase.

3- Hardness and strength of samples are increased with increasing temperature due to the more volume fraction of intermetallic compounds and ceramic, but seeking to increase the amount of brittle phase Al_8V_5, samples shows less deformation.

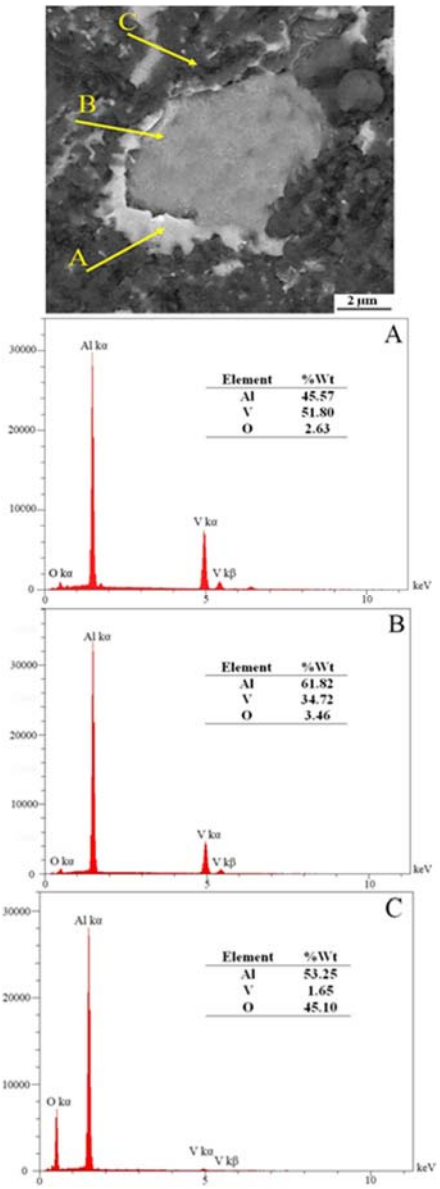


Fig. 3. SEM image and EDS analysis of sample heated at 1000 °C

A Model for Estimation of Toughness and Strength Based on Pull-out Mechanism of $M_{23}C_6$ Particles in Matrix of 1.2542 Tool Steel

S. E. Vahdat[1] S. Nategh[2] Sh. Mirdamady[3]

1- Introduction

High-performance steels have high strength, hardness, abrasion resistance and toughness along with reasonable price. In general, hardness and strength are almost inversely related to toughness and this limits the application of steels. In order to overcome this problem, engineers have started to produce composites with hard and abrasion resistant reinforcements. Factors such as adequate strength for the interface between reinforcement and matrix have challenged successful production of this type of material. Furthermore, the uniformity of properties in these materials is a requirement for using very fine reinforcements that are almost finer than one micron and are highly dispersed, which leads to problems like agglomeration of reinforcement. Similar to the behavior of composites, scanning electron microscopy (SEM) images of debonding $M_{23}C_6$ particles from matrix of 45WCrV7 and AISI D2 steels, and that of breaking down M_7C_3 particles have been observed.

Using methods that are utilized for calculating strength and toughness of composites, the trial and error rate was reduced in experimental production and design of these types of materials. Many models have been presented for estimating the strength and toughness of composites with metal matrix and particle reinforcement. For instance, for the composite with aluminum matrix reinforced with 10 and 20% volume of alumina in similar conditions, fracture toughness has been reported to be in proportion to distance between the particles. In other words, in a particular composite with similar interface in which volume fraction of particles is constant, the finer the particles are, the less the distance between the particles would be; so, fracture toughness ratio would be reduced. Nardone and Prewo estimated the strength of composites with particle reinforcement by proposing an improved shear-lag model9. Shen et al. used finite element methods for composites with particle reinforcement to demonstrate that particle form had no significant impact on its tensile strength. They indicated that, in a composite with aluminum matrix (3.5% age hardened copper containing 20% volume of reinforcement) in similar conditions, strength decreased with cylindrical, spherical, defective cylindrical and two truncated cones, respectively. In Hahn and Rosenfield's model, fracture toughness was directly related to size of particles, Young's modulus and yield strength of composite and inverse relationship with volume percent of particles. In Garrett and Knott's model, fracture toughness is directly related to work hardening, Young's modulus and yield strength of composite.

The above-mentioned models are not based on microstructure; i.e. these models have ignored the effect of particles' population density and interface strength on load transfer. Therefore, interface strength between reinforcement particles and matrix and also effective surface of debonding particles were the research variables in the present work. By determining the interface strength of reinforcement with matrix in certain operating conditions and controlling population density, size and content of reinforcement, desirable toughness and strength could be designed in.The focus of this study was to study the interface strength of reinforcement of $M_{23}C_6$ particles in matrix of 1.2542 tool steel such that this method could be generalized. Moreover, in case the debonding mechanism is active, how much would be the effect of this mechanism in increasing strength and tensile toughness?

2- Experimental work

To present a model for strength and tensile toughness of the composites with particle reinforcement in which debonding mechanism is dominant (Figure 1.), if particles are broken down, the maximum effective surface will exceed the particle's diameter, which is equal to the circle area in spherical particles (Figure 1(a)). According to Figure 1(b), if particles are debonding of the matrix (without being broken down), the effective surface of the particle will be equal to its perimeter, and equal with to the surface of the sphere in spherical particles. When the debonding mechanism is dominant, the effective surface of particles increases for strengthening because circle area (πr^2) of each spherical particle is smaller than its sphere surface ($4\pi r^2$).

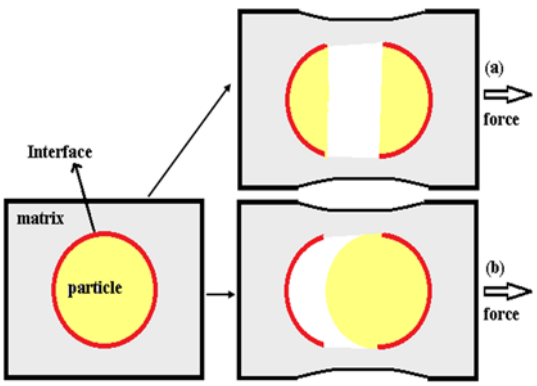


Fig. 1. Effective surface for strengthening (a) when particles are broken down (b) when particles are debonding

[1]*Corresponding Author, Department of Engineering, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran. Email:e.vahdat@iauamol.ac.ir

[2] Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

[3] School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran

calculate the interface strength of reinforcement of $M_{23}C_6$ particles in the matrix of steel. Accordingly, presenting a model for designing toughness and strength of 1.2542 tool steel in impact loading conditions is important in practical terms. To calculate interface strength, 9 sets of specimens, each of which included three specimens, were used for providing sufficient data for desirable conclusion and discussion. In order to determine microstructure characteristics, cylindrical specimens were 12 mm in diameter and 15 mm in length. TESCAN MIRA II device with EDS was used to obtain and analyze SEM images. In addition, OLYSIA m3 metallographic software which was calibrated for 2048×1536 pixels was utilized.In accordance with BS EN 10002-1 standard, specimens of tensile test were prepared in dumbbell shape with diameter (d) of 5 mm, initial base length (L) of 25 mm and total length (L_t) of 15 cm. Tensile test was performed at a strain rate of 0.00166 s^{-1}.

Results and Discussion

Figure 2 shows SEM images of the composition, morphology and size of carbides. Figure 3. shows SEM image of the necking area of specimen 482 using secondary electron gun. It shows the pull-out of carbide of 0.96 µm in diameter that produced micro-voids during tensile test because of carbide pull-out.

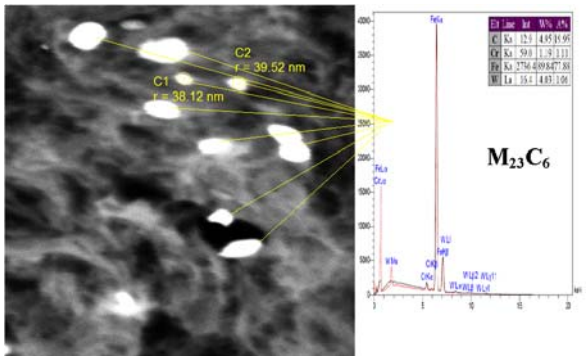


Fig. 2. Composition, morphology and size of $M_{23}C_6$ carbides

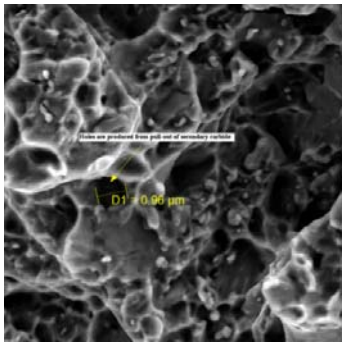


Fig. 3: SEM image of the necking area of specimen 482, ×20000, after ultrasonic cleaning

The effect of debonding mechanism of $M_{23}C_6$ particles in matrix of 1.2542 tool steel on increasing tensile toughness, was calculated, which was negligible since particle reinforcements had small effective surface for tensile toughness ($PD\times4\pi r^2\times2\pi r$) whereas fiber reinforcements had much larger effective surface for tensile toughness ($PD\times2\pi rL/2\times L/2$). For example, in equal conditions, if fiber length was at least 300 times that of fiber radius ($L=300\times r$), then the effective surface for tensile toughness would be 1800 ($\approx300^2/16\pi$). However, the effect of debonding mechanism of $M_{23}C_6$ particles in matrix of 1.2542 tool steel on increasing strength, would be 9.3%, which was considerable.This issue provided the field for debonding particles i.e. it was in agreement with the initial assumption that was governing condition of Figure 1(b). On the other hand, interface strength was being reduced. Because the size of $M_{23}C_6$ particles became larger, and larger particles decreased coherency of interface which reduced the strength of the interface. The effect of debonding mechanism on increasing strength was the same (9.3%) for all the specimens since all of them had almost equal strength. In the studied steel, debonding mechanism of the reinforcement particles had a negligible effect (0.003 to 0.007%) on increasing tensile toughness; this effect was considerable in the case of tensile strength (9.3%).The amount of secondary carbide constantly increased. Thus, the matrix metal around the carbide had poor carbon and alloying elements. Accordingly, the matrix which was poor in carbon and alloying elements could have an effective role in increasing tensile toughness.

For strength, the above findings were confirmed in Figure 4. Strength of metal matrix is almost constant. Therefore, strengthening of debonding mechanism had a significant effect on the strength of composite.

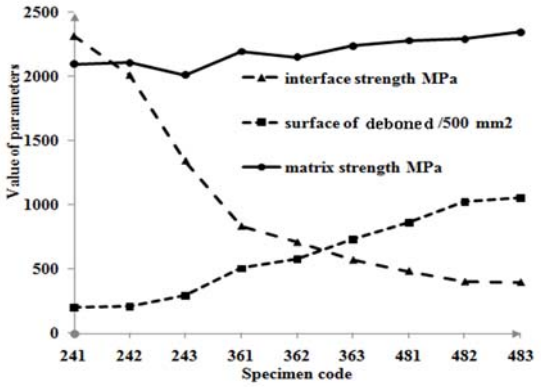


Figure 4: Comparing debonding surface, matrix strength and interface strength for 9 different specimens

5- Conclusion

In this study, a method was proposed for designing tensile toughness and strength of composites based on reinforcement debonding mechanism. In this method, simultaneous increase of tensile strength and tensile toughness occurred when interface strength was less than matrix strength and reinforcement strength. This method was utilized for 9 specimen sets of 1.2542 tool steel with particle reinforcement. Considering mean diameter of spherical particles, it could be concluded that:1- Debonding mechanism had a negligible effect on increasing tensile toughness of composite with particle reinforcement.2- Debonding mechanism had a considerable effect on increasing tensile strength of composite with particle reinforcement.

Evaluating the microstructure and mechanical properties of dissimilar welding Between A240-TP. 316 and A387-Gr. 11 steels

S. H. Mirkarimi[1] Khalil Ranjbar[2] R. Dehmollaei[3]

1- Introduction

Dissimilar metal joints between low alloy chromium-molybdenum ferritic steels and austenitic stainless steels are widely used in industries like power generation and petrochemical plants. Dissimilar welds between stainless steels and low alloy steels include a few metallurgical phenomena, across the interface between weld metal and ferritic steel. The most important phenomenon in this type of joints is carbon migration from ferritic steel into weld metal, creating a carbon depleted zone. This zone in the HAZ of low alloy steel is susceptible to creep failure. There also exists a transition zone or so- called partially mixed zone in the weldment of these joints, where mixing between the base metal and the filler metal is incomplete. The other microstructural feature seen in the weldment, is the appearance of type II boundary, found parallel to the fusion line. These microstructural features frequently appear in the dissimilar joint of austenitic stainless steel and low alloy ferittic steel. These features are considered very important since they could result in many failures. So, in this study, dissimilar welding between A387-Gr. 11 low alloy steel and A240-Gr. 316 stainless steel was performed by GTAW using two different types of stainless steel and Ni based filler metals at constant and pulsed currents. Then, the resultant microstructural features were evaluated and correlated to mechanical properties.

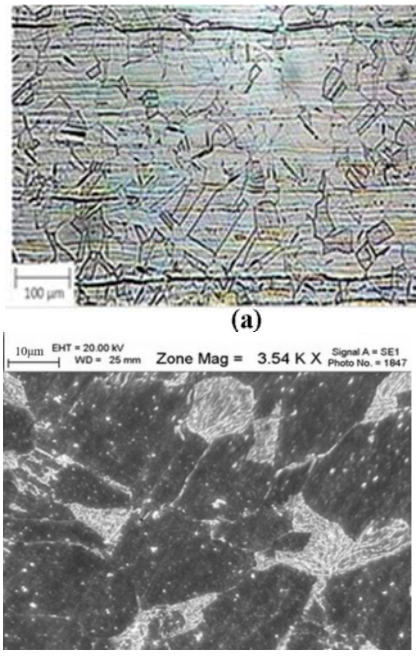
2- Experimental work

In this study, A387-Gr. 11 low alloy steel in normalized and tempered conditions, and A240-Gr. 316 stainless steel in annealed conditions were welded by GTAW method. Two filer metals i.e. ER309L and ERCrNi-3 were used. The welding parameters are presented in Table 1. After welding, all the samples were inspected by radiography test. To evaluate joint properties, microstructural features were examined by optical and scanning electron microscopes (SEM). The samples used for tensile and impact tests were prepared according to ASTM A370.

Table 1: Welding Parameters 3 Results and Discussion

Heat Input (KJ/cm)	Welding Velocity (cm/min)	Frequency (Hz)	Voltage (V)	Low Current (A)	High Current (A)	Current Type
8.74	10	0	14	-	130	Constant
6.37	10	100	14	60	130	Pulsed

The microstructure of A240-Gr. 316 is shown in Figure 1a which is fully austenite with some ferrite strings drawn in direction of rolling. The microstructure of A387- Gr. 11 steel consists of ferrite and bainite shown in Figure 1b. The former base metal revealed a smaller HAZ due to its low coefficient of thermal conductivity. Carbon depleted zone (CDZ) in samples welded by constant and pulsed current with ER309L filler metal is shown in Figures 2a and 2b, respectively. As shown in the Figure, the width of this zone is narrower when using pulsed current. While using Ni-based filler metal, the width of CDZ is negligible (Figure 3.). This could be due to the lower tendency of carbon diffusion into weld metal in the Ni-based filler metal.



(a)

(b)

Fig. 1. Microstructure of a) 316 steels and b) low alloy steel

[1]* Corresponding Author, Materials Science and Engineering Department, Shahid Chamran University, Ahvaz.
Email: h.mirkarimi@outlook.com
[2] Materials Science and Engineering Department, Shahid Chamran University, Ahvaz.
[3] Materials Science and Engineering Department, Shahid Chamran University, Ahvaz.

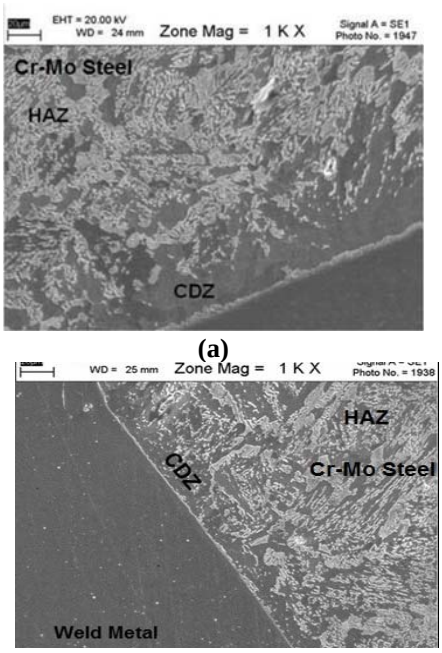


Fig. 2. CDZ in HAZ of low alloy steel in welded samples with ER309L a) by constant current, b) by pulsed current.

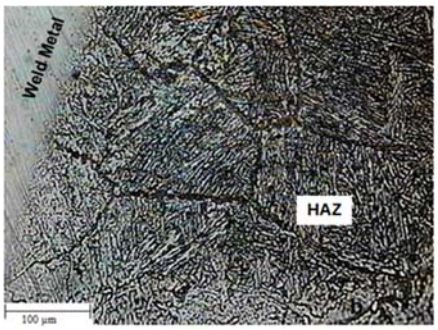


Fig. 3. HAZ of low alloy steel in welded sample by Ni-base filler metal

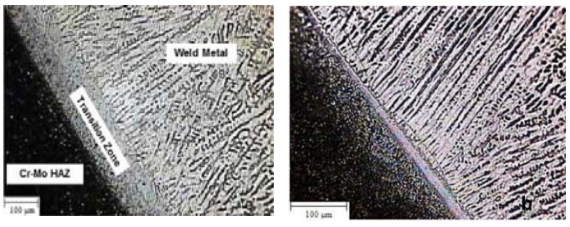


Fig. 4. Transition zone in welded sample with ER309L filler metal a) by constant current, b) by pulsed current.

The result of hardness profile tested across the welding interface of ferritic steel and weldment is shown in Figure5. The hardness variations for different fillers and currents followed the same manner. In the HAZ, the temperature rises to austenite region, and new phases of martensite, bainite or widmenstaten ferrite may form while cooling down. The hardness decreases in the CDZ at the fusion line. The increase in the hardness immediately after fusion line is considered to be due to the formation of narrow transition zone. This is because pulsed current reduced the compositional gradient, transition zone and also reduced the size of dendrites, thereby leading to better impact results.

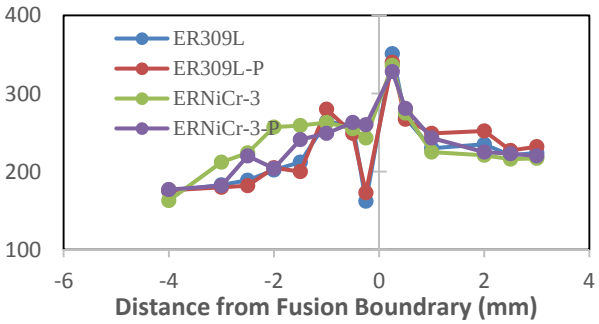


Fig.5. Micro hardness variations across weld interface.

The microstructural features at the interface of the base metal and the filler ER309L using constant and pulsed currents are shown in Figures 4a and 4b, respectively. It is clear that, the width of the transition zone in latter case is reduced. A similar result was obtained for the Ni-base filler metal. A type II boundary separating transition zone from the weld metal appeared between the ferritic base metal and ER309L filler metal basically due to their compositional difference and gradient, and as well as difference in crystal structures.

4- Conclusion

1- Different microstructural features such as CDZ, transition zone and type II boundary were obtained in the dissimilar GTAW of A387-Gr. 11 low alloy steel to A240-Gr. 316 stainless steel. A CDZ was noticed adjacent to the weld interface in HAZ of low alloy steel.

2- Using pulsed current GTAW, intense mixing decreased the chemical composition gradient and consequently width of transition zone, leading to better impact resistance.

3- The hardness profile of welding showed considerable variations resulting from microstructural changes across the interface of the joint. Hardness reduced to a minimum at the CDZ.

Electrochemical Deposition of Ni/TiN Nanocomposite Coating by Direct Current

N. Parhizkar[1] A. Dolati[2] R. Aghababazadeh[3]

1- Introduction

Metal matrix nano-composites contain very fine particles of pure metals, ceramics and organic materials in a metal matrix, which are used to improve the mechanical properties such as hardness and wear of coatings. Nickel deposition is very popular for electrodeposition. Ni/SiC composites have been investigated and commercialized for the protection of friction parts, combustion engines, and casting molds. However, the co-deposition of nickel with other nanoparticles such as Si3N4, TiN and TiC, which are also good wearable materials and have a configuration similar with SiC, has been reported less. TiN nanoparticles have electrical and thermal conductivity, and good corrosion resistance. Meanwhile, TiN possesses high hardness and can be used as secondary phase to enhance strength and toughness of metal or ceramics substrate. Therefore, TiN nanoparticles would have a good prospect of application as an additive. The inclusion of nano-sized particles into metal deposits is dependent on many process parameters, including particle characteristics (particle concentration, surface charge, type, shape, size), electrolyte composition (electrolyte concentration, additives, temperature, pH, surfactant type and concentration), current density (direct current, pulsed current, pulse time, duty cycle, potentiostatic control) and hydrodynamics (laminar, mixed, turbulent regimes) together with electrode geometry (rotating disk electrode, rotating cylinder electrode, plate-in-tanks, parallel plate electrodes and many variations). Electrolyte composition is known to be a significant factor affecting the codeposition process. However, a clear picture of the exact effect of the experimental parameters is often difficult to obtain. The majority of recent investigations have suggested that three global factors can be identified to influence the codeposition processes, namely (1) the applied current density, (2) the particle type and concentration and (3) bath agitation or electrode movement.

2- Experimental

In this research Ni and Ni-TiN coatings were deposited from a Watt's bath. The compositions of the bath and the experimental operating parameters are presented in Table 1. Cu plates were used as cathode. The Cu substrates were mechanically polished with 240, 600, 1000 and 3000 grit silicon carbide papers, and subsequently rinsed with distilled water and dipped in acetone. All specimens were etched in acid solution (50 Vol.% H2SO4 + 20 Vol.% HNO3 + 15 Vol.% HCL + 10 Vol.% H2O) for 10 sec and then rinsed with distilled water. The anode was made of platina. The TiN powder was obtained from Iran Color Research Center and according to the supplier, the average particle size of TiN powder was about 40 nm.

Energy dispersive spectroscopy (EDX) analysis was used to define the chemical composition of coatings.

Table 1. Basic bath composition and electroplating conditions

composition	
NiSO4.6H2O NiCl4.6H2O H3BO3	240 (g lit-1) 40 (g lit-1) 30 (g lit-1)
Temperature	50 ± 2 °C
pH	4 ± 0/2
Current density	1, 2, 3, 4, 6 (A dm-2)
Stirring rate	300, 450, 600,750 (rpm)
TiN particle	10, 20, 30 (g lit-1)

3- Results and Discussion

In order to study the effect of current density on TiN content in composite coating, current density was varied from 0.01 to 0.06 A cm^{-2}. The TiN content was determined by EDS analysis. The results are demonstrated in Fig 1. The maximum amount of TiN in the coating was 2.5 Vol.% and it was achieved in a current density of 0.04 A cm^{-2}. At low densities (less than 0.04 A cm^{-2}), Ni ions move slowly, leading to a low flux to the cathode. Near the cathode, the Ni ions concentration is low and therefore fewer ions can be adsorbed on TiN particles. Due to that, the Coulomb force between the cathode and anions adsorbed on the particles can be weak causing a lower Vol.% of the codeposited TiN. At high current densities, Ni ions are transported faster than TiN particles that are transported by mechanical agitation and the Coulomb force, which should result in a low vol.% of codeposited TiN. More energy is provided to enhance the convection and diffusion of nanoparticles by increasing the cathodic current density, resulting in the increase of the content of TiN particles in the coating, leading to improvement in the mechanical properties of the coating. When the cathodic current density exceeds a certain value (0.04 Acm-2), a further increase in the current density would

[1]*Corresponding Author, M.Sc. Sharif University of Technology.
Email: nafise.parhizkar@gmail.com
[2] Associate Prof, Sharif University of Technology
[3] Associate Prof, Institute for Color Science and Technology

not affect the mobility of the inert particles, but it enhances the mobility of ions only. Therefore, the content of TiN particles in the coating is reduced. In other words, at high current densities, Ni ions are transported faster than TiN particles, which should result in a low vol.% of codeposited TiN. The occurrence of hydrogen evolution avoids the reduction in the current efficiency and also prevents the adsorption of nanoparticles to the metal surface.

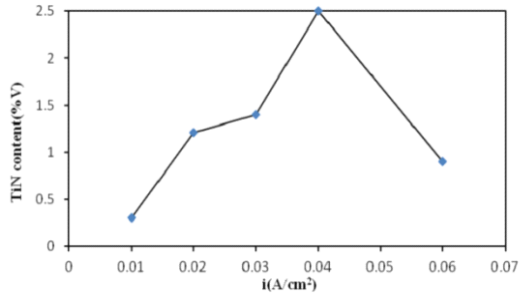
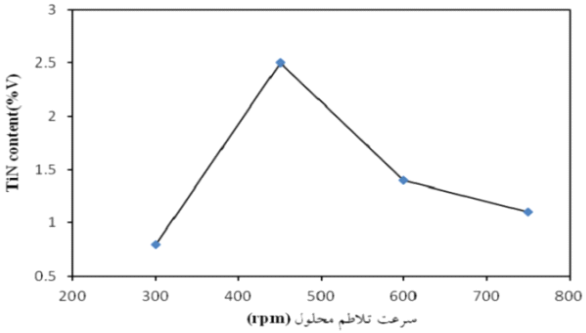


Fig 1. Effect of current density on vol.% incorporation of TiN in the coating.

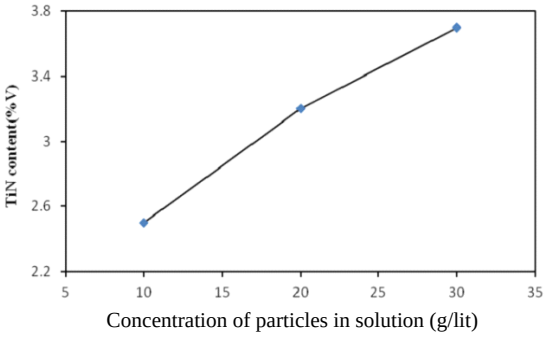
The effect of stirring rate on the Vol.% of the codeposited TiN particulates is shown in Fig 2. The stirring rate strongly affects the Vol.% of TiN nanoparticles, since nanoparticles should be transported to the cathode surface for codeposition. The Vol.% increases with stirring rate and reaches a maximum value at 450 rpm, then it decreases with increasing the stirring rate. When the stirring rate is lower than 450 rpm, the fluid flow is not capable of transporting all the particulates to the cathode surface and the codeposition behavior of TiN particulates is seemingly controlled by particulate transfer. When the stirring rate is too high, the decreasing mode of the weight percentage is mainly caused by the collision factor. Because of turbulent flow in a bath at a high stirring rate, the TiN nanoparticulates on the cathode surface are washed away and so the TiN nanoparticulates percent in composite coating decreases.



stirring rate of solution (rpm)

Fig 2. Effect of stirring rate on the vol.% of TiN particulates incorporation in the coating.

Fig. 3 shows the relationship between the Vol.% of the codeposited TiN particulates in the coating and the concentration of the same particulates in the electrolyte. According to Fig. 3, the Vol.% of the TiN nanoparticulates in the composite coating increases with increasing TiN particulates content in the electrolyte. The increase in the codeposited TiN nanoparticulates with increasing TiN particulates content in the electrolyte can be explained by Guglielmi's two-step adsorption model. Therefore, a higher concentration of TiN particulates in the electrolyte enhances the adsorption rate, and it results in a higher weight percentage of the codeposited TiN nanoparticulates.



Concentration of particles in solution (g/lit)

Fig 3. Effect of TiN concentration in the bath on the vol.% of TiN nano particulates incorporation in the coating.

4- Conclusion

The current density effect on the amount of particles in nano-composite coatings of nickel-titanium nitride were investigated and the optimized current density was 4 A / dm2. It was also found that with increasing the current density, the grain size in terms of nickel was reduced. The effect of electrolyte stirring rate in composite coatings was evaluated and optimal stirring rate was 450 rpm. At lower stirring rates, fluid is not able to deliver all the particles in the cathode surface and at higher stirring rates, the particles are around the cathode surface before being trapped in the coating.

Calcium Zirconate Synthesis by Ceramic Method

A. Rezaie[1], R. Naghizadeh[2]*, H.R. Rezaie[3]

1- Introduction

Calcium zirconate with high melting point (2340°C) has only stable phase at CaO-ZrO_2 system that is used in refractory and catalyst support applications. Different methods such as ceramic or solid state, molten salt, wet chemical and combustion route were used for the synthesis of $CaZrO_3$. In the solid state route different raw materials such as calcite and dolomite were mixed with zircon or zirconia and then they were fired at a high temperature. The reaction in a powder mixture initiates at 1000°C and becomes complete at 1300-1600°C depending on powders size and the presence of mineralizers such as In_2O_3 and $LiNO_3$.

In this study, industrial grade of calcite, dolomite and zirconia powders were used for the synthesis of suitable refractory grade $CaZrO_3$.

2- Experimental procedure:

Calcite (d<73µm) and dolomite (d<73µm) were mixed with ZrO_2 (d_{50}=5.51 µm) in a ball mill. After granulation and pressing, samples were fired at 1300-1670°C in a furnace. Then the samples were characterized from phase analysis and microstructure aspects.

3- Results and Discussion

Figure 1 shows x-ray diffraction (XRD) results of different samples for which composition and firing temperatures of each sample were presented in Table1.

According to Fig..1after firing all the samples at 1300°C, calcium zirconate was present as a main phase and different types of ZrO_2 and MgO (in dolomite containing compositions) were also established as minor phases. With increasing temperature up to 1670°C, grain growth of $CaZrO_3$ accrued and suitable particles for application in high resistance refractory application were obtained. In different samples calcite and dolomite were decomposed to CaO and MgO at 750-850 °C and then high reactive particle of CaO reacted with zirconia at temperatures above above 1100°C. The microstructure of samples with codes 7 and 8 with different established phases are shown in Fig 2.

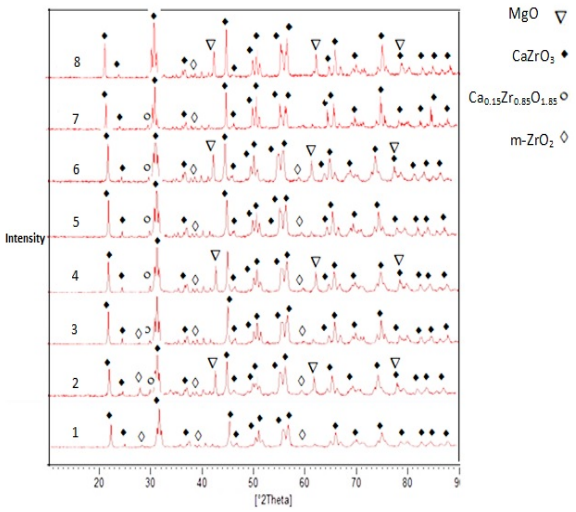


Fig. 1. XRD pattern of different samples in different temperatures

Table.1. Composition and firing temperature of different samples

$MgCa(CO_3)_2$ – ZrO_2	$CaCO_3$ – ZrO_2	mixture / temperature
code 2	code 1	1300 ˚C
code 4	code 3	1400 ˚C
code6	code 5	1500 ˚C
code8	code 7	1670 ˚C

[1] M.Sc. Student, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

[2]* Corresponding Author, Assistant Professor, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

Email: rnaghizadeh@iust.ac.ir

[3] Professor, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

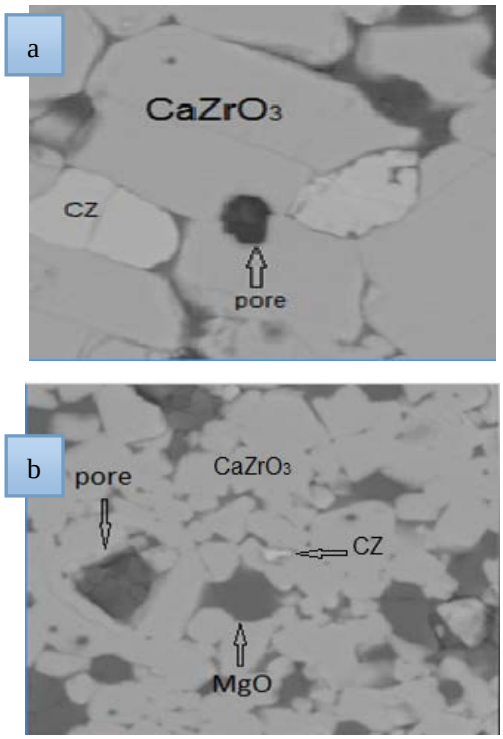


Fig. 2. The microstructure of different samples after firing at 1670°C a) sample 7, b) sample 8

4- Conclusion

1- $CaZrO_3$ was synthesized from mixtures containing calcite, dolomite and ZrO_2 at temperatures above 1300°C.

2- In the dolomite containing composition, free MgO remained due to high reaction of CaO with ZrO_2.

CONTENTS

Synthesis of Calcium Zirconate by Ceramic Methods	A. Rezaie - R.Naghizadeh - H. Rezaie	1
Electrochemical Deposition of Ni/TiN Nanocomposite Coating by Direct Current	N. Parhizkar - A. Dolati R. Aghababazade	11
Evaluation of the Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Welds between A240-TP. 316 and A387-Gr. 11 Steels	S. H. Mirkarimi - K. Ranjbar M. Roshani - R. Dehmollaei	23
A Model Based on Pull-out Mechanism of $M_{23}C_6$ Particles in the Matrix of 1.2542 Tool Steel for Estimation of Toughness and Strength	S. E. Vahdat - S. Nategh S. Mirdamadi Tehrani	39
The Study of Reaction Mechanism, Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ Composite Produced In Al-V_2O_5 System	M.Ashnagar - A.Mashreghi M.Kalantar	51
Microstructeral Characterization and Evaluation of Mechanical Properties of Nonostructured 2024Aluminum Alloy and AA2024 Based Composite	A.R.Abdollahi - A. Alizadeh	65
Experimental Study of the Effect of Hot Rolling Parameters on Critical Temperatures for API X70 Pipeline Steel	M. Nakhaei - M. Rakhshkhorshid S. H. Hashemi	81
The Effect of Mn Addition on Oxidation Resistance of Ti-48Al Synthesized by Mechanical Alloying	H. Karimi - A. Zare - M. Hadi M. Sadeghi - A. Ghasemi	93

JOURNAL OF METALLORGICAL 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 Metallorgical and Materials Engineering
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN
Tel: +98 51 38763301; Fax: +98 51 38806024; Email: ejour@um.ac.ir
Web site: http://jmme.um.ac.ir

ISSN 2008 -7462

Ferdowsi University
of Mashhad

JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

(Journal of School of Engineering)

Synthesis of Calcium Zirconate by Ceramic Methods 1
A. Rezaie - R.Naghizadeh - H. Rezaie

Electrochemical Deposition of Ni/TiN Nanocomposite Coating by Direct Current 11
N. Parhizkar - A. Dolati - R. Aghababazade

Evaluation of the Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Welds between A240-TP. 316 and A387-Gr. 11 Steels 23
S. H. Mirkarimi - K. Ranjbar - M. Roshani - R. Dehmollaei

A Model Based on Pull-out Mechanism of $M_{23}C_6$ Particles in the Matrix of 1.2542 Tool Steel for Estimation of Toughness and Strength 39
S. E. Vahdat - S. Nategh - S. Mirdamadi Tehrani

The Study of Reaction Mechanism, Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ Composite Produced In Al-V_2O_5 System 51
M.Ashnagar - A.Mashreghi - M.Kalantar

Microstructeral Characterization and Evaluation of Mechanical Properties of Nonostructured 2024Aluminum Alloy and AA2024 Based Composite 65
A.R.Abdollahi - A. Alizadeh

Experimental Study of the Effect of Hot Rolling Parameters on Critical Temperatures for API X70 Pipeline Steel 81
M. Nakhaei - M. Rakhshkhorshid - S. H. Hashemi

The Effect of Mn Addition on Oxidation Resistance of Ti-48Al Synthesized by Mechanical Alloying 93
H. Karimi - A. Zare - M. Hadi - M. Sadeghi - A. Ghasemi

Vol. 27, No. 1
Autumn & Winter 2016