



نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

(علمی - پژوهشی)

- ۱ بروزرسی اثر شدت فعال سازی مخلوط پودری TiO_2-Al در سنتز ماکروویوی
کامپوزیت Al_2O_3-Al
بریس رادمهر - علیرضا ذاکری - سمیه اعلم الهادی
- ۱۳ بروزرسی تجربی و عددی ایجاد دانه سرگردان در فرآیند رشد تک بلور
سوپرآلیاژ پایه نیکل
محسن قنبری حمیقی - سعید شیستری - محمد رضا ابوطالبی
- ۲۷ تأثیر نزخ سرامیک و مقادیر مس بر ریزاساختار آلیاژ $Zn-22\%Al$ تحت
رویتنه‌گری تبریدی
رحم اعرابی جشنواری - حمید پیرنجم الدین - حسن قهقهه چنان
حیدر رضاعلی‌بزرگی
- ۳۷ تأثیر میزان نورد سرد بر تشکیل آستنیت در فولاد کم کربن تاب کاری شده
در ناحیه میان بحرانی
یوسف سادات محسن زاده - محمد مرتضیانی
- ۴۹ مطالعه تجربی روشهای شیمیایی حلف آلاینده‌هادر فرآیند پایه
مصطفی محمودیان - احمد قاسمی - شهرخ شاه حسینی
- ۶۳ تحولات ریزاساختاری و ترکیبی سیستم نیکل-سی بروز سمعت آسیاکاری
جین فرآیند پوشش دهنده مکانیکی سلحنج (SMC)
ایمان فرج بخش - علیرضا ذاکری
- ۸۳ تأثیر توکریبات بین فلزی بر استحکام جوش‌های غیرهمجنس اصطکاکی
تلاضمی نقطه‌ای آتموپینم / فولاد
اسکندر فردوسی - مجتبی موحدی - امیر حسین کوکی
- ۹۹ شبیه‌سازی و بهینه‌سازی حل عددی در تحلیل توزیع دما و تنش‌های
پسماند حرارتی در پوشش دولایه سد حرارتی $Lay_{ZrO_3}/AYSZ$ به کمک
حل المان محدود
نیمی نائب پاشایی - حسین وفایی نژاد - سید حسین سیدیان
- ۱۱۳ محمد رضا ابوطالبی - حسین سربولکی - سید محمد مهدی هادوی
بررسی ریزاساختار و خواص مکانیکی اتصال نفوذی ورق‌های
آلیاژی Al/Al_2O_3
منو زایدی - مرغنزی شعبانیان - حیدر رضاعلی‌بزرگی
- ۱۲۳ بروزرسی مقایسه‌ای اثر افزودن نانوذرات اکسید آهن و زیرکونیم
بر ریزاساختار و خواص دیگر گذاشتهای $MgO-CaO$ (باداشت پژوهشی)
سلمان قاسمی کهریزسگی - علی نعمتی - حسن قیصری دشخ



دانشگاه فردوسی مشهد

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

علمی-پژوهشی

ISSN: 2008-7462

سردبیر: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسؤول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: ۱۴۸۴۲۳

هیأت تحریریه:

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز	دکتر رسول آذری خسروشاهی	دانشیار
دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف	دکتر رضا باقری	استاد
دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران	دکتر جعفر جوادپور	استاد
مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد	دکتر علی حائریان اردکانی	استاد
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	دکتر محسن حداد سبزوار	استاد
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز	دکتر سید مجتبی زبرجد	استاد
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان	دکتر مهدی صالحی	استاد
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان	دکتر محمدرضا طرقی نژاد	دانشیار
دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران	دکتر حسین عربی	استاد
گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد	دکتر مهرداد کاشفی تربیتی	استاد
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

ویراستار متن: دکتر عطاءالله کامیابی گل
مسوول دفتر نشریه: تکتم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقه‌ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می‌شود.
نشانی: مشهد - دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده مهندسی - دفتر نشریه - صندوق پستی: ۹۱۷۷۵-۱۱۱۱

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

چاپ: چاپخانه دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مطالب

۱	پریسا رادمهر - علیرضا ذاکری سمیه اعلم الهدی	بررسی اثر شدت فعال‌سازی مخلوط پودری TiO_2-Al در ستز مايكرووويي كامپوزيت $TiAl/Al_2O_3$
۱۳	محسن قنبری حقیقی - سعید شبستری محمدرضا ابوطالبی	بررسی تجربی و عددی ایجاد دانه سرگردان در فرآیند رشد تک‌بلور سوپرآلیاژ پایه نیکل
۲۷	رحیم اعرابی جشوغانی - حمید پیرنجم‌الدین حسن قهقهیان - حمیدرضا شاهوردی	تأثیر نرخ سرمایش و مقدار مس بر ریزساختار آلیاژ-Zn-27%Al تحت ریخته‌گری تبریدی
۳۷	میمنت سادات محسن زاده - محمد مزنیانی	تأثیر میزان نورد سرد بر تشکیل آستانیت در فولاد کم کربن تاب‌کاری شده در ناحیه میان‌بحرانی
۴۹	مصطفی محمودیان - احمد قائمی شاهرخ شاه حسینی	مطالعه تجربی روش‌های شیمیائی حذف آلاینده‌ها در فرآیند باز
۶۳	ایمان فرح بخش - علیرضا ذاکری	تحولات ریزساختاری و ترکیبی سیستم نیکل-مس بر حسب سرعت آسیاکاری حين فرآیند پوشش دهنده مکانیکی سطح (SMC)
۸۳	اسکندر فریدونی - مجتبی موحدی امیرحسین کوکبی	تأثیر ترکیبات بین فلزی بر استحکام جوش‌های غیرهمجنس اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای آلومینیم/فولاد
۹۹	نسیم نایب پاشایی - حسین وفایی نژاد سید حسین سیدین - محمدرضا ابوطالبی حسین سرپولکی - سید محمد مهدی هادوی	شیوه‌سازی و بهینه‌سازی حل عددی در تحلیل توزیع دما و تنش‌های پسماند حرارتی در پوشش دولایه سد حرارتی $La_2Zr_2O_7/8YSZ$ به کمک حل المان محدود
۱۱۳	مونا یاراحمدی - مرتضی شمعانیان حمیدرضا سلیمی جزی	بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال نفوذی ورق‌های آلیاژی Al/Al₂O₃
۱۲۳	سلمان قاسمی کهریزنسنگی - علی نعمتی حسن قیصری ده شیخ	بررسی مقایسه‌ای اثر افزودن نانوذرات اکسید آهن و زیرکونیم بر ریزساختار و خواص دیرگدازهای MgO-CaO (یادداشت پژوهشی)

بررسی اثر شدت فعال‌سازی مخلوط پودری TiO_2 -Al در سنتز کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$

سمیه اعلم الهدی^(۱) علیرضا ذاکری^(۲) پریسا رادمهر^(۳)

چکیده

در این تحقیق کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از طریق فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودری TiO_2 -Al و گرمایش مایکروویوی بدست آمد. مخلوط پودری اولیه پس از آسیاکاری به صورت قرص‌های استوانه‌ای شکل فشرده شد و سپس تحت گرمادهی مایکروویوی قرار گرفت. از آنالیزهای پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی جهت بررسی ساختاری نمونه‌ها پس از سنتز استفاده شد. اثر شدت فعال‌سازی بر زمان اشتعال نمونه‌ها و ترکیب فازی کامپوزیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین درصد حجمی فازهای تشکیل شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس و نرم‌افزار محاسبه شد. نتایج تشکیل محصول کامپوزیتی و حضور فاز $TiAl$ و ذرات آلومینیا را تأیید کرد. فاز غالب تشکیل شده در نمونه‌ها آلومینیا با مقدار حدود ۶۵-۷۵ درصد حجمی و مقدار ترکیب بین فلزی تیتانیم آلومینیايد بین ۱۸-۳۰ درصد حجمی متغیر بود. همچنین معلوم شد که افزایش شدت فعال‌سازی زمان اشتعال را ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌دهد. در شرایط بهینه با زمان اشتعال ۲۷ ثانیه، محصول کامپوزیتی از ساختار یکنواخت تر و با تحمل کمتری برخوردار بوده و شامل $TiAl: Al_2O_3: 23/2$ ٪ ۶۹/۶٪ ۲۳٪ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت تیتانیم آلومینیايد/آلومینیا، سنتز احتراقی، فعال‌سازی مکانیکی، گرمایش مایکروویوی.

Effect of Milling Intensity of TiO_2 -Al Powder Mixture on Microwave Synthesis of $TiAl/Al_2O_3$ Composite

P. Radmehr

A.R. Zakeri

S. Alamolhoda

Abstract

In this research, $TiAl/Al_2O_3$ composite was synthesized from mechanically activated TiO_2 -Al powder mixtures using microwave heating. The powder mixtures were heated in a microwave oven after milling and pressing into cylindrical tablets. The effect of mechanical activation intensity was evaluated on the ignition time and the resultant reaction products. XRD and SEM analysis were used for evaluation of the synthesized samples. Moreover, the volume percent of the formed phases was calculated from XRD patterns using Maud software. The results confirmed that the composites mainly consist of $TiAl$ and dispersed Al_2O_3 particles. The dominant phase is Al_2O_3 with 65-75 vol.% and the amount of $TiAl$ phase varies from 18 to 30 vol.%. The results revealed that with increasing the intensity of activation, the ignition time first decreased and then increased. At optimum condition with an ignition time of 27 s, the composite structure is more uniform and less porous and it consists of 23.2% $TiAl$ and 69.6% Al_2O_3 .

Key words Titanium Aluminide/Alumina Composite, Combustion Synthesis, Mechanical Activation, Microwave Heating.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۲/۱۵ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۳/۸/۱۹ به دفتر نشریه رسیده است.

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

Email: zakeria@iust.ac.ir (۲) نویسنده مسئول: دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و مطالوری، دانشگاه علم و صنعت ایران

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

انجام فعالسازی مخلوط پودری با آسیاکاری دمای انجام واکنش به ۵۰ درجه سانتیگراد کاهش پیدا می‌کند [۱۲-۸]. همچنین انرژی فعالسازی لازم برای تشکیل TiAl از مخلوط پودری (فعال نشده) آلومینیوم و TiO2 برابر 20.8 kJ/mol گزارش شده است [۱۳]، در حالی که با فعالسازی مخلوط پودری، انرژی فعالسازی به 33 kJ/mol کاهش می‌یابد [۸].

پژوهش‌های انجام شده حاکی از آن است که پس از انجام آسیاکاری، تهیه کامپوزیت از مخلوط Al-TiO2 فعالسازی شده نیازمند انجام عملیات حرارتی در دماهای ۵۰ درجه سانتیگراد به بالا تحت اتمسفر خلاء یا خشی است [۹] که عملیاتی زمان‌بند و پرهزینه به شمار می‌رود. یکی از ویژگی‌های مهم واکنش‌های تحت گرمایش مایکروویوی ماهیت سریع و آنی آنهاست. در این روش گرمادهی، فرآورده‌ها در زمان بسیار کوتاهتری نسبت به واکنش‌های مرسوم دما بالا بدست می‌آیند. در تحقیقات انجام شده در زمینه سنتز مایکروویو، بر استفاده از کاربید سیلیسیم یا گرافیت، به عنوان جاذب‌های قوی امواج مایکروویو در مجاورت ماده تأکید شده است [۱۴، ۱۵]. با این روش فلزات در مدت زمان چند ثانیه می‌توانند به دماهای بالا در حدود ۱۱۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتیگراد برسند و واکنش انجام پذیرد [۱۶]. بنابراین می‌توان گفت که از مزیت‌های سنتز مایکروویوی صرفه‌جویی در انرژی و زمان حین سنتز مواد است [۱۷]. در سنتز با مایکروویو با افزایش دما و رسیدن به دمای اشتعال، واکنش گرمایانه رخ داده و جذب انرژی در ماده افزایش می‌یابد که به نوبه خود مجددًا دما را افزایش می‌دهد تا دمای نمونه به دمای آدیباًتیک برسد [۱۸].

در تحقیقات مختلف جهت دست‌یابی به کامپوزیت TiAl/Al2O3 از سنتز احتراقی با روش‌های متفاوت فعالسازی استفاده شده [۲۲-۱۹] و تنها در یک تحقیق [۲۳] استفاده از انرژی مایکروویو جهت سنتز این کامپوزیت شبیه‌سازی شده است. در پژوهش حاضر،

مقدمه

ترکیبات بین فلزی تیتانیم آلومیناید خصوصاً TiAl به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، دمای ذوب بالا، چگالی پایین، مقاومت به خروش بالا، مقاومت عالی در برابر خوردگی و اکسیداسیون در کاربردهای دما بالا در صنایع هوافضا و موتورهای توربین و خودروسازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال مانند بسیاری از ترکیبات بین فلزی، استفاده از TiAl در صنعت به علت چفرمگی شکست و انعطاف‌پذیری کم در دماهای پایین محدود شده است [۱، ۲]. خواص مکانیکی TiAl مثل مقاومت به خروش و پایداری در دمای بالا، می‌تواند به طور چشم‌گیری توسط تقویت با ذرات سرامیکی آلومینا و کامپوزیت‌سازی بهبود یابد [۵-۳].

به طور کلی دو روش اصلی برای تهیه کامپوزیت‌های با زمینه بین فلزی وجود دارد. یکی وارد کردن فاز استحکام دهنده به صورت رشتہ‌ای، ذره‌ای یا ویسکر به زمینه و دیگری ایجاد فاز استحکام‌بخش با واکنش درجا [۶]. روش‌های سنتز درجا دارای مزایایی هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به توانایی ایجاد ذرات تقویت‌کننده کوچکتر که باعث افزایش استحکام و مقاومت کامپوزیت در برابر خستگی و خروش می‌شود، اشاره کرد. تمیز بودن فصل مشترک زمینه و تقویت‌کننده (عدم وجود محصولات اکسیداسیون)، توزیع مناسب ذرات تقویت‌کننده و ساخت ارزان‌تر این کامپوزیت‌ها از دیگر مزایای سنتز درجاست. یکی از روش‌های درجا برای تولید کامپوزیت به کارگیری واکنش شیمیایی برای تشکیل تقویت‌کننده است [۷]. در این راستا، برای تولید کامپوزیت TiAl/Al2O3 از قابلیت احیای TiO2 بوسیله آلومینیوم می‌توان استفاده کرد. به علاوه، انجام کار مکانیکی بر روی مخلوط پودری منجر به تولید کامپوزیتی با ریزساختار یکنواخت‌تر و ذرات تقویت‌کننده کوچک‌تر می‌شود. گزارش شده است که در نبود فعالسازی مکانیکی، انجام واکنش نیازمند دماهای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد است، حال آنکه با

رابطه‌ی (۲) بیان می‌شود:

$$W = \frac{1}{2} (m_b/m_p) \omega \cdot t \cdot v^2 \quad (2)$$

در این رابطه، m_b جرم گلوله‌ها، m_p جرم مواد شارژ شده، ω سرعت چرخش محفظه، t زمان آسیاکاری و v نرخ تنش می‌باشد که برای آسیای سیاره‌ای مقدار آن برابر $1/95$ متر بر ثانیه است. رابطه (۲) معلوم می‌دارد که انرژی آسیاکاری با حاصل ضرب سه پارامتر نسبت وزنی گلوله به پودر، سرعت و زمان آسیاکاری متناسب است. در تحقیق حاضر برای اجتناب از بررسی اثر تک تک این پارامترها، اثر تجمعی آن‌ها در قالب کمیت بدون بعدی تحت عنوان «شدت فعال‌سازی مکانیکی» مطابق با رابطه (۳) درنظر گرفته شد.

$$I = \frac{m_b(g)}{m_p(g)} \times t(min) \times \omega(min^{-1}) \quad (3)$$

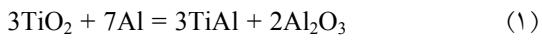
در این رابطه، I شدت فعال‌سازی مکانیکی، m_b/m_p نسبت وزنی گلوله به پودر، t زمان فعال‌سازی مکانیکی بر حسب دقیقه و ω سرعت چرخش محافظه آسیا بر حسب دور بر دقیقه است. با توجه به این رابطه می‌توان اثر مستقیم سه پارامتر نسبت گلوله به پودر، سرعت و زمان آسیاکاری را روی شدت فعال‌سازی و انرژی وارد و به پودر بررسی کرد. جدول (۱) نحوه طراحی آزمایش‌ها جهت بررسی اثر شدت فعال‌سازی را نشان می‌دهد.

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده توسط Philips PW-1730 دستگاه پراش پرتو ایکس مدل مجهر به تولید کننده پرتوی Cu-K α و آنالیز میکروسکوپی آن توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\TESCAN انجام شد و ترکیب فازی محصولات مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با استفاده از نرمافزار Maud مقادیر کمی فازهای تشکیل شده محاسبه شد. این نرمافزار بر اساس روش ریتولد و برآش پیک‌های استاندارد هر فاز در الگوی پراش به دست آمده، درصد فازها را محاسبه کرده و میزان خطای آن را گزارش می‌کند.

تهیه کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از مخلوط پودری آلومینیوم و TiO_2 با استفاده از فعال‌سازی مکانیکی و گرمایش مایکروویوی مورد آزمایش قرار گرفته و تأثیر شدت فعال‌سازی بر زمان اشتغال و ترکیب فازی محصول بررسی شده است.

روش تحقیق

در این تحقیق از پودر TiO_2 (با اندازه ذرات کمتر از 0.2 میکرومتر و خلوص 99.8%) و پودر آلومینیوم (با اندازه ذرات کمتر از 100 میکرومتر و خلوص 99%) استفاده شد. در هر آزمایش مقادیر از پیش تعیین شده پودرهای مذکور بر اساس استوکیومتری واکنش (۱) به همراه 10 درصد وزنی آلومینیم مورد استفاده قرار گرفت.



مخلوط پودری اولیه در آسیای سیاره‌ای با محفظه و گلوله‌های فولادی (قطر 15 میلی‌متر) در مدت زمان‌های مختلف، با سرعت‌های مختلف چرخش محافظه و نسبت وزنی گلوله به پودر مختلف تحت فعال‌سازی قرار گرفتند. 1 درصد وزنی اسید استئاریک در مخلوط پودری جهت جلوگیری از چسبندگی پودر به محفظه به کار رفت. 1 گرم از مخلوط پودری WEBER-FEIN ساخت آلمان تحت نیروی 30 کیلونیوتون به صورت قرص‌های استوانه‌ای با قطر حدود $12/4$ میلی‌متر و ارتفاع حدود $3/4$ میلی‌متر تبدیل شد. نمونه‌های فشرده درون بلوك آلومینایی توسط پودر گرافیت دفن شدند و در داخل اجاق مایکروویو خانگی SAMSUNG مدل GE2370G با توان حداقل 850 وات به مدت 5 دقیقه تحت گرمادهی قرار گرفتند و مشاهدات حین سنتز از جمله زمان اشتغال (پیدایش ناگهانی نور زرد) ثبت شد.

براساس مطالعات هیگن [۲۴] انرژی آسیاکاری با

جدول ۱ شرایط آسیاکاری و مقادیر شدت آسیاکاری در آزمایش‌های مختلف

$(I/I_0)^*$	$(I) \times 10^{-4}$	$m_b/m_p \times \omega(\text{min}^{-1}) \times t(\text{min})$	نمونه
۱	۷۲	$15 \times 200 \times 240$	A1
۱/۶۶	۱۲۰	$20 \times 250 \times 240$	A2
۲	۱۴۴	$20 \times 200 \times 360$	A3
۲/۲۵	۱۶۲	$15 \times 300 \times 360$	A4
۲/۵	۱۸۰	$15 \times 250 \times 480$	A5
۲/۵	۱۸۰	$25 \times 300 \times 240$	A6
۳/۱۲۵	۲۲۵	$25 \times 250 \times 360$	A7
۳/۳۳	۲۴۰	$25 \times 200 \times 480$	A8
۴	۲۸۸	$20 \times 300 \times 480$	A9

* I_0 معرف کمترین شدت آسیاکاری مربوط به نمونه A1 است.

اخیر نشان داد که هیچ‌یک از دو فرآیند آسیاکاری پر انرژی و گرمایش مایکروویوی به تنها یی قادر به پیش-برد واکنش مورد نظر (تشکیل کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$) در حد تشخیص آنالیز پراش اشعه ایکس نیستند. در ادامه اثر پارامتر شدت فعال سازی مکانیکی در فرآیند دو مرحله‌ای مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات حین گرمایش مایکروویوی (انتشار ناگهانی نور زرد) مؤید انجام سنتز احتراقی بود. اندازه‌گیری وزنی و ابعادی نمونه‌ها پس از سنتز نشان داد که به دلیل چسبیدن ماده جاذب بر سطح نمونه، وزن نمونه‌ها حدود ۳٪ افزایش و قطر و ارتفاع نمونه‌ها به دلیل تغییرات حجمی طی واکنش به ترتیب حدود ۰.۸٪ و ۱۴٪ کاهش یافت. شکل (۱) تصویری یکی از نمونه‌ها را قبل و بعد از سنتز نشان می‌دهد.



شکل ۱ تصویر نمونه فشرده (الف) قبل از سنتز؛ (ب) پس از سنتز با استفاده از پودر گرافیت به عنوان ماده جاذب

نتایج و بحث

جهت بررسی تغییرات فازی و احتمال انجام واکنش حین آسیاکاری، از نمونه‌ی پودری $Al-TiO_2$ با بیشترین شدت فعال سازی در این تحقیق (A9) آنالیز پراش اشعه ایکس گرفته شد. پیک‌های بدست آمده از الگوی پراش این نمونه نشان داد که فازها مربوط به همان ترکیبات اولیه یعنی TiO_2 و آلومینیوم هستند. نتیجه این که آسیاکاری با شدت بالا موجب انجام واکنش قابل ملاحظه‌ای میان اجزای پودری نمی‌شود و انرژی اعمال شده به ذرات پودری، با ایجاد نفایص ساختاری سد انرژی را برای انجام واکنش بعدی کاهش می‌دهد.

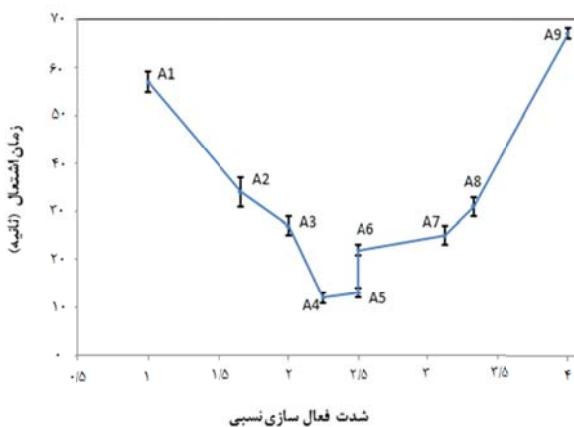
از سوی دیگر، بررسی صورت گرفته روی سنتز مایکروویوی نمونه بدون فعال سازی مکانیکی نشان داد که مدت زمان حدود ۱۴۰ ثانیه جهت شعله‌ور شدن نمونه داخل اجاق مایکروویو نیاز است. اما ترکیب نمونه‌ی سنتز شده تشکیل کامپوزیت مورد نظر را تایید نکرد و معلوم شد که مقدار زیادی از آلومینیوم اکسید شده و TiO_2 به صورت ناقص احیاء می‌شود زیرا تشکیل ترکیب بین فلزی تیتانیم آلومیناید با سد انرژی بالای روبروست که بدون فعال سازی مکانیکی انرژی لازم جهت مقابله با آن فراهم نخواهد شد. نتایج دو بررسی

طريق تفجoshi مخلوط فعال‌سازی شده TiO_2 و آلومینیوم نشان داده‌اند که نخستین گام‌های انجام واکنش تشکیل محصول بین فلزی به جای مرحله‌ی تفجoshi می‌تواند حین آسیاکاری طولانی (شدت فعال‌سازی بالا) رخ دهد. در این صورت، مواد اولیه برای انجام واکنش در مرحله‌ی گرمادهی نیاز به نفوذ از میان فاز محصول را خواهد داشت که مستلزم حرارت‌دهی طولانی‌تری است.

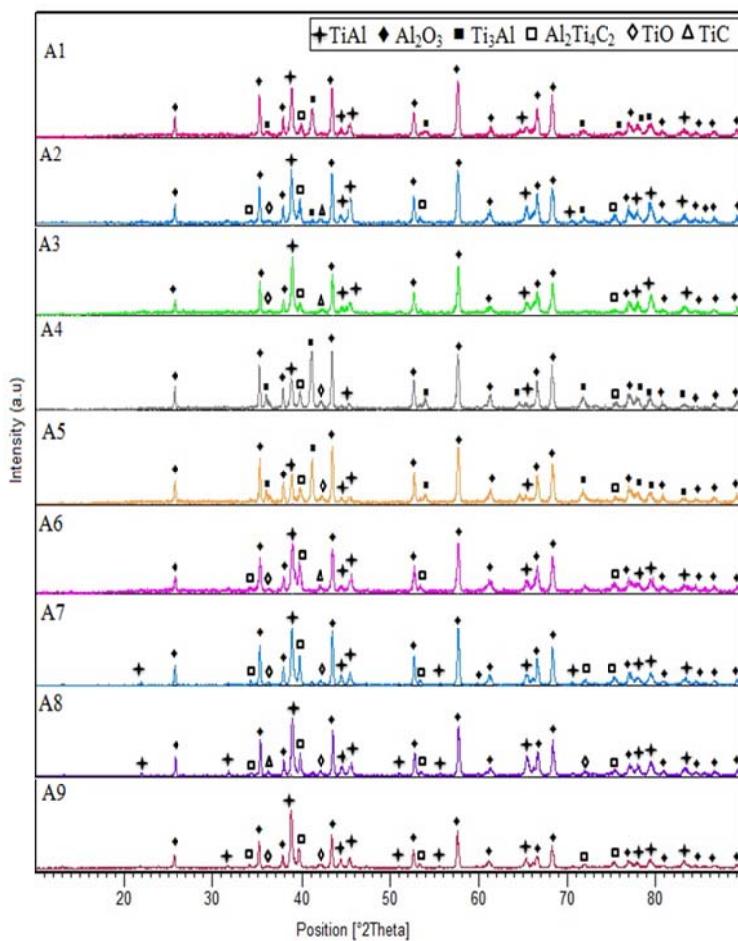
با توجه به شکل (۳) با افزایش شدت نسبی فعال‌سازی از ۱ تا ۲ در نمونه‌های A1 تا A3 تغییر محسوسی در پیک‌های مربوط به $TiAl$ و شدت آنها مشاهده نمی‌شود، اما در نمونه‌های A4 و A5 کاهش شدیدی در پیک‌های مربوط به $TiAl$ و افزایش شدت A6 پیک‌های مربوط به Ti_3Al دیده می‌شود. در نمونه‌ی A6 دوباره پیک‌های مربوط به $TiAl$ شدت یافته و با ادامه روند افزایش شدت نسبی فعال‌سازی از مقدار ۲/۵ تا ۴ تغییر محسوسی در شدت این پیک‌ها مشاهده نمی‌شود. با مقایسه‌ی این الگوهای پراش مشخص می‌شود که با افزایش شدت فعال‌سازی پیک‌های مربوط به فاز $Al_2Ti_4C_2$ که به عنوان حضور اسید استثاریک در مخلوط پودری اولیه تشکیل شده است، افزایش می‌یابند زیرا در شدت‌های بالاتر با وارد کردن انرژی بیشتر اسید استثاریک بیشتر تجزیه می‌شود و ناخالصی بیشتری ایجاد می‌کند.

در شکل (۲) تغییرات زمان اشتعال نمونه‌ها با شدت نسبی فعال‌سازی نشان داده است. با توجه به شکل مشخص می‌شود که با افزایش شدت فعال‌سازی تا مقدار ۲/۲۵، زمان اشتعال به اندازه ۷۸٪ کاهش می‌یابد. می‌توان گفت که با فعال‌سازی پودر سد انرژی انجام واکنش کاهش می‌یابد و این به نوبه خود واکنش را سرعت می‌بخشد. با انجام آسیاکاری مساحت فصل مشترک‌های تمیز و عاری از آلودگی بین آلومینیوم و TiO_2 افزایش پیدا می‌کند. با افزایش فصل مشترک، جوانه‌زنی فاز محصول ساده‌تر می‌شود، چون هم انرژی بالای فصل مشترک می‌تواند سد جوانه‌زنی فاز محصول را بشکند و هم کاهش فواصل نفوذی بین مواد واکنش‌دهنده باعث بهبود سیستیک نفوذ می‌شود.

با افزایش شدت فعال‌سازی از مقدار ۲/۲۵ تا ۴، افزایش زمان اشتعال مشاهده می‌شود. هرچند که انتظار می‌رود با افزایش شدت فعال‌سازی، مجموع عوامل ذکر شده در بالا از جمله کاهش فواصل بین ذرات اکسیدی و افزایش مساحت فصل مشترک بین ذرات آلومینیوم و TiO_2 ، همچنان نقش موثری را ایفا کنند، ولی باید این نکته را هم در نظر داشت که با افزایش شدت فعال‌سازی احتمال انجام واکنش مکانوشیمیایی به صورت جزئی به دلیل کاهش فواصل نفوذی و افزایش مساحت فصل مشترک متفق نیست. اعلم‌الهای و همکاران [۹] در تحقیق خود بر روی سنتز کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از



شکل ۲ اثر شدت نسبی فعال‌سازی بر زمان اشتعال در سنتز احترافي نمونه‌های مورد آزمایش



شکل ۳ تغییرات فازی در کامپوزیت‌های سنتز شده با افزایش شدت نسبی فعالسازی A1، (I/I₀ : ۱)، A2، (I/I₀ : ۱/۶۶)، A3، (I/I₀ : ۱/۶۱)، A4، (I/I₀ : ۲)، A5، (I/I₀ : ۲/۲۵)، A6، (I/I₀ : ۲/۵)، A7، (I/I₀ : ۲/۵)، A8، (I/I₀ : ۳/۱۲۵)، A9، (I/I₀ : ۳/۳۳)

کمی نشان می‌دهد در نمونه‌های A4 و A5 درصد کمی TiAl و مقدار بیشتری Ti₃Al تشکیل شده است. درصد حجمی ذرات آلومینا حاصل از سنتز نمونه‌ها در این تحقیق حدود ۷۵-۷۵٪ است که این میزان از ذرات تقویت کننده در یک ساختار کامپوزیتی از نظر کاربردی مقدار بالایی محسوب می‌شود. اما با اصلاح ترکیب کامپوزیت به دست آمده به روش‌های مختلف می‌توان درصد آلومینا را تقلیل داد. با مقایسه نتایج جدول (۲) با زمان اشتعال نمونه‌ها در شکل (۲) مشخص می‌شود که کمترین زمان اشتعال مربوط به این دو نمونه است. می‌توان گفت که با کوتاه

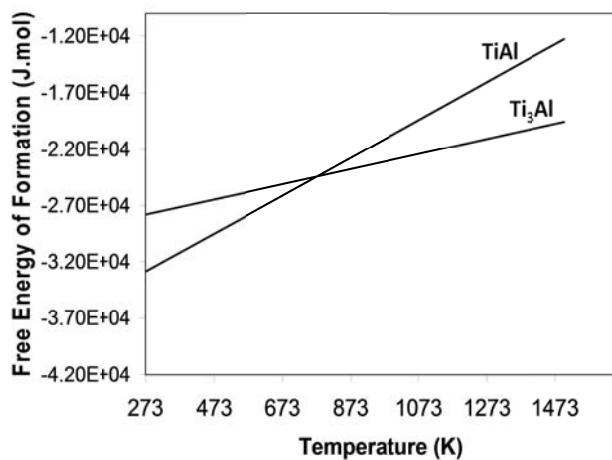
درصد حجمی فازهای تشکیل شده توسط نرم‌افزار Maud محاسبه شد که مقادیر آن‌ها در جدول (۲) آورده شده است. یا توجه به نتایج جدول (۲) مقدار فاز آلومینا در نمونه‌ها با افزایش شدت نسبی فعالسازی تغییر چندانی نداشت، بین حدوداً ۶۵٪ تا ۷۵٪ متغیر است. اما مقدار فاز TiAl با افزایش شدت نسبی فعالسازی تا ۲ افزایش می‌یابد. در نمونه‌ی A4 و A5 این مقدار بسیار کم و در حدود ۳٪ می‌شود و دوباره با ادامه روند افزایش شدت فعالسازی افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که در شدت‌های بالای فعالسازی پراکنده‌گی در مقادیر محاسباتی بیشتر است. بررسی‌های

در نمونه‌ی A2 با افزایش نسبت گلوله به پودر و سرعت چرخش محفظه آسیا در مقایسه با نمونه‌ی A1، اثری از Ti_3Al ملاحظه نمی‌شود. در واقع بدلیل وجود PCA در این نسبت گلوله به پودر و ایجاد فصل مشترک مناسب بین ذرات آلومینیوم و TiO_2 ، آلومینیوم کافی برای تشکیل $TiAl$ فراهم می‌شود.

شدن زمان اشتعال، مقدار فاز $TiAl$ در زمینه کاهش می-یابد و در عوض مقدار فاز Ti_3Al افزایش می‌یابد. با بررسی شرایط فعال‌سازی نمونه‌ها و نتایج بدست آمده از آنالیز فازی آن‌ها می‌توان گفت در نمونه‌ی A1 با شدت فعال‌سازی پایین شرایط جهت تولید $TiAl$ فراهم نشده و به اندازه‌ی آن فاز Ti_3Al تشکیل شده است. اما

جدول ۲ مقدار فازهای تشکیل شده در کامپوزیت‌ها با شدت فعال‌سازی مختلف

(Al ₂ Ti ₄ C ₂ +TiO +TiC)	درصد حجمی فازها			نمونه
	Ti ₃ Al	Al ₂ O ₃	TiAl	
۳/۹	۱۵/۴±۳/۱	۶۵/۴±۱۱/۶	۱۵/۲±۳/۱	A1
۷/۶	۰/۴±۰/۱	۷۰/۵±۴/۴	۲۱/۴±۱/۲	A2
۷/۲	۰	۶۹/۶±۴/۴	۲۳/۲±۱/۴	A3
۸/۶	۲۲/۴±۲/۵	۶۵/۴±۸/۰	۳/۷±۰/۵	A4
۱۲/۰	۱۹/۲±۵/۳	۶۵/۵±۱/۴	۳/۳±۰/۳	A5
۱۵/۹	۰	۶۶/۴±۲/۹	۱۷/۷±۰/۸	A6
۸/۲	۰	۷۳/۱±۱۷/۵	۱۸/۷±۴/۳	A7
۵/۹	۰	۷۰/۸±۱۶/۷	۲۳/۲±۵/۲	A8
۳/۴	۰/۴±۰/۱	۷۵/۵±۱۱/۲	۲۳/۶±۳/۴	A9

شکل ۴ منحنی‌های انرژی آزاد تشکیل ترکیب‌های $TiAl$ و Ti_3Al بصورت تابعی از دما [۲۷]

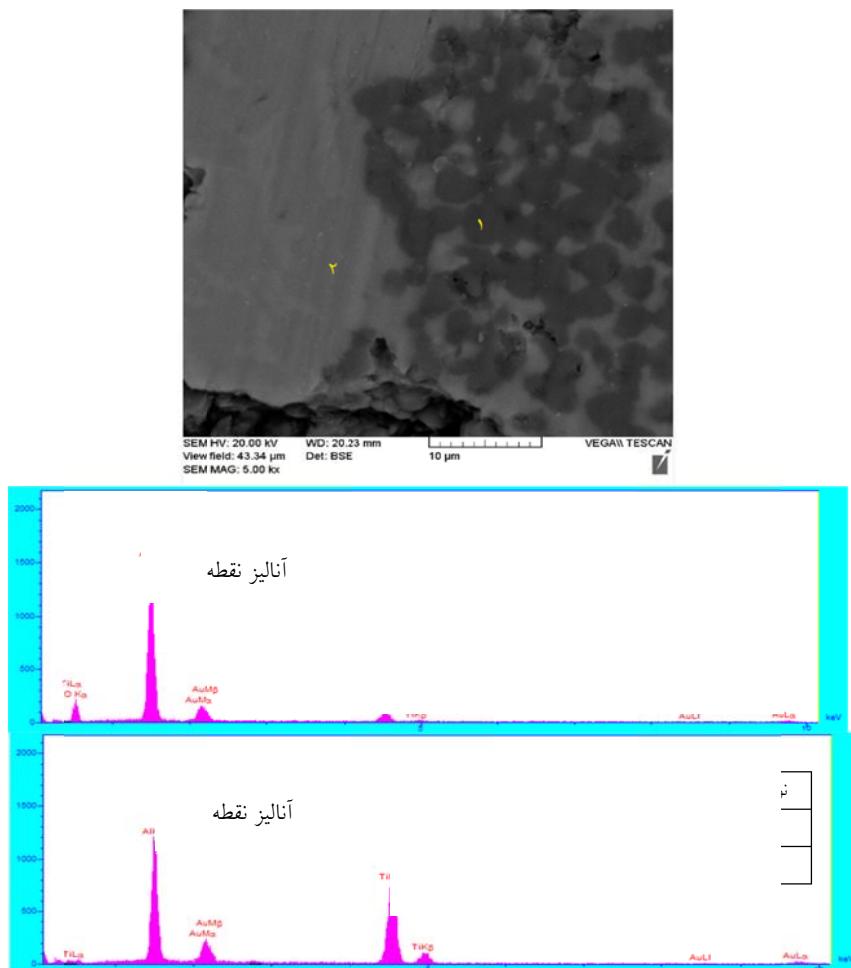
کافی فراهم نباشد، می‌توان انتظار تشکیل Ti_3Al در نمونه‌هایی که مقدار $TiAl$ کمتری تشکیل می‌شود را داشت.

در شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روپیشی کامپوزیت ستر شده به همراه آنالیز EDS آن نشان داده شده است. با توجه به شکل (۵) و آنالیزهای نقطه‌ای مشاهده می‌شود که زمینه ترکیب بین فلزی $TiAl$ با رنگ خاکستری روشن و ذرات آلومینیا با درصد بالایی با رنگ خاکستری تیره در زمینه پخش شده‌اند. بررسی تصاویر میکروسکوپی کامپوزیت‌ها نشان داد که برخی از نواحی یک‌دست بوده و عاری از ذرات آلومینیا است. با توجه به اینکه پودر آلومینیم آسیاکاری شده دارای چگالی بالایی از نقایص است، بنابراین این احتمال وجود دارد که با توجه به ریز بودن اندازه‌ی ذرات و بالا بودن چگالی نقایص آلومینیم موجود در مخلوط پودری حین حرارت‌دهی مایکروویو، به صورت موضعی ذوب شود. در نواحی که ذوب موضعی آلومینیم رخ می‌دهد، واکنش به جای حالت جامد-جامد به صورت جامد-مذاب رخ می‌دهد. در حالت واکنش جامد-جامد، فواصل نفوذی قابل طی شدن به وسیله‌ی اتم‌ها کوتاه است و به همین دلیل ساختار ریز و یکنواختی حاصل می‌شود، حال آن‌که با ذوب موضعی فواصل نفوذی طی شده به وسیله‌ی اتم‌ها افزایش پیدا می‌کند و ساختار درشت‌تری حاصل می‌شود.

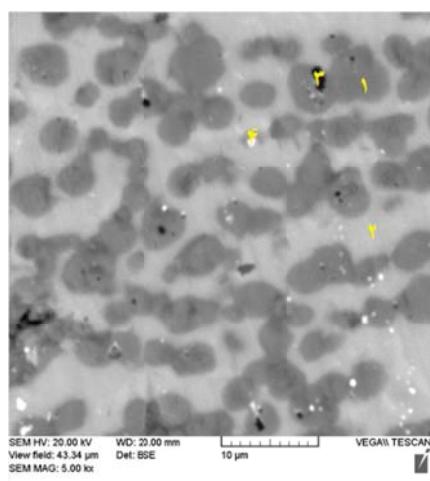
مقایسه تصاویر میکروسکوپی ریز ساختار کامپوزیت‌های حاصل نشان داد که نمونه A3 دارای ساختار یکنواخت‌تر و فشرده‌تری نسبت به سایر نمونه‌هاست که ساختاری مطلوب‌تر است. در شکل (۶) ریز ساختار نمونه A3 نشان داده شده است. ریز ساختار مناسب، زمان اشتعال پایین و درصد فازهای به دست آمده از این نمونه شرایط بهینه‌ای را جهت ستر کامپوزیت موردنظر فراهم می‌کند.

در شدت‌های نسبی ۴-۵-۶ فاز Ti_3Al تشکیل نشده است و در این نمونه‌ها زمان اشتعال در حال افزایش است. می‌توان گفت که ترکیب بین فلزی زمینه که شامل $TiAl$ و Ti_3Al می‌شود در مجموع مقدار ثابتی دارد و با کاهش یکی دیگری افزایش می‌یابد. نکته‌ی دیگری که به دست می‌آید ترکیب فازی متفاوت نمونه‌های A5 و A6 با شدت فعال‌سازی برابر اما با شرایط فعال‌سازی متفاوت است. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، مقدار فاز آلومینیا در این نمونه‌ها تقریباً برابر است اما مقدار فاز زمینه متفاوت می‌باشد و در نمونه A6 ناخالصی‌های بیشتری تشکیل شده است. به نظر می‌رسد برای نمونه A6 با نسبت گلوله به پودر ۲۵ و سرعت گردش محفظه ۳۰۰ دور بر دقیقه، انرژی وارد به ذرات پودر بیشتر و چگالی نقایص ایجاد شده در واحد زمان بیشتر بوده باشد. باید توجه داشت که وقتی در واحد زمان انرژی زیادی به ذرات پودر وارد می‌شود، افزایش دمای موضعی ایجاد شده در ذرات پودر بیشتر است. این افزایش دمای موضعی امکان بازیابی بیشتر نقایص و حتی تبلور مجدد دینامیکی را با توجه به پایین بودن نقطه ذوب آلومینیم می‌تواند فراهم کند. یعنی در نمونه A6 برآیند فعال‌سازی کمتر است. بنابراین علی‌رغم اینکه شدت فعال‌سازی اعمال شده به ذرات پودر در نمونه‌های A5 و A6 یکسان است، زمان افزایش در نمونه A5 کمتر است. بنابراین فاز Ti_3Al به جای فاز $TiAl$ تشکیل می‌شود.

مطالعه‌ی منابع مرتبط نشان می‌دهد که عواملی که باعث کاهش زمان احتراق می‌شوند، دمای احتراق را افزایش می‌دهند [۲۶]. همچنین با مقایسه انرژی‌های آزاد تشکیل دو فاز $TiAl$ و Ti_3Al که در شکل (۴) نشان داده شده است، مشخص می‌شود که انرژی آزاد تشکیل Ti_3Al در دماهای بالای ۵۲۷ درجه سانتیگراد کمتر از انرژی آزاد تشکیل $TiAl$ است. بنابراین هنگامی که زمان افزایش پایین باشد و امکان نفوذ آلومینیم



شکل ۵ آنالیز EDS نمونه A2



شکل ۶ تصویر SEM نمونه A3 (نقطه ۱: آلومینیا، نقطه ۲: ترکیب بین فلزی تیتانیم آلومیناید، نقطه ۳: تخلخل، نقطه ۴: ذرات طلا در اثر پوشش دهنده نمونه)

انجام واکنش‌های جزئی حین آسیاکاری، افزایش می‌یابد. همچنین معلوم شد که در مقادیر کم زمان اشتعال، فاز $TiAl$ به علت فرصت ناکافی برای واکنش کامل به مقدار بسیار کم و به جای آن ترکیب بین فلزی Ti_3Al با انرژی فعال سازی کمتر تشکیل می‌شود. نتیجتاً با در نظر گرفتن ویژگی‌های ساختاری محصول کامپوزیتی می‌توان مقدار بهینه‌ای برای شدت فعال سازی تعیین کرد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق از راهنمایی‌های بی‌دریغ جناب آقای دکتر سید مرتضی مسعود پناه در زمینه‌ی انجام محاسبات کمی فازها بهره برده است. بدین وسیله نویسنده‌گان مقاله از ایشان سپاس‌گزاری می‌کنند.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق از طریق فعال سازی مخلوط پودری TiO_2 و آلمینیوم در آسیاکاری و سپس سنتز احتراقی مخلوط فشرده پودری در اجاق مایکروبویو، کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ با زمینه تیتانیم آلمیناید بین-فلزی و ذرات اکسید آلمینیم سرامیکی به دست آمد. نتایج تحقیق نشان داد که تجمعی سه پارامتر نسبت وزنی گلوله به پودر، سرعت گردش محفظه آسیا و زمان آسیاکاری در پارامتر واحدی تحت عنوان شدت فعال سازی، تأثیر آسیاکاری را بر روی واکنش پذیری مخلوط فعال شده به خوبی نمودار ساخته است. با افزایش شدت فعال سازی در ابتدا به علت سطح تماس بیشتر ذرات و کاهش سد انرژی واکنش، زمان اشتعال (واکنش سنتز احتراقی) کاهش می‌یابد. با افزایش باز هم بیشتر شدت فعال سازی، زمان اشتعال احتملاً به علت

مراجع

- Westbrook J.H., Flieischer R.L., "Intermetallic Compounds-Principles & Practice", *John Wiley & Sons*, Vol. 2, (2002).
- Djanarthy S., Viala J., Bouix J., "An Overview of Monolithic Titanium Aluminides Based on Ti_3Al and $TiAl$ ", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 72, pp. 301-319, (2001).
- Ward-Close C.M., Minor R., Doorbar P.J., "Intermetallic-Matrix Composites-a Review", *Intermetallics*, Vol. 4, pp. 217-229, (1996).
- Travitzky N., Gotman I., Claussen N., "Alumina-Ti Aluminide Interpenetrating Composites: Microstructure and Mechanical Properties", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3422-3426, (2003).
- Zhang D.L., Cai Z.H., Adam, G., "The Mechanical Milling of Al/TiO_2 Composite Powders", *JOM: Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, Vol.18, pp. 94-98, (2003).
- Ward-Close C.M., Minorb R., Doorbarb P.J., "Intermetallic matrix composites-a review", *Intermetallics*, Vol. 4, pp. 217-229, (1996).
- Khatri S., Koczak M., "Formation of TiC in In Situ Processed Composites via Solid-Gas, Solid-Liquid and Liquid-Gas Reaction in Molten Al-Ti", *Materials Science and Engineering*, Vol. 162, pp. 153-162, (1993).
- Han C.Z., Brown I.W.M., Zhang D.L., "Microstructure development and properties of alumina-Ti aluminide interpenetrating composites", *Current Applied Physics*, Vol. 6, pp. 444-447, (2006).

9. Alamolhoda S., HeshmatiManesh S., Ataie A., "Role of intensive milling in mechano-thermal processing of TiAl/Al₂O₃", *Advanced powder technology*, Vol. 23, pp. 343-348, (2012).
10. Cai Z.H., Zhang D.L., "Sintering behavior and microstructures of Ti(Al,O)/Al₂O₃, Ti₃Al(O)/Al₂O₃ and TiAl(O)/Al₂O₃ in situ composites", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 419, pp. 310–317, (2006).
11. Zhang D.L., Cai Z.H., Newby M., "low cost Ti(Al,O)/Al₂O₃ and Ti_xAl_y/Al₂O₃ composites", *Materials Technology Advanced Performance Materials*, Vol. 18, pp. 94-97, (2003).
12. Gaus S.P., Harmer P.H., Chan H.M., "Alumina-aluminide alloys (3A) technology: II, modeling of Ti_xAl_y-Al₂O₃ composites formation", *Journal of the American ceramic society*, Vol. 83, pp. 1606-1612, (2000).
13. Ying D.Y., Zhang D.L., Newby M., "Solid state reactions during heating mechanically milled Al/TiO₂ composite powders", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35, pp. 2115-2125, (2004).
14. Fan R., Liu B., Zhang J., Bi J., Yin Y., "Kinetic evaluation of combustion synthesis 3TiO₂ + 7Al → 3TiAl + 2Al₂O₃ using non-isothermal DSC method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 91, pp. 140–145, (2005).
15. Ku H., Siories E., Taube A., Ball J.A., "Productivity Improvement Through the Use of Industrial Microwave Technologies", *Computers & Industrial Engineering*, Vol. 42, pp. 281-290, (2002).
16. Gupta M., Wai Leang W., "Microwaves & Metals", *John Wiley & Sons*, pp. 26-175, (2007).
17. Lekse J.W., Stagger T.J., Atiken J.A., Pennsyl V., March R.V., "Microwave Metallurgy: Synthesis of intermetallic compound via microwave irradiation", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, pp. 3601-3603, (2007).
18. National Research Centre (NRC), "Microwave processing of materials, National materials advisory board, commission on engineering and technical systems", *National Academy Press*, USA, Vol. 1-7, pp. 10-105, (1994).
19. Gedevanishvili S., Agrawal, D., Roy R., "Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys", *Journal of materials science letters*, Vol. 18, pp. 665-668, (1999).
20. Orru R., Cao G., Munir Z.A., "Mechanistic Investigation of the Field-Activated Combustion Synthesis (FACS) of Titanium Aluminides", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 3349-3355, (1999).
21. Horvitz D., Gotman I. , Gutmanas E.Y., Claussen N., "In Situ Processing of Dense Al₂O₃ - Ti Aluminide Interpenetrating Phase Composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 947-954, (2002).
22. Yeh C.L., Li R.F., "Formation of TiAl-Ti₅Si₃ and TiAl-Al₂O₃ In Situ Composites by Combustion Synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 16, pp. 64-70, (2008).

23. Ghafurian, S., Seyedein S.H., Aboutalebi M.R., Afshar M.R., "Numerical Modeling of Combustion Synthesis of TiAl/Al₂O₃ Composite via Microwave Heating", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 8, pp. 8-16, (2011).
24. Heegn H., "Mechanical Induced Changes in Structure and Properties of Solids, Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress", Part A4, *Comminution, Classification and Agglomeration*, Rome, Italy, pp. 52–59, (2000).
25. Cao G.H., Liu Z.G., Shen G.J., Liu J.M., "Identification of a Cubic Precipitate in γ -Titaniumaluminides", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 325, pp. 263-268, (2001).
26. Golkar G., Zebarjad S.M., Vahdati J., "Optimizing the Ignition Behavior of Microwave-Combustion Synthesized Al₂O₃/TiC Composite Using Taguchi Robust Design Method", *Journal of Alloys & Compounds*, Vol. 487, pp. 751-757, (2009).
27. Sujata M., Bhargava S., Sangal S., "On the Formation of TiAl₃ During Reaction Between Solid Ti and Liquid Al", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 16, pp. 1175-11784, (1997).

بررسی تجربی و عددی ایجاد دانه سرگردان در فرآیند رشد تکبلور سوپرآلیاژ پایه نیکل*

محسن قنبری حقیقی^(۱)سعید شبستری^(۲)محمد رضا ابوطالبی^(۳)

چکیده

جوانه‌زنی دانه‌های سرگردان در فرآیند رشد تکبلور به روش بریجمن در سرعت رشد ۳، ۵ و ۷ میلی‌متر بر دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان دهنده کاهش گرادیان دمایی در اثر افزایش سرعت حرکت نمونه از کوره و جوانه‌زنی دانه‌های سرگردان در جلوی جبهه رشد دانه‌های ستونی است. بررسی‌های عملی رشد تکبلور سوپرآلیاژ پایه نیکل نشان داد که سرعت رشد ۳ میلی‌متر بر دقیقه منجر به ایجاد ساختار تکبلور با جهت بلوری نزدیک به $<100>$ در راستای خروج حرارت می‌شود. در سرعت‌های رشد بیش از ۳ میلی‌متر بر دقیقه، جوانه‌زنی دانه هم محور رخ می‌دهد.

واژه‌های کلیدی رشد تکبلور، دانه‌های سرگردان، گرادیان دمایی، سرعت رشد، شبیه‌سازی عددی.

Numerical and Experimental Evaluation of Stray Grains Formation During Single Crystal Growth

M. Ghanbari

S. G. Shabestari

M. R. Aboutalebi

Abstract

Stray grain formation during single crystal growth with growth rates of 3, 5 and 7 mm/min has been assessed. The results revealed that increasing the growth rate resulted in the decrement of thermal gradient in the solidification front and caused stray grain formation in the solidification front of the columnar grain growth. Experimental and numerical results showed that a well-oriented $<001>$ single crystal structure is obtained at a growth rate of 3 mm/min in Ni-based superalloy. Stray grain formation occurred at growth rates greater than 3 mm/min, as a result of high growth rate and low thermal gradient.

Key words Single Crystal Growth, Stray Grains Formation, Thermal Gradient, Growth Rate, Numerical Simulation.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۲/۲۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۳/۷/۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: دانشجوی دکترا، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.
Email: ghanbari@iust.ac.ir

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

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

خواص مکانیکی قطعه در دمای بالا می‌گردد. در سوپرآلیاژهای نسل سوم، با افرودن عناصر مقاوم‌ساز مرزدانه‌ای، نظیر کربن، مرزدانه‌های ناخواسته مستحکم می‌گردد و بدین صورت افت خواص مکانیکی کاهش می‌یابد [۱۰، ۱۱]. با این وجود، جلوگیری از تشکیل دانه‌های سرگردان در فرآیند رشد تکبلور سوپرآلیاژهای پایه نیکل به جهت جلوگیری از افت خواص مکانیکی اهمیت بسزایی دارد.

ساختار نمونه‌های منجمد شده در فرآیند انجماد جهت‌دار متأثر از گرادیان دمایی و سرعت رشد است [۱۲]. گرادیان دمایی ایجاد شده در جبهه انجماد و همچنین سرعت سرد شدن متأثر از عوامل فرآیندی نظیر سرعت حرکت نمونه، دمای کوره، میزان خروج حرارت از مبرد و تابش در بخش سرد کوره است. تحقیقات نشان می‌دهد که با افزایش سرعت حرکت نمونه، گرادیان دمایی در مابع جلوی جبهه انجماد کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش دمای بخش داغ کوره، گرادیان دمایی درون مذاب افزایش می‌یابد [۱۲].

یکی از مواردی که سبب تشکیل دانه‌های سرگردان در رشد تکبلور می‌گردد، تبدیل رشد ستونی به هم‌محور است. تبدیل رشد ستونی به هم‌محور به عواملی نظیر ترکیب آلیاژ، ابعاد قطعه ریختگی، فوق‌گذار، ضریب انتقال حرارت فصل مشترک جامد/فلز و حضور عوامل جوانه‌زا بستگی دارد [۱۳-۱۵].

هانت و همکارانش مدلی برای تبدیل رشد ستونی به هم‌محور پیشنهاد کردند که بر پایه تحت تبرید در مذاب جلوی جبهه انجماد بوده و تأثیر ترکیب آلیاژ، دانسیته محل‌های جوانه‌زنی، گرادیان دمایی در مذاب و سرعت رشد نوک دندربیت را بررسی می‌کند. وانگ و بکرمن نیز یک مدل تئوری برای محاسبه موقعیت تبدیل رشد ستونی به هم‌محور ارائه کردند [۱۶].

در تعدادی از آزمایش‌ها که در مقالات گزارش شده است، تبدیل رشد ستونی به هم‌محور هنگامی رخ می‌دهد که گرادیان دمایی در مذاب به یک مقدار کمینه بحرانی برسد [۱۴]. سوری و همکارانش انجماد

مقدمه

پرهای تکبلور، از جمله قطعات کلیدی در ساخت توربین‌های گازی هوایی و نیروگاهی با توان بالا محسوب می‌شود. تولید قطعات تکبلور به سبب دو ویژگی مهم مورد توجه است. نخست، در مقایسه با ساختارهای چندبلوری هم‌محور و جهت‌دار، ساختار تکبلور دارای مقاومت خرزشی بالایی است. این امر به سبب حذف مرزدانه در راستای عمود بر اعمال تنش اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، ایجاد ساختار تکبلور با جهت بلوری <۰۰۱> در راستای طولی نمونه، سبب کاهش تخریب ناشی از خستگی حرارتی می‌شود. این امر به دلیل کمینه بودن مدول الاستیک در این راستا است [۴-۶].

به‌منظور ایجاد ساختار جهت‌دار، جبهه انجماد ریک گرادیان دمایی معین یک‌سویه با سرعت مشخص حرکت داده می‌شود. در این وضعیت، دانه‌های غیر مرجح نسبت به راستای خروج حرارت، در برخورد با دانه‌های با جهت‌گیری مرجح، متوقف می‌شوند. این پدیده تحت عنوان مکانیسم رشد رقابتی شناخته می‌شود و منجر به ایجاد یک بافت بلوری <۰۰۱> می‌گردد. در ساختارهای مکعبی، دانه‌ها تمایل دارند در راستایی رشد کنند که جهت بلوری <۰۰۱> در آن‌ها به موزات راستای خروج حرارت قرار گیرد. این جهت بلوری به عنوان جهت مرجح رشد در ساختارهای مکعبی شناخته می‌شود [۵].

به‌منظور ایجاد ساختار تکبلور، ابتدا یک ساختار ستونی با جهت بلوری مرجح و با مکانیسم رشد رقابتی ایجاد می‌شود. این بخش در قسمتی از قالب به نام بلوك آغازگر (starter block) انجام می‌شود. در ادامه، با استفاده از انتخاب‌کننده بلور، یک دانه با جهت بلوری مشخص از میان دانه‌های ستونی در حال رشد انتخاب شده و در گرادیان دمایی کنترل شده، دانه مذکور تا انتهای فرآیند انجماد رشد داده می‌شود [۶-۹].

یکی از عیوب رایج در ریخته‌گری قطعات تکبلور، ایجاد دانه‌های سرگردان در نمونه است که موجب افت

۴. کاهش تحت تبرید جوانهزنی (ΔT_n).
 جهت جلوگیری از بروز تبدیل رشد ستونی به هم محور در یک آلیاژ با ترکیب شیمیایی مشخص، کترول عوامل فرآیندی از جمله G و R اهمیت دارد. معیار هانت به عنوان ابزاری جهت تعیین شرایط بهینه رشد تکبلور، شامل گرادیان دمایی و سرعت رشد، به منظور جلوگیری از تشکیل دانه‌های سرگردان مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق شرایط بهینه رشد تکبلور سوپرآلیاژ پایه نیکل 111-GTD با استفاده از روش شبیه‌سازی عددی تعیین و با نتایج حاصل در فرآیند تجربی رشد بلور مورد ارزیابی قرار گرفته است. به منظور شبیه‌سازی عددی فرآیند رشد تکبلور، از روش ترکیبی المان محدود و سلول‌های خودکار (CAFE) استفاده شده است. روش عددی مذکور در مطالعات محققان در پیش‌بینی ساختار انجمادی آلیاژهای مختلف به طور وسیع مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱-۱۷].

روش تحقیق

یکی از اهداف مهم در این تحقیق بررسی توسعه ساختار انجمادی با استفاده از مدل محاسباتی CAFE (Cellular Automaton Finite Element) است. روش مذکور به شدت وابسته به سیتیک رشد دانه بوده و نسبت به تغییرات دمایی حین فرآیند حساس است [۱۸، ۱۷]. بدین منظور تعیین تغییرات دمایی در میدان محاسباتی با دقت مناسب جهت دستیابی به نتایج مطلوب در بخش ریزساختاری ضروری است.

در این تحقیق، جهت تعیین توزیع دما در میدان محاسباتی از روش مدل‌سازی عددی به روش المان محدود استفاده شد. برای این منظور از نرم‌افزار المان محدود Procast بهره برده شد. نرم‌افزار مذکور جهت تعیین دما در میدان محاسباتی، معادله حاکم بر انرژی و مومنتوم را با توجه به خواص فیزیکی و حرارتی مواد موجود، شرایط مرزی مناسب و ضرایب انتقال حرارت

جهت دار آلیاژ آلمینیوم- مس را با مبردهای مسی و فولاد زنگ نزن و در محدوده وسیعی از فوق‌گذار موردمطالعه قرار داده‌اند. آن‌ها پس از مقایسه محل‌های تبدیل رشد ستونی به هم‌محور با مقادیر متناظر گرادیان دمایی و سرعت رشد، اظهار کرده‌اند که تحول زمانی رخ می‌دهد که $V_L^{0.64} < G_L$ باشد [۱۳].

بر اساس معیار هانت، در منطقه تحت تبرید مایع جلوی دندریت‌های ستونی، دانه‌های هم‌محور می‌توانند جوانهزنی و رشد کنند. اگر کسر حجمی اشغال شده توسط دانه‌های هم‌محور به اندازه کافی بزرگ باشد، جبهه رشد دانه‌های ستونی متوقف می‌شوند. رابطه (۱) بیانگر معیار هانت برای تبدیل رشد ستونی به هم‌محور است:

$$f_g = n_g \frac{4\pi}{81} \frac{\alpha^3}{(GR)^3} \left(\left(\frac{R}{\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} - \Delta T_n^3 \right)^3 \quad (1)$$

که در این رابطه f_g کسر حجمی جوانه‌های به وجود آمده در مذاب است. n_g , R , G , ΔT_n , α به ترتیب عبارت از بیشینه دانسیتیه جوانه در مذاب، بیشینه تحت تبرید جوانهزنی، گرادیان دمایی، سرعت پیشروی جبهه انجماد و ضریب سیتیکی رشد دندریت است [۱۶]. بنابراین، با توجه به این امر که G و R به عنوان عوامل فرآیندی قابل کنترل است، با انتخاب مناسب این دو پارامتر برای یک آلیاژ با ترکیب شیمیایی مشخص، جلوگیری از تشکیل دانه‌های هم‌محور ممکن می‌شود. همچنین تأثیر ترکیب شیمیایی آلیاژ بر فرآیند تبدیل ستونی به هم‌محور ناشی از تأثیر ترکیب شیمیایی بر ضریب سیتیکی رشد است. برای یک سیستم آلیاژی معین با افزایش غلظت عنصر آلیاژی، مقدار عددی α کاهش یافته و تبدیل رشد ستونی به هم‌محور تغییر می‌شود. بر این اساس، موارد زیر سبب تغییر تشکیل دانه‌های هم‌محور می‌گردد:

۱. کاهش گرادیان دمایی (G)
۲. افزایش سرعت پیشروی جبهه انجماد (R)
۳. کاهش ضریب سیتیکی رشد دندریت (α) ناشی از ترکیب شیمیایی آلیاژ

در اثر تابش در نظر گرفته شده است. نرم افزار المان محدود توانایی شبیه سازی انتقال حرارت تابشی بین جداره کوره و قالب با محاسبه زوایای دید را دارد. برای این منظور از رابطه استファン-بولتزمن جهت محاسبه انتقال حرارت تابشی بهره برده می شود [۲۲]. در تحلیل تبادل پرتو برای سطوح غیر سیاه لازم است این واقعیت در نظر گرفته شود که سطوح گوناگون انعکاس و جذب های متفاوتی دارند. مطابق رابطه (۶) شار انرژی خالص نشر شده توسط یک سطح به صورت مجموع انرژی نشر شده از این سطح و انرژی جذب شده از سطوح دیگر در حال نشر است [۲۳].

$$q_{out,k} = \varepsilon_k \sigma T_k^4 + \rho_k q_{in,k} \quad (6)$$

در این رابطه $q_{out,k}$ ، شار انرژی نشر شده از سطح k ، ε_k ضریب نشر سطح k ، $q_{in,k}$ شار انرژی جذب شده از محیط پیرامون است.

محاسبات تبادل پرتو میان سطوح با تعریف ضریب دید، F_{jk} ، میسر می گردد که با این تعریف می توان کسر پرتو تابیده شده توسط یک سطح و دریافت شده توسط سطح دوم را یافت. ضریب دید F_{jk} کسری از انرژی نشر شده توسط سطح k است که توسط سطح j جذب شده است.

بخش های مختلف میدان محاسباتی در مدل سازی عددی، بر اساس اجزای سیستم اصلی رشد بلور موردن بررسی در این تحقیق طراحی گردید (شکل (۱)). انتقال حرارت بین مذاب و مبرد در فصل مشترک بلوك آغازگر و مبرد مسی آبگرد انجام می شود. با توجه به این امر که وضعیت فصل مشترک مذکور حین انجماد تغییر می نماید، ضریب انتقال حرارت در این فصل مشترک با دما متغیر در نظر گرفته می شود. به منظور تعیین ضرایب انتقال حرارت در فصل مشترک نمونه/مبرد و نمونه/قالب سرامیکی از روش عددی مدل سازی معکوس نرم افزار Procast استفاده شد. بدین

در فصل مشترک ها، به روش تکرار و بر اساس معیار همگرایی تعیین شده حل می نماید.

برای تعیین دما (T) در هر گره و درنتیجه تعیین توزیع دما در میدان محاسباتی در بازه زمانی مشخص، معادله انرژی مطابق رابطه (۲) و با آگاهی از تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه (C_p) با استفاده از روش گسته سازی المان محدود حل می گردد. با توجه به عدم وجود تلاطم در مذاب، از حل معادلات مومتووم صرف نظر شده است.

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = \nabla (k \nabla T) + Q \quad (2)$$

که در آن ρ دانسیته، k ضریب هدایت حرارتی و H میانگین حجمی آنتالپی در هر سلول محاسباتی است. مقدار آنتالپی در بررسی انتقال حرارت درون مذاب از روابطی که در ادامه اشاره می شود، به دست می آید:

$$1. \text{ میانگین حجمی آنتالپی برای فاز جامد: } H_s = \int_{T_0}^T C_{p,s} dT \quad (3)$$

$$2. \text{ میانگین حجمی آنتالپی برای فاز مذاب: } H_l = \int_{T_0}^T C_{p,l} dT + L_f \quad (4)$$

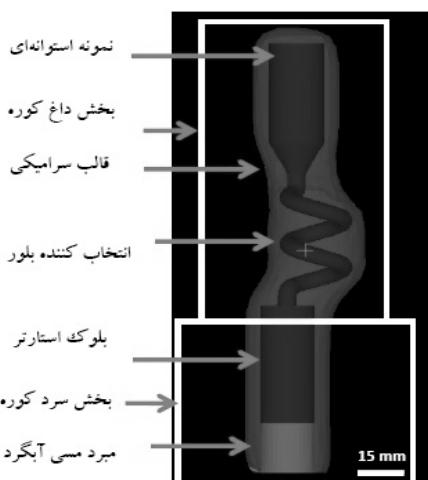
که در رابطه ذکر شده، $C_{p,l}$ و $C_{p,s}$ و L_f به ترتیب برابر گرمای ویژه در حالت مذاب و جامد و گرمای نهان گذار است [۱۶].

۳. میانگین حجمی آنتالپی برای ناحیه دوفازی (خمیری) از رابطه (۵) حاصل می شود:

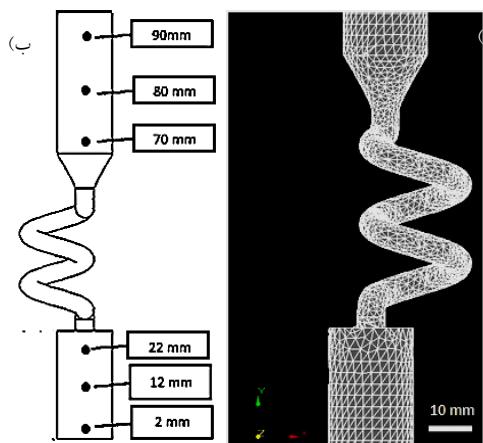
$$H = f_l H_l + (1-f_l) H_s \quad (5)$$

که در رابطه فوق f_l برابر کسر مذاب است و تغییرات آن با در نظر گرفتن مدل انجمادی مناسب با استفاده از داده های ترمودینامیکی نرم افزار محاسبه می شود. در محاسبات انجام شده در این پژوهش، از مدل انجمادی نفوذ برگشتی (back diffusion) بر اساس سرعت سرد شدن حاصل از اندازه گیری تجربی تغییرات دما، جهت بررسی تغییرات کسر جامد استفاده شده است.

مقدار Q در رابطه (۲)، گرمای مبادله شده با محیط



شکل ۱ اجزای میدان محاسباتی در شبیه‌سازی عددی انتقال حرارت و انجام



شکل ۲ (الف) نمونه مش بندی چهاروجهی المان محدود؛ (ب) نقاط مورد بررسی دمایی جهت تعیین گرادیان دمایی و سرعت سرد شدن نمونه

در این پژوهش به منظور شبیه‌سازی عددی ساختار انجام‌دادی از روش سلول‌های خودکار (CA) استفاده شده است. بر اساس آنچه هیسیلبارت و گوبل جهت شبیه‌سازی تشكیل دانه در فرآیند تبلور مجدد ارائه نموده‌اند، مدل CA از قواعد زیر تبعیت می‌کند [۱۸]:
 ۱. فضای بخش‌های مساوی (سلول‌ها) تقسیم می‌شود.
 در یک مدل CA دو بعدی، سلول‌ها به شکل مربع و یا شش ضلعی هستند.
 ۲. برای هر سلول روابطی با همسایگان آن تعریف می-

منظور ابتدا با استفاده از آنالیز حرارتی تغییرات دمای دو نقطه درون مذاب در فواصل ۲ و ۸۰ میلی‌متری از سطح مبرد (مطابق شکل (۲)) با استفاده از ترموموکوپیل کالیبره اندازه‌گیری شد. منحنی سرد شدن حاصل به صورت فایل متون قابل بازنخوانی توسط نرم‌افزار ذخیره شد. ضرایب انتقال حرارت در میدان محاسباتی با استفاده از روش تکرار و با در نظر گرفتن یک مقدار اولیه برای ضریب انتقال حرارت، h_0 ، با اختلاف کمتر از ۵ واحد مورد محاسبه قرار گرفت.

انتقال حرارت بین دیواره خارجی قالب سرامیکی و دو بخش داغ و سرد کوره در طول فرآیند، با توجه به زاویه دید دو سطح و بر اساس مکانیسم تابش انجام می‌شود. به سبب جابجایی نسبی نمونه و کوره، زاویه دید در طول فرآیند متغیر است. همچنین دما در بخش داغ و سرد کوره ثابت در نظر گرفته می‌شود. در بررسی انجام شده در این تحقیق ضریب انتقال حرارت بین نمونه و قالب سرامیکی ثابت و برابر $250 \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-1}$ فرض شده است.

جهت انجام محاسبات عددی انتقال حرارت همراه انجام‌داد به روش المان محدود، مش سطحی مثلثی و مش حجمی چهاروجهی بر میدان محاسباتی اعمال گردید. مش اعمالی در بخش‌هایی که انجام‌داد در آن‌ها صورت می‌گیرد (شامل بلوک آغازگر، انتخاب‌کننده بلور و نمونه استوانه‌ای) ظریفتر انتخاب شد. پس از بررسی‌های انجام‌گرفته با سعی و خطأ و ارزیابی عملکرد مدل عددی با استفاده از نتایج تجربی موجود در منابع مطالعاتی و سیستم فیزیکی رشد بلور، ابعاد مش اعمالی به منظور عدم وابستگی نتایج به مش‌بندی، ۲ میلی‌متر در نظر گرفته شد. مش اعمالی در بخش قالب سرامیکی و مبرد مسی آبگرد ۵ میلی‌متر در نظر گرفته شد. در شکل (۲) نمونه مش بندی اعمالی و نقاط مورد بررسی دمایی در نمونه مشخص شده است.

بالاتر از دمای منحنی مایع، اختصاص داده می‌شود. همچنین یک عدد مشخصه که تعیین‌کننده حالت هر سلول است (صفر و یک به ترتیب برای حالات مایع و جامد) به سلول تخصیص داده می‌شود. در ابتدای فرآیند حالت تمامی سلول‌ها مایع است و بنابراین به همه آن‌ها عدد صفر اختصاص داده می‌شود. با آغاز شبیه‌سازی و با هر بازه زمانی، دمای هر سلول با استفاده از محاسبات انتقال حرارت توسط روش عددی المان محدود محاسبه می‌شود. به محض رسیدن دما در یک سلول به دمای منحنی مایع، وضعیت سلول از مایع به جامد تغییر می‌کند. مکان‌های جوانه‌زنی درون مذاب به صورت اتفاقی و مطابق آنچه در ادامه توضیح داده می‌شود، تشکیل می‌شوند. همچنین فرآیند رشد دانه با رویه مونت کارلو صورت می‌گیرد.

در یک بازه زمانی، δt ، دمای هر سلول به اندازه δT افت می‌کند. بنابراین مقدار تحت تبرید به اندازه (ΔT) افزایش می‌یابد. بر این اساس، دانسته دانه‌های جدید که در حجم مذاب به وجود می‌آیند، با استفاده از رابطه

$$(7) \text{ حاصل می‌شود} [18]$$

$$\delta n_v = n_v [\Delta T + \delta(\delta T)] - n_v (\Delta T) = \int_{\Delta T}^{[\Delta T + \delta(\delta T)]} \frac{dn_v}{d(\Delta T)} d(\Delta T)$$

$$\delta n_v \cdot v = \delta N_v \quad (7)$$

که در این معادلات، n_v تعداد جوانه‌ها در واحد حجم و N_v تعداد کل جوانه‌ها در حجم مذاب، v است. جهت تعیین مکان جوانه‌ها در بین سلول‌ها، ابتدا یک عدد تصادفی، p_v بین صفر و یک به هر سلول اختصاص داده می‌شود. سپس بر اساس معادله جوانه-زنی که در بالا ارائه شد، یک عدد احتمالی تعیین می‌شود [18]:

$$(8) \quad p_v = \frac{\delta N_v}{N_{CA}} = \delta n_v \cdot V_{CA}$$

که در این رابطه، N_{CA} و V_{CA} به ترتیب تعداد کل سلول‌ها و حجم کل سلول‌ها است. در این حالت، چنانچه $p_v < 1$ باشد، وضعیت از مایع به جامد تغییر نموده و یک جوانه به وجود می‌آید. هنگامی که یک جوانه جدید به وجود آمد، یک عدد طبیعی که معرف

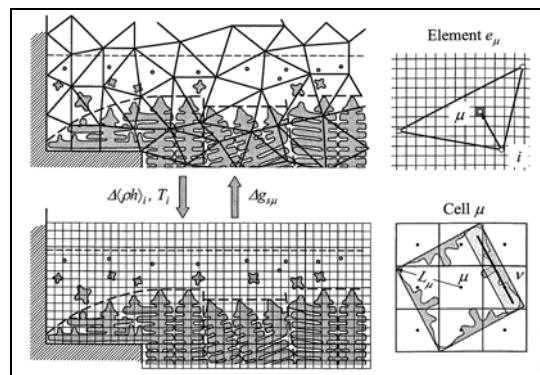
شود.

۳. هر سلول با یک سری متغیر تعریف می‌شود (برای مثال دما و جهت بلوری). همچنین برای هر سلول یک حالت فیزیکی (مایع و یا جامد) تعیین می‌شود.

۴. قوانین گذار (برای مثال گذار از مایع به جامد) که وضعیت سلول را در یک بازه زمانی تعیین می‌کند، توسط متغیرها و یا حالات اختصاص یافته به همسایگان مجاور تعیین می‌شود.

به منظور شبیه‌سازی تشکیل دانه‌ها در فرآیند انجاماد توسط CA، ابتدا شبکه‌بندی منظم در میدان محاسباتی صورت می‌گیرد. ابعاد سلول‌های مربعی شکل مورداستفاده در این پژوهش برابر 100×100 میکرومتر در نظر گرفته شد.

در ساده‌ترین شبیه‌سازی انجام شده توسط CA، ارتباط بین نزدیک‌ترین همسایگان، برای هر سلول مدنظر قرار داده می‌شود. برای سلول‌های مربعی در دو بعد، همسایگان در چهار جهت شمال، جنوب، غرب و شرق قرار دارند. از آنجاکه برای شبیه‌سازی انتقال حرارت در فرآیند، از روش المان محدود استفاده می‌شود، ابتدا میدان محاسباتی به منظور محاسبه توزیع دما مشبک می‌گردد. بنابراین هر المان می‌تواند متشکل از چندین سلول باشد. (شکل (۳)) سلول‌هایی که درون یک المان قرار دارند طبیعتاً دارای دمای واحدی برابر دمای آن المان می‌باشند.



شکل ۳ ارتباط میان سلول‌ها و المان‌های محدود در میدان محاسباتی [18]

در ابتدای فرآیند، به تمام سلول‌ها دمایی برابر و

$$v = \alpha_2 \Delta T^2 + \alpha_3 \Delta T^3 \quad (11)$$

که در این رابطه α ثابت سینتیکی رشد، v سرعت نوک دندانی و ΔT تحت تبرید نوک دندانی است. تعیین ارتباط سرعت رشد دندانی با میزان تحت تبرید (رابطه ۱۱)، از حل همزنان روابط (۱۲) الی (۱۴) حاصل می‌شود. شاعع نوک دندانی، R ، سرعت رشد، v ، توسط روابط زیر مشخص می‌شوند:

$$\Omega = \frac{c^* - c_0}{c^*(1-k)} = Iv(pe) \quad (12)$$

$$R = 2\pi \sqrt{\left(\frac{\Gamma}{mG_c \xi_c - G} \right)} \quad (13)$$

$$Pe = \frac{Rv}{2D} \quad (14)$$

که در این روابط Ω ، فوق اشباع، C_0 ، ترکیب اولیه، C^* ، غلظت نوک دندانی، k ، ضریب توزیع تعادلی و Γ ، تابع ایونانس عدد Pe است. همچنین Γ ، ضریب گیس-تامسون، G_c ، گرادیان غلظتی در نوک دندانی، G ، گرادیان دمایی در مذاب، D ، ضریب نفوذ در مذاب، m ، شیب منحنی مایع و f_s تابعی از Pe که در سرعت رشد آهسته برابر واحد است. میزان تحت تبرید ΔT ، توسط رابطه (۱۵) با فوق اشباع، Ω ، مرتبط است

$$\Delta T = mc_0 \left[1 - \frac{1}{1 - \Omega(1-k)} \right] \quad (15)$$

با در نظر گرفتن روابط (۱۲) الی (۱۵) و محاسبات مربوطه توسط نرم افزار Procast، مقادیر a_2 و a_3 برای سوپرآلیاژ پایه نیکل GTD-111 با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱) به ترتیب برابر 4.1×10^{-7} m.s⁻¹ و 6.6×10^{-7} m.s⁻¹.K³.K² مورد محاسبه قرار گرفت.

جهت بلوری است و به صورت تصادفی انتخاب می‌شود. در مختصات دو بعدی، ۴۸ جهت بلوری می‌توان در نظر گرفت که اختلاف آنها کمتر از ۲ درجه است [۱۸].

به منظور شبیه سازی ریز ساختار با استفاده از مدل CAFE، دانسیته جوانه به وجود آمده در فصل مشترک بین مبرد و مذاب، از رابطه (۹) که توسط الگوریتم ارائه شده است، با میزان تحت تبرید مرتبط می‌شود [۲۴]:

$$n(\Delta T) = \int_0^{\Delta T} \frac{dn_v}{d(\Delta T')} d(\Delta T') \quad (9)$$

با در نظر گرفتن از بین رفتن مکانهای جوانه زنی پیشین توسط جوانه های به وجود آمده، رابطه (۹) به صورت رابطه (۱۰) ارائه می‌شود [۱۶]:

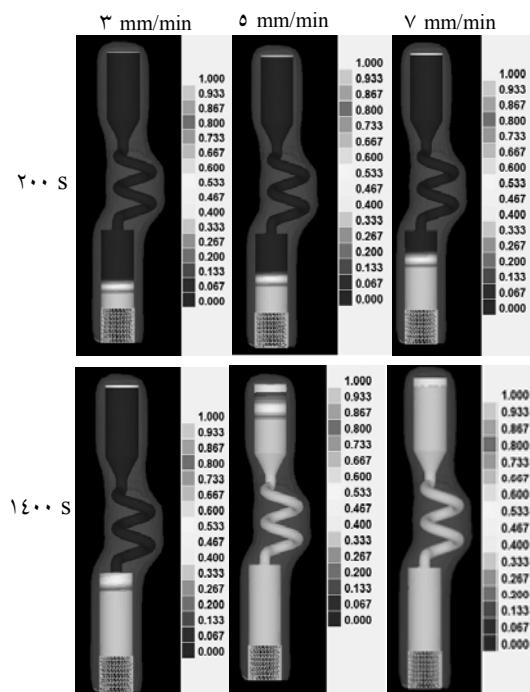
$$n(\Delta T) = \int_0^{\Delta T} \frac{dn_v}{d(\Delta T')} [1 - f_s(\Delta T')] d(\Delta T') \quad (10)$$

که در آن f_s کسر حجمی مذاب منجمد شده است و از مدل انجمادی نفوذی متناسب با سرعت سرد شدن به دست می‌آید. سرعت سرد شدن بر اساس نتایج تجربی حاصل از آنالیز حرارتی استنتاج می‌شود. جهت انتگرال-گیری از رابطه (۹)، معمولاً یک تابع توزیع گوسی استفاده می‌شود. این تابع دارای سه پارامتر است که عبارت اند از: میزان تحت تبرید بیشینه (ΔT_{max})، چگالی نهایی دانه ها (n) و انحراف معیار (ΔT_s) [۱۶]. بر اساس منابع مطالعاتی و برای آلیاژ موردنبررسی در این تحقیق مقادیر فوق به ترتیب ۷ درجه سانتی گراد، 1×10^9 دانه بر متر مکعب و 0.5 درجه سانتی گراد منظور گردید. سرعت رشد دندانی با توجه به مدل ارائه شده توسط KGT (Kurz-Giovanola-Trivedi) که در [۲۵] ارائه شده است، در یک مذاب با میزان تحت تبرید آن به صورت رابطه (۱۱) در مدل CAFE مورداستفاده قرار می‌گیرد [۲۵].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ GTD-111

Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Zr
13.5	9.41	1.68	3.69	3.40	4.88	3.90	0.01
C	Cu	S	P	Mn	Si	Nb	Fe
0.09	0.012	0.001	0.003	0.001	0.02	0.05	0.02

حجمی جامد بیشتری در زمان‌های کوتاه‌تر حاصل می‌شود. این امر نشان‌دهنده ایجاد سرعت سرد شدن بالاتر در سرعت‌های حرکت بیشتر است. همچنین تغییرات سرعت سرد شدن نمونه (T_i یا G.R) و گرادیان دمایی (G) مطابق آنچه از محاسبات حاصل شده است، در ادامه ارائه شده است. نمونه مورد بررسی به منظور حصول گرادیان دمایی لازم برای مدت زمان ۱۵ دقیقه در فوق گذار ۲۰۰ درجه سانتی گراد نگهداری شده است. این پدیده ناشی از تأثیر بیشتر پدیده تابش در دماهای بالا است. بدین معنا که با افزایش دما، میزان گرمای منتقل شده توسط تابش افزایش یافته و درنتیجه سبب کاهش سرعت سرد شدن نمونه حتی در تماس با مبرد آبگرد می‌گردد. شکل (۵) مقایسه‌ای بین نتایج تجربی و محاسبه شده تغییرات منحنی سرد شدن در بلوك آغازگر و نمونه استوانه‌ای را ارائه نموده است. نتایج، نشان‌دهنده نزدیک بودن داده‌های تجربی و محاسبه شده پس از اصلاح ضرایب انتقال حرارت است.



شکل ۴ روند تغییرات کسر جامد برای سه سرعت ۳، ۵ و ۷ میلی‌متر بر دقیقه در زمان‌های ۲۰۰ و ۱۴۰۰ ثانیه

کوره انجام‌داد جهت دار مورد استفاده، از یک بخش داغ تشکیل شده است. بخش مذکور از یک لوله از جنس گرافیت فشرده تهیه شده است. یک کویل القایی RF سبب گرایش گرافیت تا دمای حدود ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد شده و تابش بین کوره و قالب صورت می‌گیرد. قالب سرامیکی از جنس آلومینا بر روی یک پایه مبرد آبگرد قرار گرفته و مجموعه قالب و مبرد قابلیت حرکت در راستای Z با سرعت معین را دارد. سرد شدن نمونه توسط مبرد آبگرد و همچنین تابش بین دیواره قالب با اطراف انجام می‌شود.

بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌های تک‌بلور سوپرآلیاژ پایه نیکل با استفاده از میکروسکوپ نوری (MELIJI) انجام شد. جهت آشکارسازی ریزساختار از محلول ماریل با ترکیب شیمیایی 10grCuSO₄+50cc HCl+50cc H₂O استفاده شد.

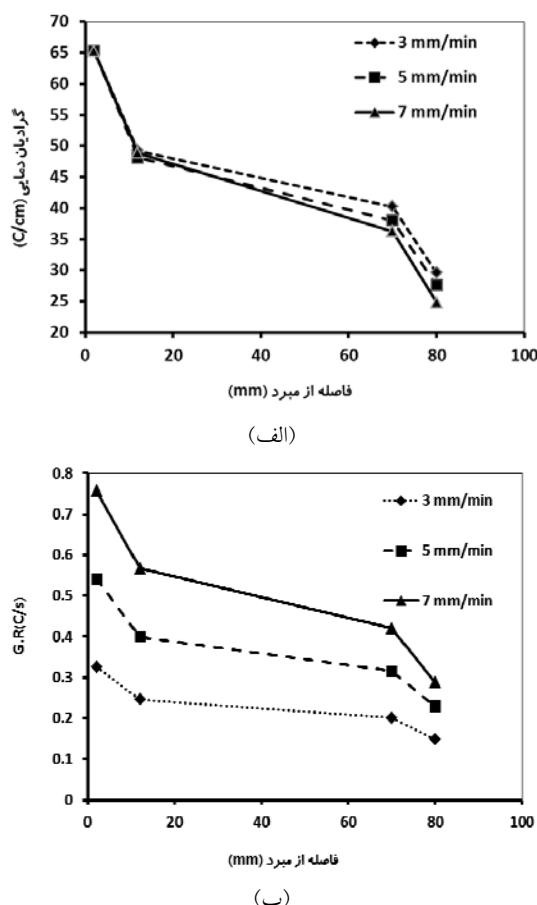
به منظور ارزیابی جهات کریستالی تک‌بلور نهایی در راستای بلوری مشخص از آنالیز الگوی پراش الکترون‌های برگشتی (EBSD) استفاده شد. بدین منظور از آشکارساز نصب شده بر روی دستگاه میکروسکوپ الکترونی رویشی مدل Zeiss و نرم‌افزار HKL جهت آنالیز تصاویر قطبی و نقشه جهات بلوری استفاده شد. جهت آماده‌سازی نمونه به منظور بررسی جهات بلوری با استفاده از EBSD، نمونه‌ها پس از سنباده‌زنی با نمد پولیش و خمیر الماس تا سایز ۴۰۰ نانومتر پولیش شد. به منظور از بین بردن ناصافی‌های موجود، با استفاده الکتروپولیش در الکترولیتی از اسید فسفریک، گلیسیرین و آب در ولتاژ مناسبی که به صورت تجربی حاصل شد، پولیش گردید.

نتایج و بحث

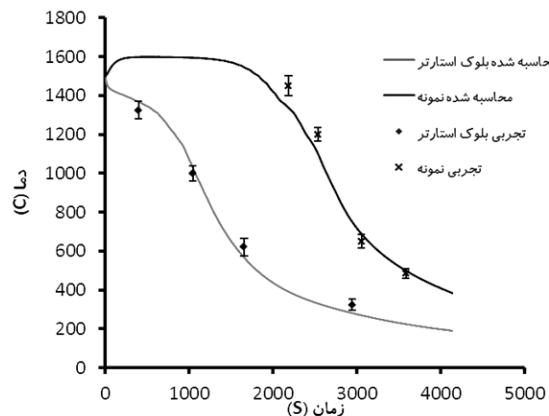
در شکل (۴) تغییرات کسر حجمی منجمد شده نمونه سوپرآلیاژ پایه نیکل در سرعت حرکت ۳، ۵ و ۷ میلی‌متر بر دقیقه در دو زمان ۲۰۰ و ۱۴۰۰ ثانیه به عنوان نمونه ارائه شده است.

مطابق شکل (۴) در سرعت حرکت بالاتر، کسر

انجام شده، این مسئله سبب می‌گردد تا در قطعات بزرگ فرآیند رشد با مشکل جوانه‌زنی دانه‌های سرگردان مواجه شود [۲۶]. به منظور جبران این ضعف، فرآیند رشد تک بلور به روش سرد کردن در حمام مذاب فلز LMC (Liquid Metal Cooling) توسعه یافته و مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش دستیابی به گرادیان‌های دمایی بیشتر جهت کاهش عیوب ساختاری و همچنین بهبود خواص نهایی امکان‌پذیر است [۲۶].



شکل ۶ نتایج شبیه‌سازی شده (الف) تغییرات گرادیان دمایی؛ (ب) سرعت سرد شدن (G/R) در سرعت‌های سرد شدن ۳، ۵ و ۷ میلی‌متر بر دقیقه در نقاط مختلف سطح مبرد مطابق شکل (۲) ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل (۶-الف) مشاهده می‌شود، گرادیان دمایی در بخش بلوك آغازگر، چندان متأثر از سرعت رشد نبوده و برای همه سرعت‌های حرکت نمونه، تقریباً عددی یکسان است. در بخش‌های بالای نمونه، گرادیان دمایی با افزایش سرعت حرکت نمونه کاهش می‌یابد. همچنین نمودار (۶-ب) نشان‌دهنده آن است، که با افزایش سرعت حرکت نمونه، سرعت سرد شدن در یک مکان مشخص از نمونه، افزایش می‌یابد. این مسئله به سبب خروج بیشتر حرارت از نمونه به شیوه تابش بین بخش منجمد شده و محیط سرد با افزایش سرعت حرکت نمونه منجر به افزایش زاویه دید بین نمونه و محیط سرد می‌گردد.



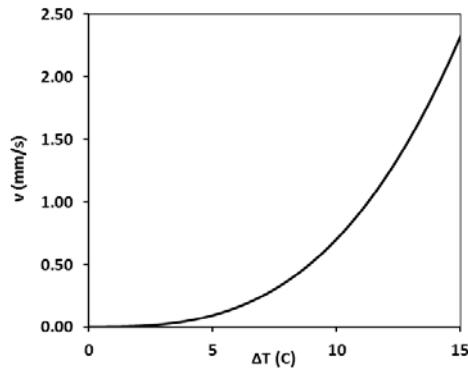
شکل ۵ مقایسه نتایج تجربی و شبیه‌سازی شده حین سرد شدن سوپرآلیاژ پایه نیکل در دو نقطه درون بلوك آغازگر و نمونه استوانه‌ای

در شکل (۶) نتایج حاصل از بررسی تغییرات گرادیان دمایی و همچنین سرعت سرد شدن نمونه (G.R) در سرعت‌های ۳، ۵ و ۷ میلی‌متر بر دقیقه در فواصل مختلف از سطح مبرد مطابق شکل (۲) ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل (۶-الف) مشاهده می‌شود، گرادیان دمایی در بخش بلوك آغازگر، چندان متأثر از سرعت رشد نبوده و برای همه سرعت‌های حرکت نمونه، تقریباً عددی یکسان است. در بخش‌های بالای نمونه، گرادیان دمایی با افزایش سرعت حرکت نمونه کاهش می‌یابد. همچنین نمودار (۶-ب) نشان‌دهنده آن است، که با افزایش سرعت حرکت نمونه، سرعت سرد شدن در یک مکان مشخص از نمونه، افزایش می‌یابد. این مسئله به سبب خروج بیشتر حرارت از نمونه به شیوه تابش بین بخش منجمد شده و محیط سرد با افزایش سرعت حرکت نمونه منجر به افزایش زاویه دید بین نمونه و محیط سرد می‌گردد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶-الف)، با افزایش فاصله از سطح مبرد، گرادیان دمایی کاهش می‌یابد. این امر به سبب کاهش قدرت سردکنندگی از قسمت‌های پایینی نمونه است. براساس تحقیقات

افزایش گرادیان دمایی جهت حصول به ساختار تک بلور مناسب، ضروری است. چنانچه گرادیان دمایی کافی در جبهه انجماد حاصل نشود، امکان جوانه‌زنی

بالاتر نسبت به سطح مبرد بیشتر به وجود می‌آید. به منظور بررسی تحلیل ارائه شده، نتایج شبیه‌سازی عددی ریزساختار انجام‌دادی و همچنین نتایج تجربی رشد تک بلور سوپر آلیاژ پایه نیکل مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌گونه که پیشتر نیز اشاره شد، جهت شبیه‌سازی ساختار انجام‌دادی، اطلاع از سرعت رشد نوک دندانیت از اهمیت بالایی برخوردار است. بر اساس مقادیر حاصل از محاسبه ضریب سینتیکی رشد، نمودار تغییرات سرعت رشد دندانیت بر حسب میزان تحت تبرید تحت تبرید به صورت منحنی شکل (۸) است.

CAFE شبیه‌سازی عددی رشد دانه به روش عددی بر اساس منحنی ارائه شده در این شکل صورت می‌گیرد.

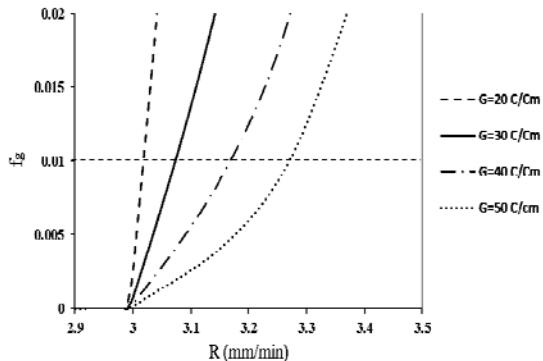


شکل ۸ تغییرات سرعت نوک دندانیت بر حسب میزان تحت تبرید در نوک دندانیت

تکرار متعدد شبیه‌سازی عددی با مدول CAFE برای سوپر آلیاژ پایه نیکل در سرعت‌های بیش از ۳ میلی‌متر بر دقیقه نشان می‌دهد که دستیابی به تک بلور در سرعت‌های مذکور ممکن نیست. در شکل (۹) نتایج شبیه‌سازی دانه‌بندی ایجاد شده برای دو نمونه با سرعت‌های حرکت نمونه ۳ و ۵ میلی‌متر بر دقیقه ارائه شده است.

دانه‌های جدید و ایجاد دانه‌های سرگردان محتمل است. کاهش گرادیان دمایی در اثر افزایش سرعت رشد و یا کاهش دمای کوره، سبب کاهش گرادیان دمایی و متعاقباً سبب جوانه‌زنی دانه‌های سرگردان خواهد شد [۲۷]. [۲۸]

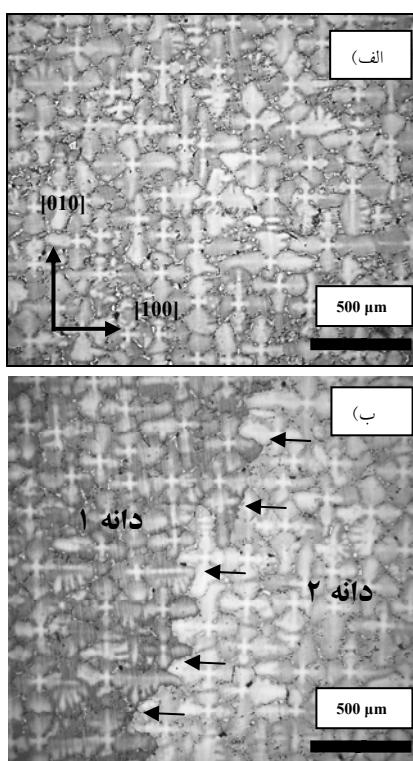
آنچه در این تحقیق به عنوان معیاری به منظور تعیین کمترین گرادیان دمایی لازم جهت فرآیند رشد بلور ضرورت دارد، معیار هانت (رابطه ۱) برای تعیین شرایط تبدیل دانه‌های ستونی به هم محور است [۱۶]. شکل (۷) نشان دهنده تغییرات f_0 برای سوپر آلیاژ پایه نیکل بر حسب سرعت رشد برای گرادیان‌های دمایی نشان داده شده است. شکل (۷) درواقع نمود ترسیمی از معادله (۱) است. جهت جلوگیری از جوانه‌زنی دانه جدید در جلوی جبهه انجام‌داد، مقدار عددی f_0 باید کمتر از ۰/۰۱ باشد.



شکل ۷ نمودار تغییرات f_0 بر حسب سرعت رشد برای مقادیر مشخص شده گرادیان دمایی که از رابطه (۱) و برای سوپر آلیاژ پایه نیکل استخراج شده است

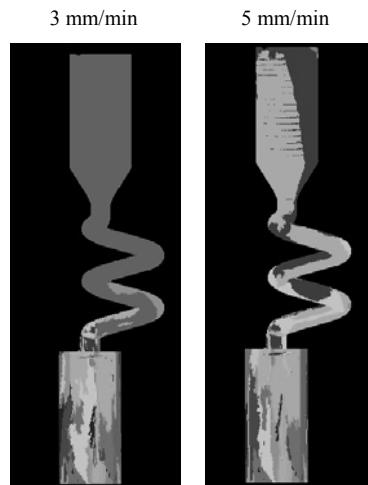
بنابر نمودار شکل (۷)، برای سوپر آلیاژ پایه نیکل در گرادیان دمایی ۲۰ الی ۳۰ درجه بر سانتیمتر، سرعت رشد نباید از ۳ میلی‌متر بر دقیقه تجاوز نماید. همان‌گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، گرادیان دمایی در سرعت رشد بیش از ۳ میلی‌متر بر دقیقه به کمتر از ۳۰ درجه بر سانتی‌متر افت می‌کند. این پدیده در فواصل

به منظور بررسی صحت نتایج شبیه‌سازی عددی ریزاساختار انجام‌دادی، ریزاساختار نمونه‌های سوپر آلیاژ پایه نیکل در شکل (۱۱) ارائه شده است. در شکل (۱۱-الف) ساختار نمونه آلیاژ رشد داده شده با سرعت ۳ میلی‌متر بر دقیقه مشاهده می‌شود. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، مرز قابل تشخیص که نشان‌دهنده دانه سرگردان باشد، مشاهده نمی‌شود. ردیف منظم دندربیت‌ها در راستای بلوری $<001>$ در این تصویر مشاهده می‌شود. در شکل (۱۱-ب) ریزاساختار نمونه آلیاژ رشد داده شده با سرعت ۵ میلی‌متر بر دقیقه ارائه شده است. دو دانه با مرز مشخص در این تصویر مشخص شده است. مرز دانه در این تصویر با استفاده از پیکان‌های مشکی مشخص شده است.



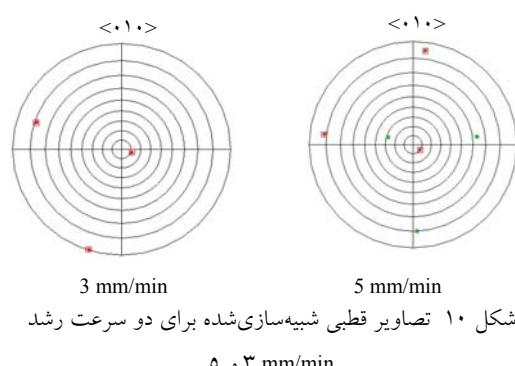
شکل ۱۱ ریزاساختار نمونه سوپر آلیاژ پایه نیکل که با سرعت (الف) ۳ میلی‌متر بر دقیقه؛ (ب) ۵ میلی‌متر بر دقیقه رشد داده شده است

شکل (۱۲) نقشه جهات بلوری و تصویر معکوس قطبی در مقطع عرضی نمونه آلیاژ تکبلور را که با



شکل ۹ نتایج شبیه‌سازی ریزاساختار انجام‌دادی سوپر آلیاژ پایه نیکل در دو سرعت رشد ۳ و ۵ میلی‌متر بر دقیقه

همان‌گونه که در این تصاویر مشاهده می‌شود، در مورد نمونه با سرعت حرکت ۵ میلی‌متر بر دقیقه تکبلور حاصل نشده است. در مورد نمونه با سرعت حرکت ۳ میلی‌متر بر دقیقه ساختار تکبلور حاصل شده است. در تصویر (۱۰) نیز تصاویر قطبی حاصل از شبیه‌سازی عددی برای دو نمونه نشان داده شده، ارائه شده است. این تصاویر نشان‌دهنده ایجاد دو دانه با انحراف ۱۰ و ۲۹ درجه در نمونه رشد داده با سرعت حرکت ۵ میلی‌متر بر دقیقه و تشکیل تکبلور با انحراف ۱۱ درجه نسبت به راستای $<001>$ در نمونه با سرعت حرکت ۳ میلی‌متر بر دقیقه است. دانه با اختلاف جهت ۲۹ درجه نسبت به راستای رشد مرجع، یک دانه سرگردان با انحراف زیاد نسبت به راستای مرجع محسوب می‌شود و سبب افت خواص مکانیکی در دمای بالا می‌شود.



شکل ۱۰ تصاویر قطبی شبیه‌سازی شده برای دو سرعت رشد ۳ و ۵ mm/min

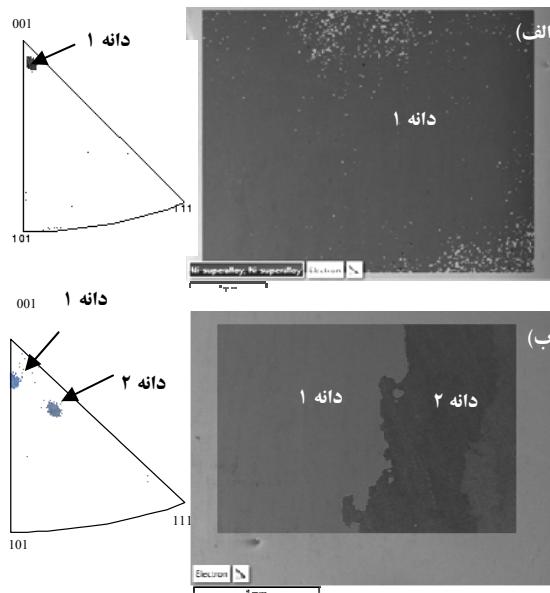
است. مطالعات پارامتریک انجام شده با استفاده از مدل عددی توسعه یافته در این تحقیق نشان دهنده کاهش گرادیان دمایی با افزایش سرعت رشد نمونه در فرآیند انجماد جهت دار است. برای مثال، افزایش سرعت رشد از 3 به 5 میلی متر بر دقیقه، گرادیان دمایی در نقطه‌ای به فاصله 80 میلی متر از مبدأ، از 32 به 28 درجه سانتی گراد بر سانتی‌متر کاهش می‌یابد. همچنین نتایج بررسی‌های نشان دهنده کاهش گرادیان دمایی در نمونه با افزایش فاصله از سطح مبدأ است. این مسئله به سبب کاهش تأثیر سرمایش ناشی از خروج حرارت از مبدأ با فاصله گرفتن از آن است. بنا بر معیار هانت، تبدیل رشد ستونی به هم محور و جوانه‌زنی و رشد دانه‌های سرگردان، متأثر از گرادیان دمایی و سرعت رشد نمونه و همچنین سیستیک رشد دانه است. سیستیک رشد دانه نیز به نوبه خود متأثر از ترکیب شیمیایی آلیاژ است. محاسبات انجام شده با استفاده از مدل ارائه شده توسط (KGT) Kurz-Giovanola-Trivedi (ضرایب سیستیکی رشد دندرتیت) برای سوپرآلیاژ پایه نیکل به ترتیب برابر 4.1×10^{-7} $\text{m.s}^{-1} \cdot \text{K}^2$ و 6.6×10^{-7} مورد محاسبه قرار گرفت.

براساس محاسبات صورت گرفته برای سوپرآلیاژ پایه نیکل و بر مبنای معیار تبدیل رشد ستونی به هم محور که توسط هانت ارائه شده است، جهت جلوگیری از تشکیل دانه‌های سرگردان در نمونه آلیاژ ذکور در فرآیند رشد تک‌بلور، در گرادیان دمایی بین 20 الی 30 درجه سانتی گراد بر سانتی‌متر، سرعت رشد نمونه می‌باشد در حدود 3 میلی متر بر دقیقه اعمال گردد. نتایج شبیه‌سازی عددی و همچنین نتایج عملی رشد تک‌بلور سوپرآلیاژ پایه نیکل نیز مؤید این مطلب است.

بررسی‌های انجام شده نشان دهنده این امر است، که برای سوپرآلیاژ پایه نیکل در فرآیند رشد تک‌بلور، در سرعت سرد شدن بیش از $0/3$ درجه بر ثانیه امکان جوانه‌زنی دانه سرگردان وجود دارد.

سرعت 3 و 5 میلی متر بر دقیقه رشد داده شده است، ارائه می‌نماید. نقشه جهات بلوری نمونه رشد داده شده با سرعت 3 میلی متر بر دقیقه عدم وجود مرزدانه مشخص را نشان می‌دهد. لیکن در مورد نمونه با سرعت رشد 5 میلی متر بر دقیقه وجود دو دانه به‌طور مشخص قابل تشخیص است. تصاویر معکوس قطبی نیز مؤید این مطلب است که در نمونه با سرعت رشد 5 میلی متر بر دقیقه دو دانه با اختلاف جهت‌گیری زیاد قابل مشاهده است.

همان‌گونه در مورد نمونه رشد داده شده در سرعت 3 میلی متر بر دقیقه مشاهده می‌شود، یک دانه متمایل به قطب $<110>$ و دارای انحرافی برابر 4 درجه به وجود آمده است.



شکل ۱۲ نقشه جهات بلوری و تصویر قطبی معکوس نمونه تک‌بلور سوپرآلیاژ پایه نیکل در سرعت رشد (الف) 3 میلی متر بر دقیقه؛ (ب) 5 میلی متر بر دقیقه

نتیجه‌گیری

بررسی نتایج حاصل از شبیه‌سازی عددی انتقال حرارت و ریزساختار و مقایسه آن با نتایج تجربی، نشان دهنده همخوانی مناسب نتایج مدل عددی توسعه داده شده برای سوپرآلیاژ پایه نیکل با یافته‌های آزمون‌های تجربی

مراجع

1. Reed R.C., "The Superalloys: Fundamentals and Applications", *Cambridge University Press*, Cambridge, (2006).
2. Ross E.W., Sims C.T., "Superalloy", *John Wiley & Sons*, New York, (1987).
3. Gell M., Duhl D.N., Giamei A.F., "Superalloys", *American Society for Metals*, Metals Park, OH, (1980).
4. McLean M., "Directionally Solidified Materials for High Temperature Service", *The Metals Society*, (1983).
5. Versnyder F., Shank F.E., "The Development of Columnar Grain and Single Crystal High Temperature Materials through Directional Solidification", *Materials Science and Engineering*, Vol. 6, pp. 213-247, (1970).
6. Zhou Y.Z., Green N.R., "Mechanism of Competitive Grain Growth In Directional Solidification Of A Nickel-Base Superalloy", *Acta Materialia*, Vol. 56, pp. 2631–263, (2010).
7. Meng X.B., Lua Q., Zhang X.L., Li J.G., Chen Z.Q., Wang Y.H., Zhou Y.Z., Jin T., Sun X.F., Hu Z.Q., "Mechanism Of Competitive Growth During Directional Solidification Of A Nickel-Based Superalloy In A Three-Dimensional Reference Frame", *Acta Materialia*, Vol. 60, pp. 3965–3975, (2012).
8. Xinbao Zh., Lin L., Weiguo Zh., Min Q., Jun Zh., Hengzhi F., "Analysis of Competitive Growth Mechanism of Stray Grains of Single Crystal Superalloys during Directional Solidification Process", *Rare Metal Materials and Engineering*, Vol. 40, 9 -13, (2011).
9. Zhou Y.Z., Green N.R., "Mechanism of Competitive Grain Growth in Directional Solidification of A Nickel-Base Superalloy", *Acta Materialia*, Vol. 56, pp. 2631–2637, (2011).
10. Zhou Y., Volek A., "Effect Of Carbon Additions On Hot Tearing Of A Second Generation Nickel-Base Superalloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 479, pp. 324-332, (2009).
11. Cutler E.R., Wasson A.J., Fuchs G.E., "Effect Of Minor Alloying Additions On The Solidification Of Single-Crystal Ni-Base Superalloys", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 311, pp. 3753–3760., (2009).
12. Gunduz M., Adirli E.C., "Directional Solidification of Aluminium–Copper Alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. A327, pp. V, (2002).
13. Ares A.E., Gueijman S.F., Schvezov C.E., "An Experimental Investigation of The Columnar-To-Equiaxed Grain Transition In Aluminium–Copper Hypoeutectic And Eutectic Alloys", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 312, pp. 2154–2170, (2010).
14. Willers B., Eckert S., Michel B., Haase I., Zouhar G., "The Columnar-To-Equiaxed Transition In Pb–Sn Alloys Affected By Electromagnetically Driven Convection", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 402, pp. 55-65, (2005).
15. Dong Q., Zhang J., Dong J., Xie H., Li Zh., Dai Y., Liu Y., Sun B., "In Situ Observation of

- Columnar-To-Equiaxed Transition In Directional Solidification Using Synchrotron X-Radiation Imaging Technique", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 530, pp. 271-276, (2011).
16. Dantzig J.A., Rappaz M., "Solidification", EPFL Press, (2009).
 17. Rappaz M., "Probabilistic Modeling of Microstructure Formation in Solidification Processes", *Acta Metallurgica Materialia*, Vol. 41, pp. 345-360, (1993).
 18. Lin Zh., Cai-bei Zh., "Two-Dimensional Cellular Automaton Model for Simulation Structure Evolution of Binary Alloys during Solidification", *Transactions of nonferrous metals society of China*, Vol. 16, pp. 1410-1416, (2006).
 19. Ying L., Qingyan L., Baicheng L., "A Modified Cellular Automaton Method for The Modelling Of Dendritic Morphology Of Binary Alloys", *Tsinghua Science and Technology*, Vol. 11, pp. 495-500, (2006).
 20. Gandin Ch., Rappaz M., "a coupled finite element cellular automaton model for the prediction of the dendritic grain structure in solidification processes", *Acta Metallurgica Materialia*, Vol. 42, No. 7, pp. 2233-2246, (1994).
 21. Gandin Ch., Desbioles J., Rappaz M., Thevez Ph., "A three-dimensional cellular automaton-finite element model for prediction of solidification grain structures", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30A, pp. 3153-3165, (1999).
 22. Toloraiy, V.N., Orekhov N.G., Kablov E.N., "Advanced Method for Single Crystal Casting Of Turbine Blades For Gas Turbine Engines And Plants", *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 44, No. 7 – 8, pp.11-16 (2002).
 23. Poirier D.R, "Transport phenomena in materials processing", ed. TMS. (1994).
 24. Kurz W., Fischer D.J., "Fundamentals of Solidification", Trans Tech Publications, (1986).
 25. Kurz W., Giovanola B., Trivedi R., "Theory of Microstructural Development during Rapid Solidification", *Acta Metallurgica Materialia*, Vol. 34, No. 5, pp. 823.-830, (1986).
 26. Elliott, A.J., Tin S., King W.T., Huang S.C, Gigliotti M.F., Pollock T.M., "Directional Solidification of Large Superalloy Castings with Radiation and Liquid-Metal Cooling: A Comparative Assessment", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35A, pp. 3221-3231, (2004).
 27. Li, X., Fautrelle Y., Ren Zh., Gagnoud A., Zhang Y., Esling C., "Morphological instability of interface, cell and dendrite during directional solidification under strong magnetic field", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 318, pp. 23–27, (2011).
 28. Zhou, Y., "Formation of stray grains during directional solidification of a nickel-based superalloy", *Scripta Materialia*, Vol. 65, pp. 281–284, (2011).

تأثیر نوخ سرمایش و مقدار مس بر ریخته‌گری تبریدی*

رحیم اعرابی جشوچانی^(۱) حمید پیرنجم الدین^(۲) حسن قهقهیان^(۳) حمیدرضا شاهوردی^(۴)

چکیده

در این پژوهش تأثیر نوخ سرمایش و مقدار مس بر ریخته‌گری تبریدی در قالب ماسه‌ای بررسی شد. بررسی‌های ریخته‌گری نشان داد که با کاهش نوخ سرمایش، فاصله بازوهای دندانه‌ای و درصد فازهای بین دندانه‌ای افزایش یافت. همچنین افزودن مس به میزان ۱ درصد وزنی تغییر قابل توجهی در ساختار ایجاد نکرد در حالیکه افزودن مقدار ۲ و ۴ درصد وزنی منجر به تشکیل رسوب $\epsilon\text{-CuZn}_4$ در نواحی بین دندانه‌ای شد. علاوه براین با کاهش نوخ سرمایش، مورفوژی رسوبات ϵ از حالت نیمه ورقه‌ای به کروی شکل تغییر کرد.

واژه‌های کلیدی ریخته‌گری تبریدی، آلیاز ZA27، ریخته‌گری، نوخ سرمایش.

Influence of Cooling Rate and Copper Content on the Microstructure of Zn–27%Al Alloy under End-chill Casting

R. Arabi Jeshvaghani H. Pirnajmeddin H. Ghahvechian H.R. Shahverdi

Abstract

In this research, the effect of cooling rate and copper content on the microstructure of Zn–27%Al alloy was investigated using chilled casting in a sand mould. Microstructural examination showed that with decreasing cooling rate, dendrite arm spacing and the percentage of interdendritic phases increased. Moreover, addition of copper up to 1 wt. % did not lead to significant change in microstructure, while addition of 2, and 4 wt% copper led to the formation of $\epsilon\text{-CuZn}_4$ phase in the interdendritic regions. In addition, with decreasing cooling rate, the morphology of ϵ - precipitates varied from semi-plate-like to spherical.

Key words End-Chill Casting, ZA27 Alloy, Microstructure, Cooling rate.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱۰/۱۴ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۰/۱۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس.

(۲) دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس.

(۳) کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس.

(۴) نویسنده مسئول: دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس.

پژوهش آلیاژ دوتایی Zn-27%Al و آلیاژهای سه تایی Zn-27%Al-xCu ($x=1, 2, 4$) تحت ریخته‌گری تبریدی در قالب ماسه‌ای تولید شده است. هدف این تحقیق بررسی اثر نرخ سرمایش و میزان مس افزوده شده بر ریزساختار آلیاژها و فازهای تشکیل شده می‌باشد. همچنین تأثیر نرخ سرمایش بر اندازه، مرفولوژی و درصد فازهای غنی از مس نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق

در این پژوهش برای آلیاژسازی از شمش آلومینیوم (۹۹/۹۶٪)، روی (۹۹/۹۶٪) و آمیلان (۷۵٪) مس همراه با یک ماده گدازنده، با نام تجاری ALTAB استفاده شد. آلیاژسازی در یک کوره مقاومتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و تحت دمش گاز آرگون انجام شد. پس از آلیاژسازی، ذوب ریزی (دمای بار ریزی ۵۰۰ درجه سانتیگراد) در یک قالب ماسه‌ای که در کف آن مبرد مسی مجهز به سیستم آبگرد تعییه شده بود، صورت گرفت. قالب از ماسه سیلیسی شسته که با ۴٪ چسب سیلیکات سدیم مخلوط شده بود، تهیه و به مدت ۷-۸ دقیقه گاز دی اکسید کربن در آن دمیده شد. قبل از فرآیند ذوب ریزی برای کاهش میزان رطوبت، قالب‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. به منظور ثبت دما حین انجماد ۴ عدد ترموموکوپل نوع k در فواصل مختلف نسبت به مبرد تعییه شدند. در شکل (۱) قالب طراحی شده برای فرآیند ذوب ریزی به صورت شماتیک نشان داده شده است. نمونه‌ی حاصل از فرآیند ریخته‌گری استوانه‌ای به قطر ۵۰ و ارتفاع ۱۶۰ میلی‌متر بود که به دلیل انقباض انجمادی در قسمت بالای نمونه تنها ۱۱۰ میلی‌متر ابتدایی آن برای نمونه سازی استفاده شده است. ترکیب شیمیایی آلیاژها با استفاده از روش جذب اتمی اندازه‌گیری شد. در جدول (۱) ترکیب شیمیایی آلیاژها داده شده است.

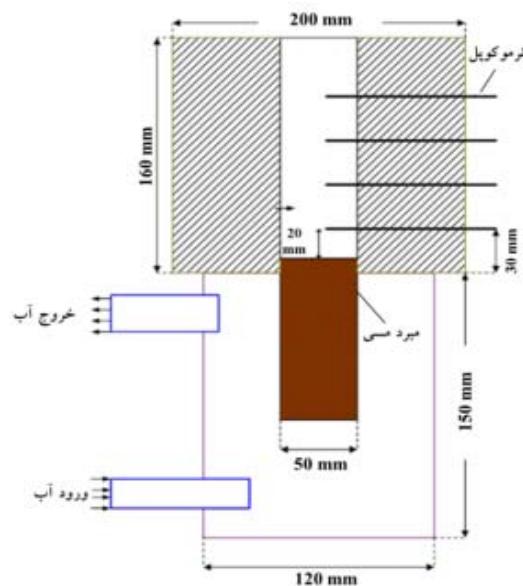
مقدمه

آلیاژهای روی-آلومینیم به دلیل استحکام ویژه بالا، خواص سایشی عالی و قیمت کمتر در مقایسه با سایر فلزات غیرآهنی بطور گسترده در کاربردهای سایشی در ماشین‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در بین آلیاژهای پایه روی آلیاژ ZA27 با داشتن کمترین دانسیته دارای بیشترین استحکام است. این آلیاژ دارای مشخصات فیزیکی، مکانیکی و تکنولوژیکی مناسبی است که از جمله آنها می‌توان به دمای ذوب پایین، قابلیت ریخته‌گری خوب، ماشینکاری آسان و مقاومت به خوردگی بالا اشاره کرد [۱، ۲]. با وجود مزایای ذکر شده، استحکام و سختی آلیاژهای دوتایی روی-آلومینیم برای استفاده در بسیاری از کاربردهای مهندسی قابل قبول نیست.

تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد افزودن عناصر آلیاژی مانند سیلیسیوم، مس، منیزیم و نیکل باعث بهبود خواص مکانیکی و سایشی این آلیاژها خواهد شد [۳-۵]. مس یکی از مؤثرترین عناصر آلیاژی در بهبود خواص مکانیکی و سایشی آلیاژهای روی-آلومینیم است. نتایج نشان می‌دهد افزودن ۱ الی ۳ درصد مس به این آلیاژها باعث بهبود خواص مکانیکی، مقاومت خزشی و رفتار خوردگی می‌شود [۶]. یکی دیگر از عوامل تأثیر گذار در بهبود خواص مکانیکی و سایشی این آلیاژها ریزساختار است. مؤثرترین پارامتر در تعیین ریزساختار آلیاژ ریخته شده کترل نرخ سرمایش می‌باشد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد افزایش نرخ سرد شدن با کاهش فاصله بازوی‌های دندانه‌ای باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود. علاوه بر این نرخ سرمایش بر میزان تخلخل و نوع و مقدار فازها تشکیل شده نیز تأثیرگذار است [۷، ۸].

تاکنون تحقیقات زیادی با بکارگیری روش‌های مختلف ریخته‌گری برای ایجاد ریزساختارهای متفاوت انجام شده است. اما در بیشتر موارد تنها یکی از پارامترهای مؤثر (مانند نرخ سرد شدن، عنصر آلیاژی و ...) مورد بررسی قرار گرفته است [۹-۱۱]. در این

مرکز سه دندربیت همسایه به یکدیگر وصل شده و اصلاح آن به عنوان بازوی دندربیتی در نظر گرفته می‌شود. در مورد بازوی دندربیتی ثانویه نیز فاصله بین شاخه‌های کناری یک بازوی دندربیتی اولیه اندازه‌گیری شده است [۱۲]. در رابطه با اندازه‌گیری درصد فاز، با توجه به تمایز روش‌نایابی فازهای مختلف و محاسبه سطح مربوط به هر فاز توسط نرم افزار درصد آن فاز تعیین شد. لازم به ذکر است که مقادیر گزارش شده برای اندازه بازوی دندربیتی اولیه و ثانویه بترتیب میانگین ۳۰ و ۱۵ بار اندازه‌گیری در نقاط مختلف هر نمونه است. همچنین مقدار درصد فاز گزارش شده از میانگین ۵ بار اندازه‌گیری در قسمت‌های مختلف نمونه بدست آمده است.



شکل ۱ قالب طراحی شده برای ریخته‌گری تحت تبرید

نتایج و بحث

تأثیر نرخ سرمایش بر ریزساختار

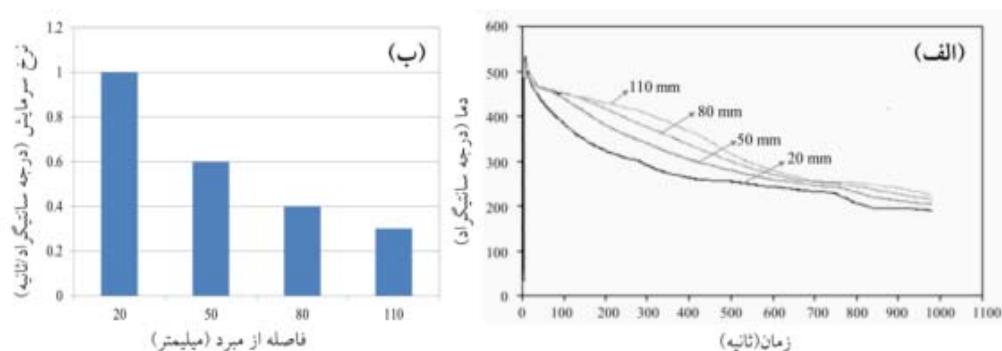
در شکل (۲-الف) منحنی‌های سرمایش در فواصل مختلف از مبرد نشان داده شده است که بیانگر وجود سه ناحیه‌ی متفاوت در حین سرد شدن است. مرحله‌ی اول سرمایش تا دمای ذوب تعادلی (۴۹۲ درجه سانتی‌گراد)، مرحله‌ی دوم انجاماد خمیری تا دمای سالیدوس (۳۸۰ درجه سانتی‌گراد) و مرحله‌ی سوم سرد شدن در حالت جامد تا رسیدن به دمای اتاق می‌باشد. در شکل (۲-ب) نیز متوسط مقادیر نرخ سرمایش در فواصل مختلف از مبرد مشاهده می‌شود. همانطور که ملاحظه می‌شود استفاده از مبرد باعث ایجاد نرخ‌های سرمایش مختلف در نقاط متفاوت نمونه ریختگی شده است.

در شکل (۳) ریزساختار آلیاژ حاوی ۲ درصد وزنی مس در فواصل مختلف از مبرد نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش فاصله از مبرد به دلیل کاهش نرخ سرمایش فاصله‌ی بازوی دندربیتی و درصد فازهای بین دندربیتی در ساختار افزایش یافته است.

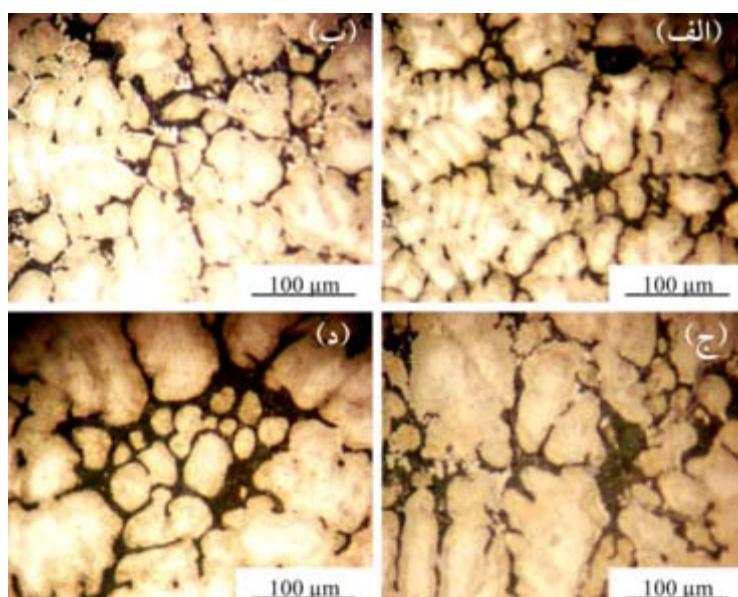
جدول ۱ ترکیب شیمیابی آلیاژهای ریخته شده با مقادیر مختلف مس

عنصر آلیاژی					آلیاژ
Al	Cu	Fe	Mg	Zn	
۲۵/۵	-	۰/۱	۰/۰۱		آلیاژ بدون مس باقیمانده
۲۶/۲	۱/۱	۰/۱	۰/۰۲		آلیاژ حاوی ۱٪ باقیمانده
۲۶/۹	۲/۲	۰/۱	۰/۰۱		آلیاژ حاوی ۲٪ باقیمانده
۲۷/۶	۴/۲	۰/۱	۰/۰۱		آلیاژ حاوی ۴٪ باقیمانده

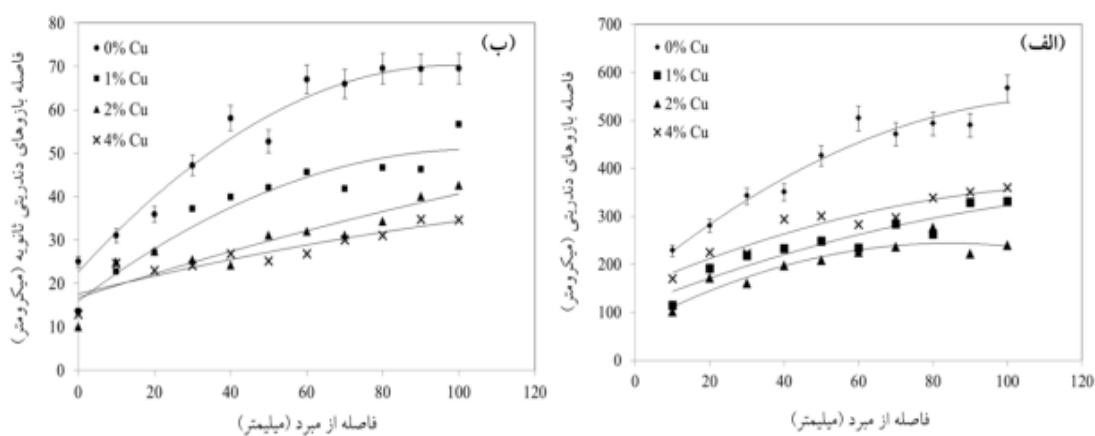
برای مطالعه تأثیر نرخ سرد شدن بر ریزساختار آلیاژهای ریخته شده، نمونه‌ها در فواصل معین از مبرد برش داده شده و پس از آماده سازی سطحی توسط محلول اچ متخلک از ۵ گرم CrO_3 و ۰/۵ گرم Na_2SO_4 در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حکاکی و با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آشکارساز پرتو ایکس بررسی شدند. برای اندازه‌گیری درصد فازها و میانگین اندازه بازوی دندربیتی اولیه و ثانویه از نرم افزار آنالیز تصویر Aquinto استفاده شد. برای اندازه‌گیری بازوی دندربیتی اولیه از شیوه مثبت استفاده شد. در این روش



شکل ۲ (الف) منحنی های سرمایش؛ (ب) متوسط نرخ سرمایش در فواصل مختلف از مبرد



شکل ۳ ریزساختار آلیاژ حاوی ۲ درصد وزنی مس در فواصل مختلف از مبرد: (الف) ۲۰؛ (ب) ۵۰؛ (ج) ۸۰؛ (د) ۱۱۰ میلی‌متری



شکل ۴ میانگین فاصله بازو های دندربیتی: (الف) اولیه؛ (ب) ثانویه در فواصل مختلف از مبرد

آلومینیم- روی [۱۷] (شکل ۶) در حین سرمایش آلیاژ ZA27 اولین فاز تشکیل شده دندریت‌های فاز α غنی از آلومینیم است. آنالیز کمی این فاز (نقطه A در شکل ۵-الف) نشان دهنده حضور تنها دو عنصر آلومینیم و روی است که در صد بالای آلومینیم تصدیق کننده حضور فاز α است (شکل ۷-الف). در ادامه سرمایش فاز α طی یک استحاله پریتکنیکی توسط فاز β غنی از روی احاطه می‌شود. به دلیل عدم وقوع دگرگونی پریتکنیکی بطور کامل، ریزساختار حاصله در این مرحله یک شبکه دندریتی مت Shankl از فاز α به عنوان هسته‌ی دندریت‌ها است که توسط فاز β پریتکنیکی با ساختار سلولی احاطه شده است.

در ادامه سرمایش با وقوع استحاله یوتکنوبید فاز β پریتکنیکی به فازهای α و η تجزیه می‌شود. آنالیز ترکیب شیمیایی منطقه مذکور (نقطه B در شکل ۵-الف) نشان دهنده حضور در صد بالای آلومینیم است، البته میزان آلومینیم نسبت به مرکز دندریت‌ها کاهش یافته است (شکل ۷-ب). در مناطق بین دندریتی نیز محصولات لایه‌ای حاصل از استحاله یوتکنوبیدی به صورت مشخص دیده می‌شود. آنالیز ترکیب شیمیایی منطقه بین دندریتی (نقطه C در شکل ۵-الف) وجود فاز η غنی از روی را تأیید می‌کند (شکل ۷-ج).

بررسی تصاویر میکروسکوپی و آنالیز ترکیب شیمیایی (شکل ۷-د، ۵) حاکی از آن است که افزودن ۱ درصد وزنی مس نیز منجر به تغییرات فازی در آلیاژ نشده و به صورت محلول در فازهای غنی از آلومینیم و روی در می‌آید. اما مقادیر بیش از ۱ درصد وزنی باعث ترسیب فاز CuZn_4 - CuZn_4 در ساختار می‌شود. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد مس در مقادیر کم (حدود ۱ درصد وزنی) بصورت محلول جامد بوده در حالیکه در مقادیر بالا به دلیل عدم امکان انحلال در مذاب طی یک استحاله یوتکنیکی بصورت فاز ۴ در ساختار رسوب می‌کند. به عبارت دیگر در صدھای بالای مس باعث

نکته قابل توجه دیگر در این شکل وجود ساختار دندریتی هم محور در نقاط مختلف نمونه با نرخ‌های سرمایش متفاوت می‌باشد. بطور کلی گرادیان حرارتی (G) و سرعت جبهه انجماد (R) پارامترهای اصلی فرآیند انجماد برای تعیین شکل و اندازه ریزساختار هستند. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد در آلیاژ Zn-27%Al رشد ستونی در نرخ‌های سرمایش بیش از ۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه محتمل است و در مقادیر کمتر رشد به صورت هم محور رخ می‌دهد [۱۳]. نتایج نشان داده شده در شکل (۲-ب) و تصاویر متالوگرافی در شکل (۳) در توافق با این حقیقت است.

برای بررسی کمی تغییرات ریزساختار با نرخ سرمایش، فاصله بازوی دندریتی اولیه و ثانویه در فواصل مختلف از مبرد اندازه‌گیری شده است. در شکل (۴) مقادیر به دست آمده برای فواصل بازوی دندریتی اولیه و ثانویه برای آلیاژهای مختلف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با دور شدن از مبرد و کاهش نرخ سرمایش فاصله بازوی دندریتی افزایش یافته است. نتایج بدست آمده در توافق با کارهای انجام شده توسط محققان دیگر است [۱۴، ۱۵]. به طور کلی نحوه تغییر اندازه بازوی دندریتی ثانویه با نرخ سرمایش بصورت رابطه (۱) تعریف می‌شود.

$$\text{SDAS} = K (R_{AC})^c \quad (1)$$

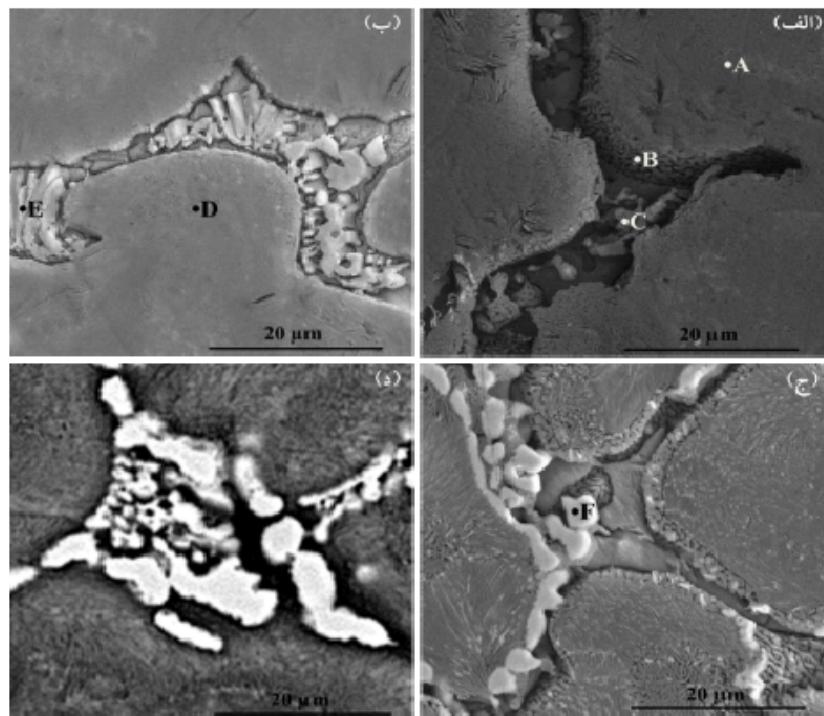
در این رابطه SDAS اندازه بازوی دندریتی ثانویه، R متوسط نرخ سرمایش، K ثابت و مقدار c نیز بسته به نحوه محاسبه سرعت سرمایش بین ۰/۳ تا ۰/۵ متغیر است [۱۶].

تأثیر درصد مس افزوده بر ریزساختار و فازهای تشکیل شده

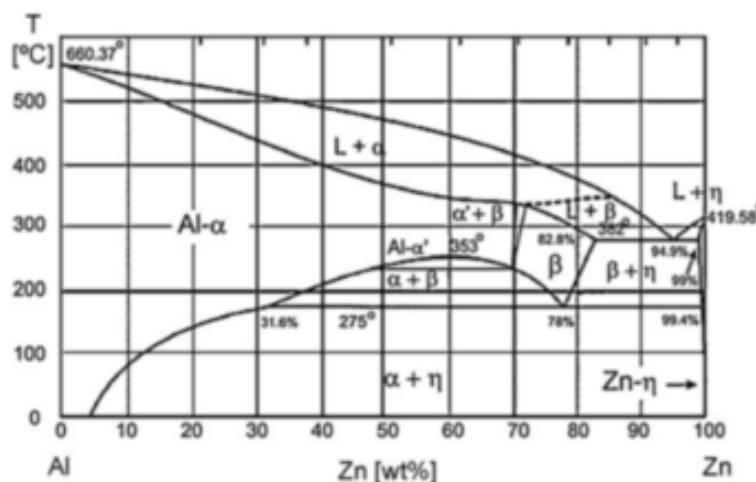
در شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزساختار آلیاژهای مختلف در فاصله ۲۰ میلی‌متری از مبرد نشان داده شده است. مطابق دیاگرام فازی دوتایی

غنى شده از مس طی یک استحاله یوتکتیک موجب تشکیل فاز ۴ در مقیاس بزرگ می شود [۱۹، ۵].

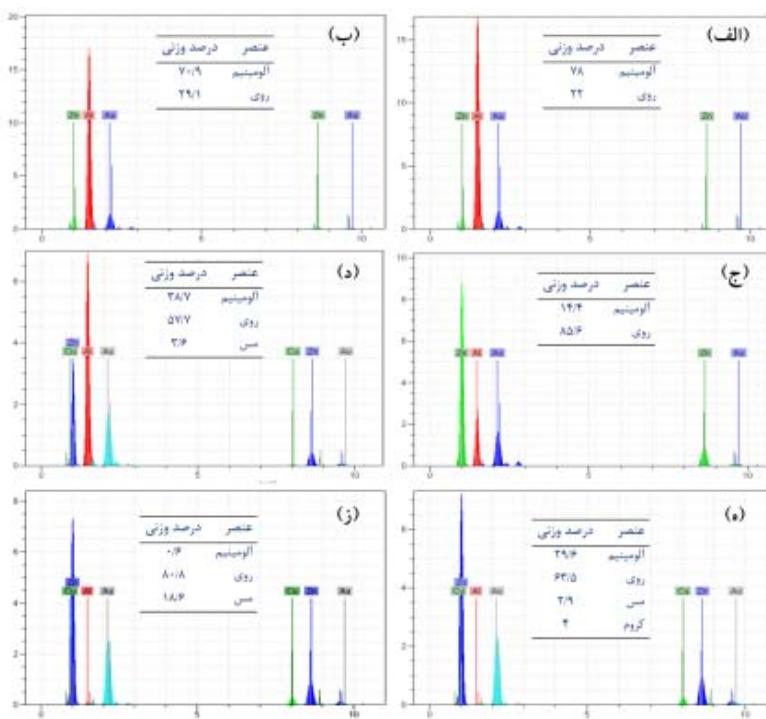
جابجایی ترکیب به ناحیه‌ای در دیاگرام فازی سه تابی روی-آلومینیم-مس [۱۸] (شکل ۸) می شود که مذاب



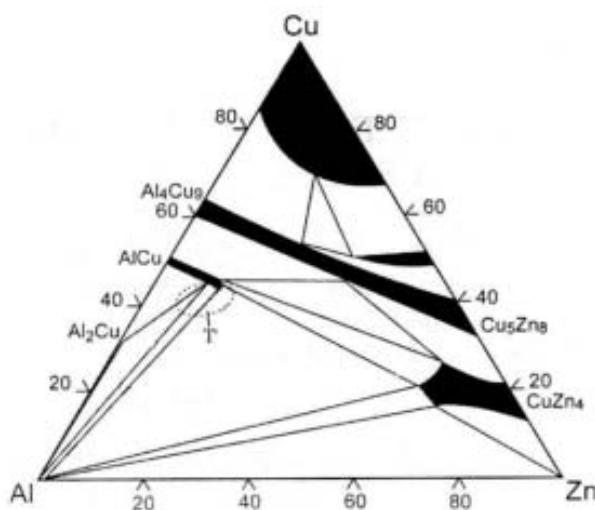
شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزساختار آلیاژهای (الف) بدون مس؛ (ب) ۱ درصد وزنی مس؛ (ج) درصد وزنی مس در فاصله ۲۰ میلی‌متری از مبرد



شکل ۶ دیاگرام فازی دوتابی روی-آلومینیم [۱۷]



شکل ۷ نتایج آنالیز EDS نقاط مشخص شده در شکل ۵: (الف) نقطه A؛ (ب) نقطه B؛ (ج) نقطه C؛ (د) نقطه D؛ (ه) نقطه E؛ (ز) نقطه F



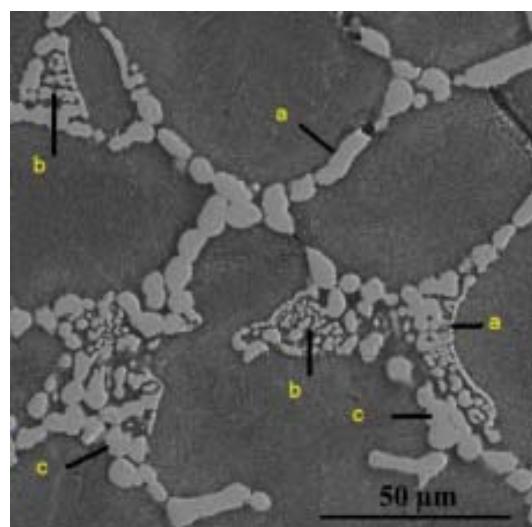
شکل ۸ مقطع همدماهی دیاگرام فازی سه تابی روی-آلومینیم-مس در دمای اتاق [۱۸]

انگشتی مانند می‌شود. با ادامه این روند رسوبات بتدریج کروی شده و از نوار قبلی جدا می‌شوند. در نواحی دور از مبرد که فاصله زمانی انجماد بیشتر است، تغییرات مرغولوژی بطور کامل رخ می‌دهد. در شکل (۹)

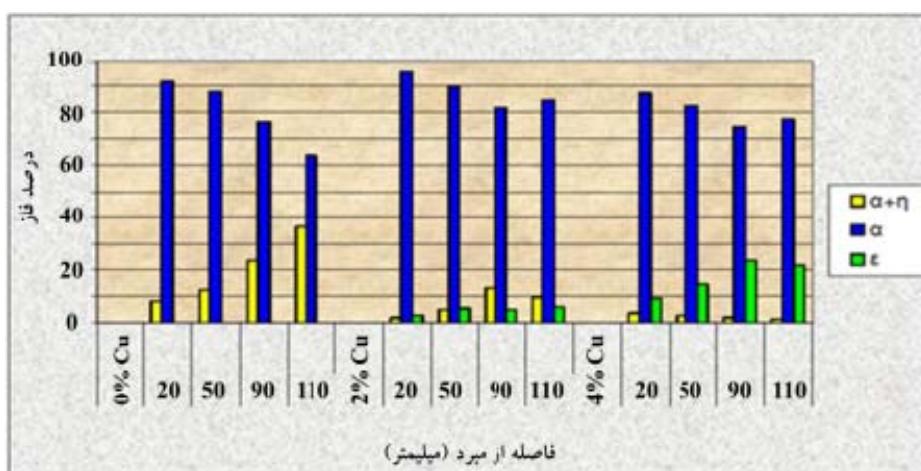
بررسی‌های میکروسکوپی نشان می‌دهد رسوبات E بصورت نوارهای باریک در لبه دندریت‌ها تشکیل می‌شوند. کاهش نرخ سرمایش و افزایش درصد وزنی مس باعث تغییر مرغولوژی رسوبات به صورت کشیده و

۰، ۲ و ۴ درصد وزنی مس در فواصل مختلف از مبرد نشان داده شده است. مشاهده می شود که با دور شدن از مبرد و کاهش نرخ سرمایش با افزایش فضای بین دندانی، فازهای متعلق به این نواحی نیز افزایش یافته است.

تغییرات مرفو لوژی این رسوبات در آلیاژ حاوی ۴ درصد وزنی مس و در فاصله ۱۱۰ میلیمتری از مبرد نشان داده شده است. به منظور مقایسه کمی تأثیر نرخ سرمایش و درصد وزنی مس بر فازهای تشکیل شده در حین انجماد، در شکل (۱۰) درصد فازهای مختلف در آلیاژهای حاوی



شکل ۹ تغییرات مرفو لوژی رسوبات ۴ در آلیاژ حاوی ۴ درصد وزنی مس و در فاصله ۱۱۰ میلیمتری از مبرد: (a) رسوبات نواری؛ (b) رسوبات انگشتی؛ (c) رسوبات کروی



شکل ۱۰ درصد فازهای مختلف در آلیاژهای حاوی ۰، ۲ و ۴ درصد وزنی مس در فواصل مختلف از مبرد

احاطه شده توسط فاز β پریتکنیکی و فازهای یوتکنیکی $\alpha+\eta$ در نواحی بین دندریتی است. در حالیکه افزودن مقادیر بیش از ۱ درصد وزنی مس باعث ترسیب فاز CuZn_4-Cu در نواحی بین دندریتی می‌شود.

۳- مرفلوژی رسوبات ϵ به نرخ سرمایش و درصد وزنی مس افروده شده وابسته است. با کاهش نرخ سرمایش و افزایش درصد وزنی مس مرفلوژی این رسوبات از نواری شکل تا کروی تغییر می‌کند.

نتیجه‌گیری

- ریخته‌گری تبریدی در قالب ماسه‌ای با تغییر نرخ سرمایش در فواصل مختلف از مبرد باعث تغییرات ریزساختاری در طول قطعه می‌شود. بطوریکه با افزایش فاصله از مبرد (کاهش نرخ سرمایش) فاصله‌ی بازوهای دندریتی، درصد فازهای بین دندریتی و میزان خلل و فرج در ساختار افزایش یافته و بر عکس.
- ریزساختار نهایی آلیاژهای فاقد مس و حاوی ۱ درصد وزنی مس شامل فاز α غنی از آلمینیم

مراجع

1. Rosale H.J.D., Hirata V.M.L., Velazquez J.L.M., Munoz M.L.S., "Microstructure characterization of phase transformations in a Zn-22 wt% Al-2 wt% Cu alloy by XRD, SEM, TEM and FIM", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 313, pp. 154-160, (2000).
2. Savaskan T., Aydiner A., "Effects of silicon content on the mechanical and tribological properties of monotectoid-based zinc-aluminium-silicon alloys", *Wear*, Vol. 257, pp. 377-388, (2004).
3. Savaskan T., Alemdag Y., "Effect of nickel additions on the mechanical and sliding wear properties of Al-40Zn-3Cu alloy", *Wear*, Vol. 268, pp. 565-570, (2010).
4. Savaskan T., Aydiner A., "Effects of silicon content on the mechanical and tribological properties of monotectoid-based zinc-aluminium-silicon alloys", *Wear*, Vol. 257, pp. 377-388, (2004).
5. Savaskan T., Turhal M.S., "Relationships between cooling rate, copper content and mechanical properties of monotectoid based Zn-Al-Cu alloys", *Materials Characterization*, Vol. 51, pp. 259-270, (2003).
6. Zhu Y.H., Lee W.B., "Tensile deformation and phase transformation of furnace-cooled Zn-Al based alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 293, pp. 95-101, (2000).
7. Mojaver R., Shahverdi H.R., "The relationship between the wear behavior and microstructure features in end-chill cast Zn-27%Al alloy", *Wear*, Vol. 268, pp. 605-611, (2010).
8. Turhal M.S., Savaskan T., "Relationships between secondary dendrite arm spacing and mechanical properties of Zn-40Al-Cu alloys", *Journal of Materials Science and Engineering A*, Vol. 38, pp. 2639-2646, (2003).
9. Givanildo A., Santos A., Garcia A., "Design of mechanical properties of a Zn27Al alloy based on microstructure dendritic array spacing", *Materials and Design*, Vol. 28, pp. 2425-2430, (2007).
10. Osorio W.R., Garcia A., "Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a

- function of solidification conditions", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 325, pp. 103-111, (2002).
11. Osorio W.R., Garcia A., "Effect of dendritic arm spacing on mechanical properties and corrosion resistance of Al 9 Wt Pct Si and Zn 27 Wt Pct Al alloys", *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol. 37, pp. 2525-2538, (2006).
 12. Gündüz M., Cadirli E., "Directional solidification of aluminum-copper alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 327, pp. 167-185, (2002).
 13. Ares A.E., Schvezov C.E., "Influence of solidification thermal parameters on the columnar-to-equiaxed transition of Al-Zn and Zn-Al alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 38, pp. 1485-1499, (2007).
 14. Jiefang W., Shuqing Y., Jingpei X., Zhongxia L., Jiwen L., Wenyan W., "Effect of cooling rate on the microstructure of ZA48 alloy", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Vol. 25, pp. 811-813, (2010).
 15. Caceres C.H., Davidson C.J., Griffiths J.R., Newton C.L., "Effects of solidification rate and ageing on the microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 325, pp. 344-355, (2002).
 16. Flemings M.C., "Solidification processing", McGraw-Hill, USA, (1974).
 17. ASM Handbook, "Alloy Phase Diagrams", Vol. 3, ASM International, USA, (1992).
 18. Chen H., Xin X., Dong D.Y., Ren Y.P., Hao S.M., "Study on the stability of T' phase in the Al-Zn-Cu ternary system", *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 17, pp. 269-273, (2004).
 19. Savaskan T., Hekimoglu A.P., Purcek G., "Effect of copper content on the mechanical and sliding wear properties of monotectoid-based zinc-aluminium-copper alloys", *Tribology International*, Vol. 37, pp. 45-50, (2004).

تأثیر میزان نورد سرد بر تشکیل آستنیت در فولاد کم کربن تاب کاری شده در ناحیه میان بحرانی*

محمد مزینانی^(۱)میمنت سادات محسن زاده^(۱)

چکیده

به دلیل اینکه تاب کاری میان بحرانی یکی از مراحل عملده تولید فولاد دوفازی به شمار می رود، مطالعه تشکیل آستنیت در این فولادها از اهمیت زیادی برخوردار است. در این تحقیق، تأثیر میزان نورد سرد اوایله و دمای تاب کاری بر تشکیل آستنیت در فولاد ساده کم کربن مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ورقهای فولادی به میزان های متفاوتی نورد سرد شدند و در دماهای مختلف تحت عملیات تاب کاری میان بحرانی قرار گرفتند و سپس، در محلول آب نمک و پخت سریع سرد شدند. برای بررسی روند گسترش ریزساختار و نیز، تعیین تأثیر عوامل مختلف بر جوانهزنی و رشد آستنیت (مارتنزیت در دمای اتاق)، نمونه ها در طول عملیات تاب کاری در بازه های زمانی مشخصی سریع سرد شدند و برای بررسی های ریزساختاری، مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج به دست آمده نشان دادند که انجام نورد سرد و فرایند های دیگری که افزون بر تشکیل آستنیت، حین مراحل مختلف هنگام گرمایش نمونه تا دمای استحاله، اتفاق می افتد، می توانند به میزان زیادی ریزساختار اوایله و در نتیجه، نحوه جوانهزنی و رشد آستنیت را تحت تأثیر قرار دهند. در ریزساختار فولادهای نورد شده و نورد شده به میزان ۵۰ درصد، آستنیت (مارتنزیت در دمای اتاق) در محل توده های پر لیت تشکیل شد، اما در ریزساختار فولاد نورد شده به میزان ۷۰ درصد، کروی شدن لایه های سمتیت باعث شد تا آستنیت از ریزساختاری شامل ذرات سمتیت در زمینه فریتی تشکیل شود. در این حالت، جوانهزنی و رشد آستنیت به طور عملده در مزدane های فریت زمینه صورت گرفت. افزون بر این، مشخص شد که دمای تاب کاری میان بحرانی تأثیر قابل ملاحظه ای بر سیستمیک تشکیل آستنیت دارد. سیستمیک تشکیل آستنیت با استفاده از روش JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogrov) مدل سازی شد. بر اساس نتایج مدل سازی مشخص شد که تغییر ریزساختار فولاد بوسیله ای انجام نورد سرد تأثیر قابل ملاحظه ای بر سرعت تشکیل آستنیت در طول تاب کاری میان بحرانی دارد.

واژه های کلیدی فولاد دوفازی، تشکیل آستنیت، نورد سرد، تاب کاری میان بحرانی، گسترش ریزساختار.

Influence of Cold Rolling on Austenite Formation in Plain Low-Carbon Steel Annealed in Intercritical Region

M.S. Mohsenzadeh

M. Mazinani

Abstract

Since intercritical annealing is the main processing stage for the production of dual-phase steels (DPS), studies on the formation of austenite are of great importance. In this research, the effects of the cold rolling and intercritical annealing temperature on the formation of austenite in plain low carbon steel have been investigated. For this purpose, the steel sheets were cold rolled for different amounts of reductions and annealed at different intercritical temperatures followed by quenching into an ice brine solution. In order to investigate the microstructural evolution as well as the effect of controlling parameters on the nucleation and growth processes of austenite (martensite at room temperature) formation, the samples were quenched at various time intervals during intercritical annealing and their microstructures were analyzed using optical and scanning electron microscopes. The results showed that cold rolling and other processes occurring during the formation of austenite significantly influences the initial microstructure and the nucleation and growth of austenite phase. In un-deformed and 50% cold rolled specimens, austenite formed from the pre-existing pearlite colonies. However, in the 70 cold rolled specimens, cementite spheroidization within the deformed pearlite colonies caused austenite to be formed from a microstructure consisting of cementite particles embedded in a matrix of ferrite. In this situation, nucleation and growth of austenite phase took place mainly on the grain boundaries of ferrite matrix. Furthermore, it was found that the temperature of intercritical annealing treatment has a strong effect on the kinetics of austenite formation.

Key words Dual-Phase Steel, Austenite Formation, Cold Rolling, Intercritical Annealing, Microstructure Evolution.

*نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۵/۱۸ نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۸/۱۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجو دکتر، گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: Mazinani@ferdowsi.um.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v28i2.38157

داده شده است که جوانه‌زنی فاز آستینیت در مرز دانه فریت، بدون وجود ذرات کاربید نیز می‌تواند صورت گیرد [۱۱]. در این حالت، کربن مورد نیاز برای رشد آستینیت به وسیله دانه‌های آستینیت شکل گرفته در توده‌های پرلیت تأمین می‌شود [۱۲]. اسپک و همکاران [۱]، با بررسی ساختارهای فریت-پرلیتی در فولادهای با 0.06% درصد وزنی کربن و $1/5$ درصد وزنی منگنز، سه مرحله عمدۀ را در تشكیل فاز آستینیت مشاهده کرده‌اند:

۱. رشد سریع آستینیت در پرلیت تا انحلال کامل پرلیت.
۲. رشد آهسته آستینیت در فریت که به‌طور عمدۀ به وسیله نفوذ کربن در آستینیت کنترل می‌شود.
۳. تعادل نهایی که به‌وسیله نفوذ منگنز در آستینیت کنترل می‌شود.

وضعیت برای فولادهای فریت-پرلیتی نورد سرد شده متفاوت است. بدليل انجام کار سرد، تبلور مجدد فریت و کروی شدن سمتیت لایه‌ای در پرلیت تغییر شکل یافته، فرایندهایی هستند که افزون بر تشكیل آستینیت اتفاق می‌افتد. میزان همپوشانی وقوع این فرایندها، به‌وسیله نرخ گرمایش تا دمای تاب‌کاری و ترکیب فولاد تعیین می‌شود [۳، ۴].

تاکنون مطالعات محدودی در زمینه تأثیر میزان نورد سرد اولیه بر تشكیل آستینیت در طول عملیات تاب‌کاری میان‌بحرانی انجام شده است [۱۳، ۱۴]. یانگ و همکاران [۳]، اثر نورد سرد را بر سیتیک تشكیل آستینیت و مُرفولوژی آن بررسی کرده‌اند. بر اساس نتایج این تحقیقات، مشخص شده است که تبلور مجدد فریت تغییر شکل یافته و کروی شدن سمتیت لایه‌ای که قبل از تشكیل آستینیت رخ می‌دهند، توزیع دانه‌های آستینیت را تغییر می‌دهند. آستینیت ابتدا در ذرات سمتیت کروی شده موجود در مرز دانه‌ی فریت تبلور مجدد نیافته شکل می‌گیرد و پس از آن، بر روی ذرات سمتیت موجود درون زمینه فریت تبلور مجدد یافته تشكیل می‌شود. افزون بر این، گزارش شده است که تغییر شکل سرد منجر به تسريع استحاله فریت به آستینیت می‌شود [۱۴]. نظر به این که تغییر ریزساختار اولیه فولاد به

مقدمه

لزوم کاهش وزن خودرو و در نتیجه آن، کاهش مصرف سوخت منجر به استفاده گسترده از فولادهای دوفازی (DPS) در صنایع خودروسازی شده است. شکل پذیری بهتر و نسبت بالاتر استحکام کششی به تسليم فولادهای دوفازی در مقایسه با فولادهای کم آلیاژ استحکام بالا (HSLA)، امکان تولید قطعات فولادی با شکل‌های پیچیده‌تر با استفاده از ورق‌های نازک‌تر را فراهم کرده است. فولادهای دوفازی با ریزساختاری شامل زمینه نرم فریتی و 10 تا 30 درصد حجمی فاز سخت مارتزیت، خواص مشخصه‌ای نظیر نسبت بالای استحکام کششی به تسليم، نرخ بالای کارسختی و انعطاف‌پذیری مناسب را دارا هستند.

فولادهای دوفازی به روش صنعتی معمولاً به دو شیوه تولید می‌شوند: ۱) تاب‌کاری میان‌بحرانی (دما ثابت) فولاد نورد سرد شده که معمولاً با فرایند گالوانیزه کردن همراه است، ۲) سرد کردن سریع فولاد در ادامه فرایند نورد داغ. نظر به این که تاب‌کاری میان‌بحرانی یکی از مراحل عمدۀ تولید فولاد دوفازی به‌شمار می‌رود، با گسترش این نوع فولادها، مطالعه تشكیل فاز آستینیت در این عملیات حرارتی بیش از گذشته مورد توجه قرار گرفته است. در حقیقت، وضعیت آستینیت تشكیل شده در دمای میان‌بحرانی، نقش تعیین کننده‌ای در گسترش ریزساختار نهایی فولاد دوفازی و در نتیجه، خواص مکانیکی آن خواهد داشت، چرا که فاز مارتزیت تشكیل شده تقریباً دارای ترکیب و مورفولوژی فاز آستینیت می‌باشد. تاکنون تشكیل آستینیت از ریزساختارهای مختلفی شامل فریت-پرلیت در حالت نورد سرد و داغ شده [۶-۱]، فریت-کاربید کروی [۲، ۷، ۸]، و فریت-مارتزیت [۹، ۱۰]، مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر متغیرهای فرایند تاب‌کاری میان‌بحرانی نیز بر تشكیل فاز آستینیت مطالعه شده است. در ساختار فریت-پرلیتی، جوانه‌زنی آستینیت درون توده‌های پرلیت، فصل مشترک توده‌های پرلیت با دانه‌های فریت و نیز، ذرات سمتیت موجود در مرز دانه فریت انجام می‌شود. افزون بر این، نشان

تا ۱۰ دقیقه، تاب کاری میان بحرانی شدند. نمونه ها در مرحله بعد، در محلول آب نمک و یخ سریع سرد شدند. برای بررسی روند گسترش ریز ساختار در هر دما و میزان نورد سرد اولیه مشخص و نیز، تعیین تأثیر عوامل مختلف بر جوانه زنی و رشد فاز آستنیت (مارتنزیت در دمای اتفاق)، بررسی های ریز ساختاری بر روی نمونه های تاب کاری شده با میکروسکپ های نوری و الکترونی رو بیشی انجام گرفت. ریز ساختار نمونه ها در جهت نورد بررسی شد. طرح وارهای از مقطع مورد مطالعه از نمونه ها، در شکل (۱) نمایش داده شده است. برای انجام بررسی های ریز ساختاری با میکروسکپ نوری، نمونه ها ابتدا مانت شدند و پس از انجام مراحل سنباده زنی و پولیش کاری، به وسیله محلولی شامل ۱۰ گرم نمک متабای سولفات سدیم در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و محلول نایتال ۲ درصد ۲ میلی لیتر اسید نیتریک در ۱۰۰ میلی لیتر الکل، حکاکی شدند. مطابق با اطلاعات موجود در مراجع (به عنوان مثال به مرجع [۱۵] مراجعه شود)، جزایر مارتنزیت درون زمینه فربیتی با استفاده از محلول آبی متتابای سولفات سدیم کاملاً قابل مشاهده اند، بدون این که مرزهای فربیت تحت تأثیر قرار گیرند. محلول نایتال علاوه بر آشکار کردن جزایر مارتنزیتی، مرز دانه های فربیت را نیز مشخص می کند. افزون بر این، نمونه ها قبل از بررسی های ریز ساختاری به وسیله میکروسکپ الکترونی رو بیشی، با محلول نایتال ۲ درصد حکاکی شدند، متالوگرافی کمی، با استفاده از نرم افزار کلیمکس برای حداقل ۱۰ تصویر از هر ریز ساختار انجام شد.

وسیله انجام نورد سرد و فرایندهای دیگری که افزون بر تشکیل آستنیت، در طول گرمایش حین تاب کاری میان بحرانی اتفاق می افتد، می تواند به میزان زیادی بر سیستیک تشکیل آستنیت و نحوه جوانه زنی و رشد آن و در نتیجه، ریز ساختار نهایی و خواص مکانیکی فولاد دوفازی اثرگذار باشد، مطالعه تأثیر میزان نورد سرد بر تشکیل فاز آستنیت در طول عملیات تاب کاری میان بحرانی و ریز ساختار نهایی فولاد ضروری به نظر می رسد.

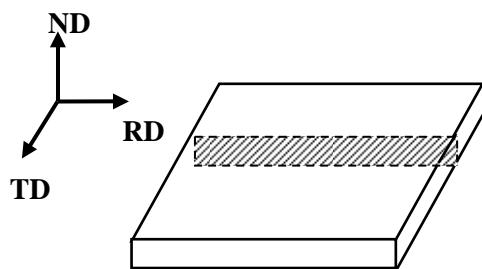
در این تحقیق، تأثیر میزان نورد سرد اولیه و دمای تاب کاری میان بحرانی بر روند گسترش ریز ساختار در طول تاب کاری میان بحرانی و ریز ساختار نهایی فولاد مطالعه شده است.

مواد و روش های آزمایش

در این مطالعه، فولاد کم کربن St52، که ترکیب شیمیایی آن در جدول (۱) آورده شده است، به صورت ورقی با ضخامت ۴/۶ میلی متر به کار رفت. این ورق فولادی، ابتدا در دمای ۹۲۵ درجه سانتیگراد به مدت زمان ۳۰ دقیقه نرماله شد. اندازه دانه فربیت در فولاد St52 تقریباً ۱۰/۳ میکرومتر بود. کسرهای حجمی فربیت و پرلیت در فولاد به ترتیب ۷۴ و ۲۶ درصد اندازه گیری شد. به منظور سهولت در انجام نورد سرد، نمونه هایی به ابعاد ۱۰۰×۲۰ میلی متر از ورق فولادی بریده شدند و سپس، به وسیله دستگاه نورد با غلطک هایی به قطر ۱۸ سانتی متر و سرعت ۴۰ دور در دقیقه، به میزان ۵۰، و ۷۰ درصد نورد شدند. قطعاتی به ابعاد ۲۰×۲۰ میلی متر از هر نمونه بریده شدند و در دماهای ۷۴۰ و ۷۸۰ درجه سانتیگراد به مدت زمان های مختلف در محدوده ۳۰ ثانیه

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد St52 بر حسب درصد وزنی

عنصر	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
wt%	باقيمانه	۰/۱۶۵	۰/۴۱	۱/۱۵	۰/۰۱۸	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۰/۰۶۶
عنصر	Mo	Al	Cu	Co	Ti	Nb	V	W
wt%	۰/۰۰۸	۰/۰۴۲	۰/۰۶۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۲۸



شکل ۱ طرح وارهای از مقطع مورد بررسی از نمونه فولادی نورد سرد شده (مقطع هاشور زده شده)

گذشت ۶۰ ثانیه، دانه‌های فریت تبلور مجدد یافته در ریزساختار قابل مشاهده‌اند (شکل ۴). در این مرحله، ۷۰ درصد از دانه‌ها تبلور مجدد یافته‌اند. با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی از این فولاد، ملاحظه می‌شود که مُرفولوژی توده‌های پرلیت دچار تغییر شده است. بر اساس نتایج مطالعات قبلی، [۶، ۱۶]، احتمال می‌رود که در زمان ۶۰ ثانیه، لایه‌های سمنتیت درون توده‌های پرلیت شروع به کروی شدن کرده باشند. رادیوزرکنی و همکاران [۱۶]، یک فولاد نورد سرد شده را تحت گرمایش پیوسته تا دمای ۸۴۰ درجه سانتیگراد قرار داده‌اند. نتایج بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌های کوئنچ شده از دماهای مختلف در این تحقیق، نشان داده است که قبل از تشکیل آستینیت، مُرفولوژی پرلیت تغییر می‌کند. افزون بر این، کروی شدن لایه‌های سمنتیت در طول گرمایش پیوسته فولاد نورد سرد شده با نرخ گرمایش ۱ درجه بر ثانیه نیز گزارش شده است [۶]. دلیل وقوع این پدیده، اصلاح مُرفولوژی لایه‌های سمنتیت به‌وسیله انجام نورد سرد بیان شده است. سیستیک کروی شدن لایه‌های سمنتیت به‌طور عمده به‌وسیله نفوذ اتم‌های کربن کنترل می‌شود. کروی شدن لایه‌های سمنتیت در توده‌های پرلیت می‌تواند در چند مرحله قطعه قطعه شدن کاریبید، گرد شدن لبه‌های تیز قطعات و سپس، رشد آن‌ها رخ داده باشد. این مراحل می‌توانند به صورت همزمان پیش بروند. قطعه قطعه شدن و خمیدگی لایه‌های سمنتیت و نیز، حضور عیوب‌های بلوری مانند جاهای خالی و نابجایی‌ها درون

نتایج و بحث

بررسی روند گسترش ریزساختار در طول تاب کاری میان‌بحرانی

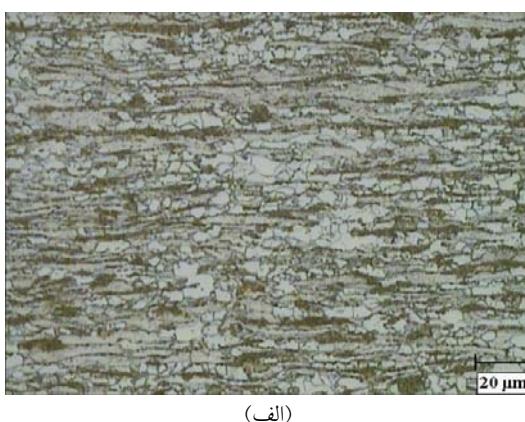
نتایج بررسی‌های ریزساختاری در مورد نمونه‌های فولاد St52 که به میزان ۷۰ درصد نورد شده و در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد تاب کاری شده‌اند، در این بخش شرح داده می‌شود. بهمنظور بررسی روند گسترش ریزساختار و تشکیل فاز آستینیت (مارتنزیت در دمای اتاق)، نمونه‌ها در طول عملیات تاب کاری در بازه‌های زمانی مشخصی سریع سرد شدند و برای انجام بررسی‌های ریزساختاری استفاده شدند.

شکل (۲-الف و ب)، به ترتیب ریزساختارهای اولیه و نورد شده فولاد را نشان می‌دهد. در این ریزساختارها، فریت و پرلیت با دو رنگ متفاوت از یکدیگر قابل تمایزند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، زمینه‌ی ریزساختار فاز فریت می‌باشد که به صورت فاز روشن‌تر قابل تشخیص است. جزایر مشاهده شده در این تصویر با سطوح تیره‌تر، پرلیت می‌باشند. تغییر شکل قابل ملاحظه و توأم‌ان فریت و پرلیت و جهت‌گیری آن‌ها در راستای نورد، به‌وضوح در تصویر (۲-ب) قابل مشاهده است. ریزساختار فولاد پس از گذشت ۳۰ ثانیه نگهداری در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد، در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به آنچه در این تصویر دیده می‌شود، تغییر قابل ملاحظه‌ای در ریزساختار ایجاد نشده است و تبلور مجدد فریت نیز شروع و یا تکمیل نشده است. پس از

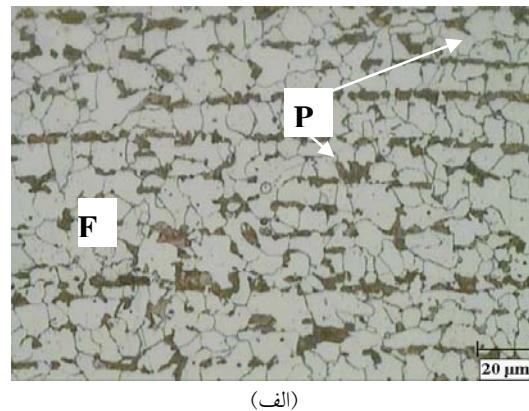


شکل ۳ تصویر میکروسکپ نوری از ریزساختار نمونه ۷۰ درصد نورد شده و تاب کاری شده در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ ثانیه (عدم وقوع تبلور مجدد)

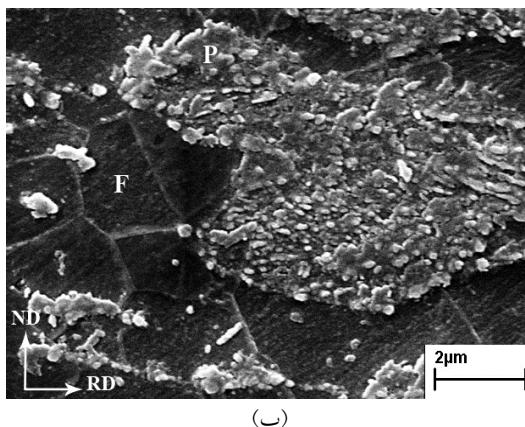
دانه های فریت (تغییر شکل یافته حین نورد سرد) و فصل مشترک فریت- سمتیت به عنوان مسیرهای نفوذ سریع، فرایند کروی شدن را تسريع می کند. بنابراین، احتمال مشاهده این فرایند در نمونه های نورد سرد شده زیاد است. در نرخ های گرمایش پایین (مانند ۱ درجه بر ثانیه)، زمان کافی برای کروی شدن لایه های سمتیت به صورت تقریباً کامل قبل از تشکیل آستنیت، وجود دارد. ذرات سمتیت حتی می توانند در طول گرمایش درشت شوند، اما در نرخ های گرمایش بالا، لایه های سمتیت به صورت قطعه قطعه شده باقی می مانند [۶].



(الف)

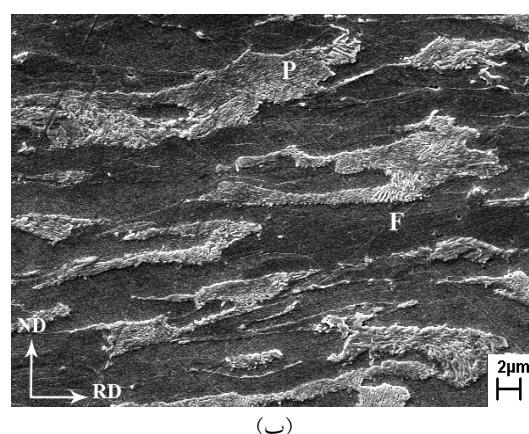


(الف)



(ب)

شکل ۴ ریزساختار نمونه ۷۰ درصد نورد شده و تاب کاری شده در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ دقیقه (وقوع تبلور مجدد)، (الف) تصویر میکروسکپ نوری، (ب) تصویر میکروسکپ الکترونی رویشی

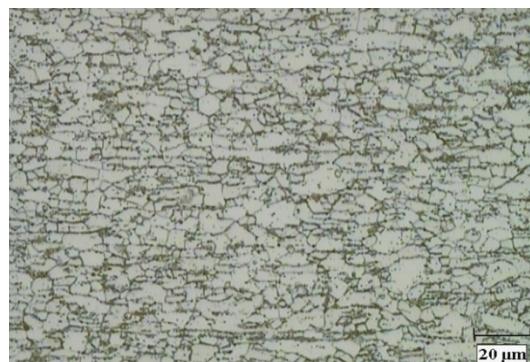


(ب)

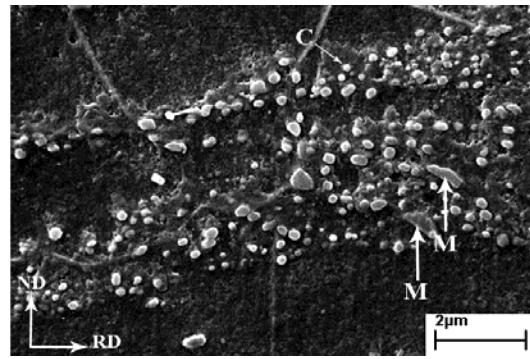
شکل ۲ تصویر میکروسکپ نوری از ریزساختار فولاد نرماله شده (الف) و تصویر میکروسکپ الکترونی رویشی از فولاد نورد سرد شده به میزان ۷۰ درصد (ب)، شامل فاز فریت زمینه و توده های پرلیت. (P: پرلیت، F: فریت)

ریزساختار فولاد در این شرایط دارای اندازه دوگانه فاز/فازهای استحکام بخش است. در تصویرهای شکل ۶-ب) ملاحظه می شود که جزایر آستینیت (مارتنزیت در دمای اتاق)، به طور عمده در مرز دانه های فریت تشکیل شده‌اند. براساس تصاویر میکروسکوپی نمونه در زمان ۲ دقیقه، می توان گفت که جوانه‌زنی و رشد آستینیت از ریزساختار فریت-سمتیت کروی اتفاق افتاده است. مشاهدات تجربی مشخص کرده‌اند که در این حالت، آستینیت در فصل مشترک فریت و ذرات سمتیت واقع در مرز دانه‌های فریت جوانه‌زنی می‌کند و سپس به گونه‌ای رشد می‌کند که نزدیک‌ترین ذرات آستینیت که در آن‌ها جوانه زنی آستینیت اتفاق نیافتد را در بر می‌گیرد [۲]. در ادامه، انحلال فاز سمتیت درون زمینه فریت، به‌ازای رشد جزایر آستینیت در راستای مرز دانه صورت خواهد گرفت. بر اساس تحقیقات انجام شده، انحلال کامل ذرات سمتیت در ریزساختار، پس از تشکیل آستینیت اتفاق می‌افتد [۸]. بررسی ریزساختاری یک فولاد نورد سرد شده در طول گرمایش پیوسته با نرخ ۱ درجه بر ثانیه، مشخص کرده است که ذرات سمتیت کروی حتی در زمان تکمیل استحالة پریلت به آستینیت در ریزساختار وجود دارند و حضور ذرات سمتیت درون جزایر مارتنزیت (آستینیت در دمای بالا) نیز گزارش شده است. انحلال کامل ذرات سمتیت، در مرحله تبدیل فریت به آستینیت اتفاق می‌افتد و در این مرحله، هیچ ذره‌ای درون فریت یا آستینیت قابل مشاهده نمی‌باشد [۳]. بنابراین، می‌توان گفت که در تحقیق حاضر، وجود ذرات سمتیت در ریزساختار باعث شده است که توزیع دوگانه‌ای در اندازه‌های فازهای استحکام بخش ایجاد شود. افزون بر این، حضور برعی از این ذرات درون جزایر مارتنزیت قابل مشاهده است (شکل ۶-الف و ب). با ادامه عملیات تاب کاری، این ذرات به تدریج حل می‌شوند. بنابراین، با گذشت زمان بیشتر (۸ دقیقه)، چنان‌که در شکل ۷) مشاهده می‌شود، درصد ذرات ریز کاوش یافته و ریزساختاری که تنها شامل جزایر درشت فاز مارتنزیت (آستینیت در دمای میان‌حرانی) می‌باشد،

تصویر ریزساختار فولاد در زمان ۲ دقیقه، افزون بر تکمیل تقریبی فرایند تبلور مجدد دانه‌های فریت، ریزساختاری شامل ذرات ریز را نشان می‌دهد (شکل ۵). اندازه ذرات سمتیت در حدود ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر می‌باشد. به نظر می‌رسد که گروهی از ذرات ریز، سمتیت و تعدادی از آن‌ها مارتنزیت باشند. ذرات احتمالی فاز مارتنزیت به وسیله فلش در شکل ۵-ب) مشخص شده‌اند.



(الف)



(ب)

شکل ۵ ریزساختار نمونه ۷۰ درصد نورد شده و تاب کاری شده در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ دقیقه (تقریباً به طور کامل تبلور مجدد شده)، (الف) تصویر میکروسکوپ نوری، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی. فلش‌ها جزایر احتمالی فاز مارتنزیت را نشان می‌دهند. (C: فاز سمتیت، M: فاز مارتنزیت)

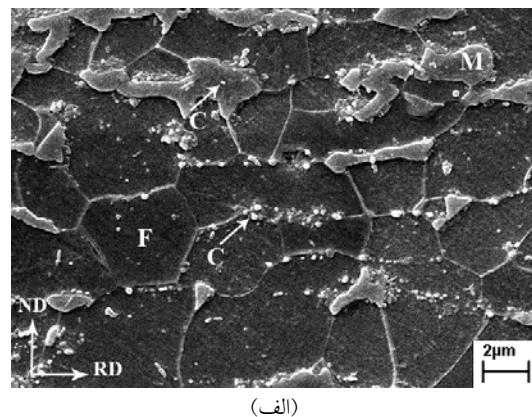
با افزایش زمان تاب کاری تا $\frac{3}{5}$ دقیقه، جزایر آستینیت (مارتنزیت در دمای اتاق) در ریزساختار تشکیل شده‌اند. در حقیقت، در این زمان ریزساختار شامل ذرات ریز و جزایر درشت می‌باشد (شکل ۶).

تأثیر میزان نورد سرد و دمای تاب کاری بر ریزساختار به منظور بررسی تأثیر میزان نورد سرد و دمای تاب کاری میان بحرانی بر ریزساختار فولاد، دو گروه نمونه شامل نمونه نورد سرد شده به میزان ۵۰ و ۷۰ درصد در دماهای ۷۴۰ و ۷۸۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات تاب کاری میان بحرانی قرار گرفتند.

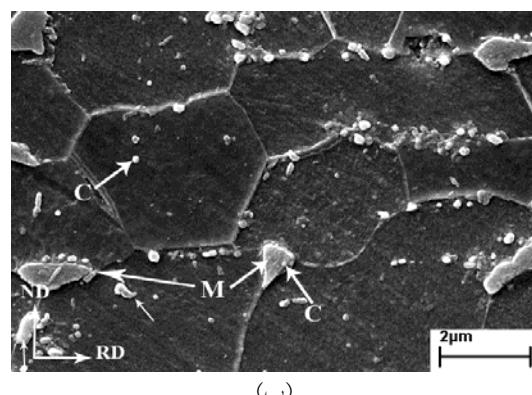
شکل (۸-الف)، ریزساختار نمونه ۵۰ درصد نورد سرد شده را پس از ۲/۵ دقیقه تاب کاری در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. این ریزساختار شامل فریت و پرلیت است. چنان که مشاهده می شود، دانه های فریت به طور کامل تبلور مجدد یافته اند و توده های پرلیت بدون تغییر در ریزساختار باقی مانده اند. کروی شدن جزئی لایه های سمنتیت در توده های پرلیت تا حدی قابل مشاهده است. در مدت زمان های ۳/۵ دقیقه و بیش از آن، ریزساختار حاصل از تاب کاری میان بحرانی، فولاد دوفازی شامل زمینه فریت و جزایر مارتزیت است (شکل ۸-ب). با توجه به این که قبل از تشکیل آستانت (مارتنزیت در دمای اتفاق) توده های پرلیت بدون تغییر باقی می مانند، می توان نتیجه گرفت که جزایر مارتزیت در نمونه ۵۰ درصد نورد سرد شده در محل توده های پرلیت تشکیل شده اند و شکل و توزیع آنها به طور نسبی مشابه با توزیع و شکل پرلیت کار سرد شده است. در محدوده دمایی تاب کاری میان بحرانی، آستانت در محل توده های پرلیت و در فصل مشترک سمنتیت- فریت جوانه زنی می کند و با تجزیه های پرلیت، رشد می کند. به همین دلیل، شکل و توزیع جزایر مارتزیت به طور نسبی مشابه با توزیع و شکل توده های پرلیت است. با افزایش مدت زمان تاب کاری میان بحرانی، مقدار فاز مارتزیت تشکیل شده به کندی افزایش می یابد و این می تواند به دلیل وقوع استحالة فریت به آستانت باشد.

نتایج حاصل از بررسی های ریزساختاری نمونه های کار سرد شده به میزان ۷۰ درصد نشان می دهد که در طول تاب کاری میان بحرانی، کروی شدن لایه های سمنتیت در توده های پرلیت هم زمان با تبلور مجدد

تشکیل شده است.

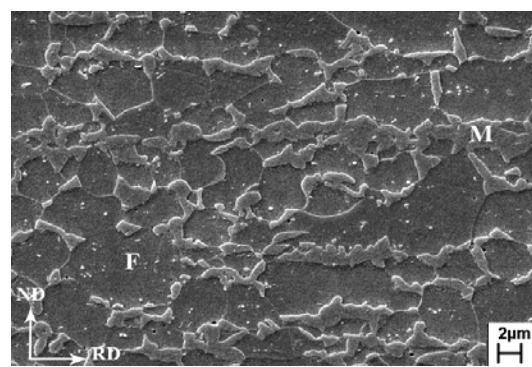


(الف)

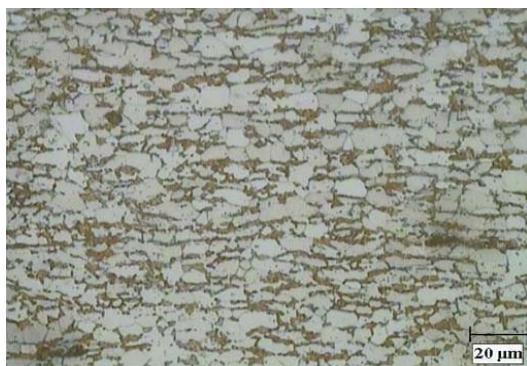


(ب)

شکل ۶ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه فولادی ۷۰ درصد نورد شده و تاب کاری شده در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳/۵ دقیقه، در دو بزرگنمایی مختلف (M: فاز مارتزیت)



شکل ۷ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه فولادی ۷۰ درصد نورد شده و تاب کاری شده در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ دقیقه



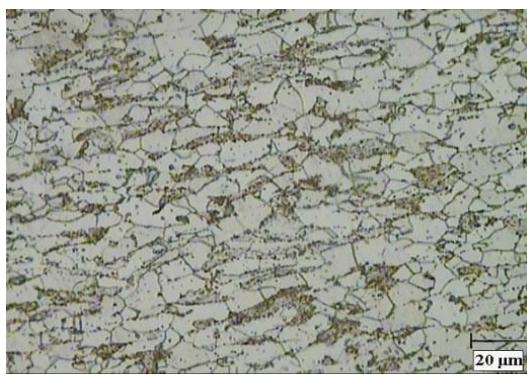
شکل ۹ تصویرهای میکروسکپ نوری از ریزساختار نمونه‌های فولادی ۷۰ درصد کار سرد شده برای مدت زمان ۵ دقیقه در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد

با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش درصد نورد سرد باعث تغییر عمداتی در ریزساختاری که آستینیت از آن تشکیل می‌شود، شده است و نحوه جوانهزنی و رشد آستینیت را نیز به میزان زیادی تغییر داده است. در ریزساختار فولاد نورد شده به میزان ۵۰ درصد، آستینیت (مارتنزیت در دمای اتاق) در محل توده‌های پلیت جوانهزنی و رشد کرده است، اما در ریزساختار فولاد نورد شده به میزان ۷۰ درصد، کروی شدن لایه‌های سمتیت باعث شده است تا آستینیت از ریزساختاری شامل ذرات سمتیت در زمینه‌ای از فریت تشکیل شود. در این حالت، جوانهزنی و رشد آستینیت به طور عمدات در مرز دانه‌های فریت زمینه صورت گرفته است.

مدل (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogrov)

JMAK برای مدل‌سازی سیستمیک تشکیل آستینیت حین تاب کاری تک‌دما به کار گرفته شد. به این مظور، داده‌های تجربی گزارش شده از تشکیل آستینیت در فولاد CK10 نورد نشده و نورد سرد شده به میزان ۵۰ و ۷۵ درصد به کار گرفته شد [۱۷]. لازم به ذکر است که روند گسترش ریزساختار در نمونه‌های نورد سرد شده کاملاً مشابه فولاد تحقیق حاضر است. بر اساس این مدل، کسر حجمی فاز آستینیت تشکیل شده حین نگه داری تک‌دما با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

فریت صورت گرفته است. در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد فرایند کروی شدن سمتیت در حدود ۲ دقیقه تکمیل شده است (شکل ۵). پس از ۳/۵ دقیقه و بیش از آن تابکاری در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد، مشاهده می‌شود که جزایر مارتنتزیت (آستینیت در دمای بالا) نیز در ریزساختار تشکیل شده‌اند (شکل ۹). این جزایر به طور عمده در مرز دانه‌های فاز استحکام‌بخش (ذرات ریزساختاری با اندازه دوگانه فاز استحکام‌بخش (ذرات و جزایر) در نظر گرفت. با افزایش بیشتر زمان تابکاری، مقدار فاز مارتنتزیت افزایش و میزان پیوستگی جزایر مارتنتزیت افزایش یافته است، به گونه‌ای که کسر بیشتری از مرزدانه‌های فریت توسط فاز مارتنتزیت اشغال شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۸ تصویرهای میکروسکپ نوری از ریزساختار نمونه‌های فولادی ۵۰ درصد کار سرد شده برای مدت زمان‌های مختلف تابکاری، (الف) ۲/۵ دقیقه، (ب) ۴ دقیقه، در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد

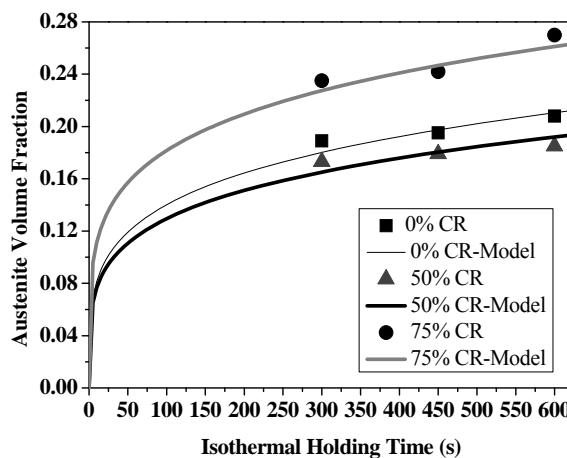
برای نمونه ۷۵ درصد نورد شده کمترین میزان و برای نمونه ۵۰ درصد نورد شده بیشترین میزان را دارد. برای تحلیل روند مشاهده شده در سیستمی تشکیل آستنیت، باید توجه داشت که این فرایند یک استحاله نفوذی شامل جوانهزنی و رشد است. با توجه به انحلال بیشتر کربن در فاز آستنیت نسبت به فریت در دمای خاص، جوانهزنی آستنیت در نواحی غنی از کربن اتفاق می‌افتد. هم‌چنین، فاز آستنیت به طور ترجیحی در عیب‌های غیرتعادلی پرانرژی جوانهزنی می‌کند، زیرا سد فعال‌سازی برای جوانهزنی در این نواحی کمتر است. نمونه‌ی ۷۵ درصد نورد سرد شده، در دمای تابکاری میان بحرانی پس از گذشت ۶۰ ثانیه، شامل توزیعی از ذرات سمنتیت در زمینه‌ی فریتی است و شرایط ذکر شده برای جوانهزنی آستنیت، برای ذرات سمنتیت واقع در مرز دانه‌های فریت فراهم است. بنابراین، جوانهزنی آستنیت در این مناطق صورت می‌گیرد. در نمونه‌های نورد نشده و ۵۰ درصد نورد سرد شده که شامل توزیعی از توده‌های پرلیت در زمینه‌ی فریت تبلور مجدد یافته هستند، فصل مشترک فریت-سمنتیت در توده‌های پرلیت، مکان‌های ترجیحی جوانهزنی آستنیت خواهند بود. افزون بر این، جوانهزنی آستنیت در مرز دانه‌های فریت نیز صورت می‌گیرد و در رقابت با آستنیت تشکیل شده در محل توده‌های پرلیت رشد می‌کند [۴]. در این حالت، کربن باید از نواحی آستنیت جوانه زده و در حال رشد درون پرلیت (حاوی منبع اصلی کربن از فاز سمنتیت درون آن) مسافت‌های نسبتاً زیادی را نفوذ کند تا رشد آستنیت جوانه زده در مرز دانه‌های فریت را فراهم کند. این در حالی است که در نمونه‌ی ۷۵ درصد نورد سرد شده، آستنیت تنها در نواحی مرز دانه‌های فریت جوانهزنی می‌کند و رقابتی برای رشد به این شکل ایجاد نمی‌شود و در نتیجه، سرعت تشکیل آستنیت در این نمونه بیشتر خواهد بود.

$$f=1-\exp(-0.693(t/t_{50})^n) \quad (1)$$

که در آن، f کسر حجمی فاز آستنیت تشکیل شده، t زمان فرایند، t_{50} زمان مورد نیاز برای پیشرفت استحاله به میزان ۵۰ درصد و n توان JMAK است. وابستگی دمایی عامل t_{50} به صورت زیر بیان می‌شود:

$$t_{50}=(t_{50})_0 \exp(Q/RT) \quad (2)$$

در این رابطه، $(t_{50})_0$ مقدار ثابت، Q انرژی فعال سازی مؤثر برای تشکیل آستنیت، T دما (بر حسب کلوین) و R ثابت جهانی گازهاست. در این مدل، سه عامل n و Q ، قابل تنظیم هستند که مقادیر آنها بوسیله ای انطباق نتایج آزمایشگاهی با نتایج مدل، مشخص می‌شود. نتایج حاصل از مدل‌سازی بر مبنای مدل JMAK در شکل (۱۰) نشان داده شده اند. برای هر سه ساختار نورد نشده، و نورد سرد شده به میزان ۵۰ و ۷۵ درصد، انطباق بسیار خوبی بین نتایج حاصل از مدل JMAK و نتایج تجربی در محدوده زمان تابکاری ۳۰۰ تا ۶۰۰ ثانیه به دست آمده است. متغیرهای مدل برای سه نمونه فولاد مورد بررسی، در جدول (۳) آورده شده است. پیش‌بینی مدل برای تشکیل آستنیت در هر سه نمونه فولادی روند تقریباً یکسانی دارد. کسر حجمی فاز آستنیت با افزایش زمان تابکاری هم‌چنان که انتظار می‌رود، افزایش یافته است. همان‌گونه که در شکل (۱۰) ملاحظه می‌شود، سرعت تشکیل آستنیت در ساختاری که در ابتدا ۷۵ درصد نورد سرد شده است، نسبت به دو ساختار دیگر بیشتر است. افزون بر این، با مقایسه نمودارهای مربوط به نمونه‌های نورد نشده و ۵۰ درصد نورد سرد شده، مشخص می‌شود که بهارای زمان تابکاری معین، نمونه‌ی نورد نشده کسر حجمی آستنیت بالاتری دارد. روند مشاهده شده در نرخ تشکیل آستنیت، در مقادیر t_{50} نیز انعکاس دارد. بر اساس مقادیر گزارش شده در جدول (۲)،



شکل ۱۰ سیستمیک تشکیل آستینیت در طول تاب کاری در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد (نقاط نشاندهنده نتایج تجربی و خطوط نتایج حاصل از مدلسازی است)

جدول ۲ پارامترهای مدل JMAK

ریزساختار	n	t_{50} (s)	$(t_{50})_0$ (s)	Q (kJ/mol)
نورد نشده	۰/۲۵	۴۴۳۶۹	$۱/۳ \times 10^{-۵۰}$	۱۱۵۴/۵
۵۰ درصد نورد شده	۰/۲۴	۸۱۵۶۷	۲×10^{-۵۰}	۱۱۵۶
۷۵ درصد نورد شده	۰/۲۳	۲۲۰۰۳	$۱/۱ \times 10^{-۵۰}$	۱۱۵۰

تشکیل آستینیت در فولاد کم کربن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان دادند که افزایش درصد نورد سرد، باعث تغییر عمداتی در ریزساختار اولیه فولاد می‌شود و نحوه جوانهزنی و رشد آستینیت را نیز به میزان زیادی تغییر می‌دهد. به دلیل انجام کار سرد، تبلور مجدد فریت و کروی شدن لایه‌های سمنتیت در پرلیت تغییر شکل یافته، فرایندهایی هستند که افزون بر تشكیل آستینیت اتفاق می‌افتد. در ریزساختار فولاد نورد شده به میزان ۵۰ درصد، آستینیت (مارتنزیت در دمای اتفاق) در محل توده‌های پرلیت جوانهزنی و رشد کردن، اما در ریزساختار فولاد نورد شده به میزان ۷۵ درصد، کروی شدن لایه‌های سمنتیت باعث شد تا آستینیت از ریزساختاری شامل ذرات سمنتیت در زمینه فریتی تشکیل شود. در این حالت، آستینیت در فصل مشترک فریت و ذرات سمنتیت واقع در مرز دانه‌های فریت جوانهزنی کرد و سپس، به گونه‌ای رشد کرد که نزدیک‌ترین ذرات سمنتیت که در آنها جوانهزنی آستینیت اتفاق نیافتداده بود را در بر بگیرد. با توجه به

پاییتر بودن میزان و سرعت تشکیل فاز آستینیت در نمونه ۵۰ درصد نورد شده نسبت به نمونه نورد نشده را می‌توان به کروی بون لایه‌های سمنتیت در توده‌های پرلیت در نمونه ۵۰ درصد نورد شده نسبت داد. در حقیقت، مجموعه پرلیت با سمنتیت کروی شده، بسیار آهسته‌تر از پرلیت معمولی به آستینیت تبدیل می‌شود [۴].

به منظور بررسی تأثیر دما بر روی ریزساختار فولاد، نمونه‌های با ۵۰ و ۷۰ درصد کار سرد در دمای ۷۸۰ درجه سانتیگراد تاب کاری میان بحرانی به مدت زمان‌های مختلف شدند. با مقایسه نتایج حاصل از این مرحله با نتایج به دست آمده از تاب کاری نمونه‌ها در دمای ۷۴۰ درجه سانتیگراد، مشخص می‌شود که دما تأثیر قابل ملاحظه‌ای در تسريع تشکیل آستینیت داشته است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تأثیر میزان نورد سرد اولیه و دمای تاب کاری میان بحرانی بر روند گسترش ریزساختار و

دماهی مربوطه، در صد ذرات ریز کاوش یافت و ریزساختاری که تنها شامل جزایر درشت فاز مارتنتزیت (آستنیت در دماهی میان بحرانی) بود، تشکیل شد.

دماهی تاب کاری نیز تأثیر قابل ملاحظه ای در تسریع تشکیل آستنیت داشت. سیستیک تشکیل تک دماهی آستنیت به خوبی بوسیله روش JMAK مدل سازی شد. بر اساس نتایج مدل سازی مشخص شد که تغییر ریزساختار فولاد بوسیله نورد سرد، تأثیر قابل ملاحظه ای بر سرعت تشکیل آستنیت در طول تاب کاری میان بحرانی دارد.

این که انحلال کامل ذرات سمتیت در ریزساختار بعد از تشکیل آستنیت اتفاق می افتد، در نمونه های فولاد نورد شده به میزان ۷۰ درصد، ریزساختار شامل ذرات ریز و جزایر درشت بود. ریزساختار فولاد در این حالت، دارای اندازه دوگانه فاز استحکام بخش بود. بنابراین، می توان گفت که در تحقیق حاضر، وجود ذرات سمتیت در ریزساختار باعث شده است تا توزیع دوگانه ای از اندازه های فاز های استحکام بخش ایجاد شود. با ادامه عملیات تاب کاری، این ذرات به تدریج حل شدند. بنابراین، با گذشت زمان بیشتر نگهداری در

مراجع

1. Speich G.R., Demarest V.A., Miller R.L., "Formation of Austenite During Intercritical Annealing of Dual-Phase Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 12A, pp. 1419-1428, (1981).
2. Garcia C.I., Deardo A.J., "Formation of austenite in 1.5 pct Mn steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 12A, pp. 521-530, (1981).
3. Yang D.Z., Brown E.L., Matlock D.K., Krauss G., "Ferrite Recrystallization and Austenite Formation in Cold-Rolled Intercritically Annealed Steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 16A, pp. 1385-1392, (1985).
4. Huang J., Poole W.J., Militzer M., "Austenite Formation during Intercritical Annealing", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35A, pp. 3363-3375, (2004).
5. San Martín D., de Cock T., García-Junceda A., Caballero F.G., Capdevilla C., García de Andrés C., "In situ study of austenite formation by dilatometry in a low carbon microalloyed steel", *Materials Science and Technology*, Vol. 58, pp. 926-929, (2008).
6. Azizi-Alizamini H., Militzer M., Poole W.J., "Austenite Formation in Plain Low-Carbon Steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42A, pp. 1544-1557, (2011).
7. Judd R.R., Paxton H.W., "Kinetics of Austenite Formation from a Spheroidized Ferrite-Carbide Aggregate", *Transactions of the metallurgical society of AIME*, Vol. 242, pp. 206-214, (1968).
8. Molinder G., "A Quantitative Study of the Formation of Austenite and the Solution of Cementite at Different Austenitizing Temperatures for a 1.27% Carbon Steel", *Acta Metallurgica*, Vol. 4, pp. 565-571, (1956).
9. Yi J.J., Kim I.S., Choi, H.S., "Austenitization during Intercritical Annealing of an Fe-C-Si-Mn Dual-Phase Steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 16A, pp. 1237-1245, (1985).
10. Mohant, R.R., Girina O.A., Fonstein N.M., "Effect of Heating Rate on the Austenite Formation in

- Low-Carbon High-Strength Steels Annealed in the Intercritical Region", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42A, pp. 3680-3690, (2011).
11. Navara E., Bengtsson B., Easterling K.E., "Austenite formation in manganese-partitioning dual-phase steel", *Materials Science and Technology*, Vol. 2, pp. 1196-1201, (1986).
 12. Savran V.I., Van Leeuwen Y., Hanlon D.N., Kwakernaak C., Sloof W.G., Sietsma J., "Microstructural Features of Austenite Formation in C35 and C45 alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 38A, pp. 946-955, (2007).
 13. Tokizane M., Matsumura N., Tsuzaki K., Maki T., Tamura I., "Recrystallization and Formation of Austenite in Deformed Lath Martensitic Structure of Low Carbon Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 13A, pp. 1379-13838, (1982).
 14. Beswick J., "Effect of Prior Cold Work on the Martensite Transformation in SAE 52100", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 1A, pp. 299-306, (1984).
 15. Mazinani M., "Deformation and Fracture Behavior of a Low Carbon Dual Phase Steel", Ph.D. Thesis, The University of British Columbia, (2006).
 16. Rudnizki J., Bottger B., Prahl U., Bleck W., "Phase-Field Modeling of Austenite Formation from a Ferrite plus Pearlite Microstructure during Annealing of Cold-Rolled Dual-Phase Steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42A, pp. 2516-2525, (2011).
 ۱۷. بهادری ن.، مزینانی م.، "تولید فولاد دوفازی با مورفولوژی متفاوت فاز مارتینیت و مدلسازی رفتار سیلان آن"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۹۰).

مطالعه تجربی روش‌های شیمیائی حذف آلاینده‌ها در فرآیند بایر*

مصطفی محمودیان^(۱)

احمد قائمی^(۲)

شهرخ شاه حسینی^(۳)

چکیده

در این تحقیق عوامل موثر در ایجاد آلاینده‌های کربنات و اگزالت در فرآیند بایر مجتمع آلومینای جاگرم تعیین شده است. در حذف شیمیایی کربنات و اگزالت سدیم محلول در لیکور آلومینات سدیم به طور حداً گانه از آلومینات باریم با ساختارهای $Ba_2Al_2O_5$ و $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ $BaAl_2O_4$ آلومینات کلسیم $(Ca_3Al_2(OH)_{12})$ و فسفات سدیم (Na_3PO_4) و آهک استفاده گردید. بررسی اثر دما، غاظت سود کاستیک، آلومینا و کربنات سدیم نشان داد، استفاده از آلومینات باریم با ساختار $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ با راندمان $80/2$ ٪ حذف کربنات و استفاده از فسفات سدیم و آهک با راندمان $15/57$ ٪ در حذف اگزالت بیشترین راندمان را دارا می‌باشد. نتایج همچنین نشان دادند $66/9$ ٪ کربنات ورودی از آهک بوده و بوکسیت نیز عامل $99/9$ ٪ از اگزالت سیکل بایر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی فرآیند بایر، کربنات، اگزالت، آلاینده، روش شیمیائی.

Experimental Study of Pollutant Removal Chemical Techniques in the Bayer Process

M. Mahmoodian

A. Ghaemi

S. Shahhosseini

Abstract

In this work, carbonate and oxalate creating factors were determined in the Bayer process. In the chemical removal of carbonate and sodium oxalate soluble in sodium aluminate liquor, barium aluminate with structures of $Ba_2Al_2O_5$, $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ and $BaAl_2O_4$, calcium aluminate ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$), sodium phosphate (Na_3PO_4) and lime were separately used. Investigation of temperature, concentration of caustic soda, Al_2O_3 and sodium carbonate revealed that using barium aluminate with the structure of $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ with the removal efficiency of carbonate equal to 80.2% and sodium phosphate (Na_3PO_4) and lime with the removal efficiency equal to 66.9% in oxalate removal, have maximum efficiency. The results also showed that lime and bauxite lead to 66.9 and 99.9% of carbonate and oxalate pollutions in Bayer process liquor, respectively.

Key words Bayer Process, Carbonate, Oxalate, Pollutant, Chemical Technique.

*نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۵/۲۶ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۲/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهروド.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Email: aghaemi@iust.ac.ir

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

DOI: 10.22067/ma.v28i2.38395

افزایش بیش از حد تولید آلومینای ریزدانه [۱۱]، هدر رفت سود کاستیک [۱۲]، هرسوبی سدیم اگزالت به همراه هیدروکسید آلومینیوم [۶]، تولید کف در محلول بایر [۱۰]، افزایش تولید رسوب در تجهیزات [۱۰]، کاهش سرعت تهنشینی گل قرمز [۱۰]، رنگ دار کردن محلول آلومینات سدیم و هیدروکسید آلومینیوم [۶، ۱۱] و کاهش راندمان ترسیب هیدرات آلومینا [۱۱] در فرآیند بایر می‌شود. کربنات سدیم نیز باعث افزایش دانستیه، ویسکوزیته، دمای جوش محلول آلومینات سدیم [۱۱]، افزایش تولید رسوب [۱۱]، هدر رفت سود کاستیک [۱۲، ۱۳] و افزایش کلر در محلول آلومینات سدیم [۶] در فرآیند تولید آلومینا می‌شود. روش‌های مختلفی برای حذف آلودگی‌های کربنات و اگزالت ارائه شده است. انتخاب روش مناسب به پارامترهای مختلف شامل شرایط عملیاتی و اقتصادی بستگی دارد. تحقیقات زیادی در زمینه روش‌های اکسیداسیون مرطوب (توسط ترکیبات اکسیژن‌دار، اکسیژن هوا و ازن) [۱۴-۱۶]، فیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس [۱۷]، جذب با رزین، کربن فعال، آلومینا و ESP [۱۸]، شستشوی هیدرات [۱۹]، تبخیر، تغليظ و ترسیب [۳]، تبخیر به وسیله اسپری [۷]، کلسیناسیون محلول [۵]، استفاده از آهک [۲۰]، فلوكولاسان به وسیله افزودنی‌هایی همچون آکریلیک و پلی‌دادمک (poly dadmac) [۲۱] ترسیب به وسیله جوانه-زنی (اگزالت سدیم، سدیم آلومینات، آهک و ...) [۲۲]، استخراج مایع-مایع [۲۳]، بازیابی سود با نور [۲۴]، افزایش غلظت سود [۲۵، ۲۶] و استفاده از ترکیبات فسفاتی [۲۷] ارائه شده است. بررسی تحقیقات انجام گرفته نشان می‌دهد که بعضی از روش‌های ارائه شده دارای راندمان پایینی بوده و همچنین به خاطر شرایط عملیاتی شامل دما، فشار و غلظت ترکیبات آلاینده در محلول باعث می‌شود که نتوان از این روش‌ها استفاده کرد. در این تحقیق عوامل ایجاد کننده آلودگی‌های کربنات و اگزالت سدیم در محلول فرایند مجتمع تولید

مقدمه

منابع شناخته شده بوکسیت در ایران بیشتر از نوع دیاپسپوری بوده و کانسار بوکسیت جاجرم شناخته شده ترین ذخایر از لحاظ بالا بودن مقدار بوکسیت در ایران می‌باشد. بوکسیت جاجرم در حقیقت یک بوکسیت رسی غنی از آهن بوده و ترکیب شیمیایی آن نشان می‌دهد، در مقایسه با دیگر ذخایر جهان دارای مقدار TiO_2 , SiO_2 و Al_2O_3 بیشتری می‌باشد [۱]. این بوکسیت علاوه بر وجود رطوبت مولکولی، دارای مواد آلی و دیگر مواد فرار است (L, i, O, ۰, ۱). در فرآیند تولید آلومینا، علاوه بر بوکسیت، آهک و محلول هیدروکسید سدیم نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فرآیند بوکسیت با سود غلیظ و آهک و تحت دما و فشار بالا مخلوط می‌شود. این عمل باعث انحلال آلومینای موجود در بوکسیت می‌گردد. در مرحله بعد مواد نامحلول که گل قرمز نام دارد از محلول آلومینات سدیم جدا شده و در حوضچه‌های مخصوص دفع می‌گردد. فاز مایع نیز که محلول آلومینات سدیم بوده به مرحله ترسیب فرستاده می‌شود. در مرحله ترسیب بعد از افزودن جوانه و سرد کردن، هیدروکسید آلومینیوم که پودری سفید رنگ بوده ترسیب و جدا می‌گردد [۱]. بوکسیت و آهک مورد استفاده در این فرآیند علاوه بر آلومینا، حاوی نمک‌های کربنات و ترکیبات آلی می‌باشد. این ترکیبات وارد محلول آلومینات سدیم شده و تولید آلودگی‌های کربناتی و اگزالتی نموده و با گذشت زمان غلظت این مواد در محلول افزایش می‌یابد [۲، ۳].

آلاینده‌های کربنات و اگزالت که از طریق بوکسیت [۶-۱۴] آهک، محلول هیدروکسید سدیم و عوامل دیگر وارد فرآیند بایر شده، باعث ایجاد بسیاری از مشکلات در سیکل تولید آلومینا می‌شوند [۷، ۴]. اگزالت باعث کاهش تولید آلومینا می‌شوند [۸-۱۰]، افزایش دانستیه، ویسکوزیته، گرمای ویژه و نقطه جوش محلول آلومینات سدیم [۱۰]، افزایش ناخالصی در آلومینا [۶]،

باریم، کربنات باریم و اکسید باریم به ترتیب با درجه خلوص ۹۹/۵٪، ۹۹٪ و ۹۳٪ از محصول شرکت مرک آلمان و آلومینا و محلول آلومینات سدیم محصول شرکت آلومینای جاجرم تهیه و تولید گردید. آلومینات کلسیم بکار رفته با استفاده از شیر آهک و محلول آلومینات سدیم مجتمع تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. فسفات و کربنات سدیم به کار رفته از شرکت مرک آلمان می‌باشد.

شرح و نحوه انجام آزمایشات

آزمایش‌ها در فشار اتمسفری و در یک بشر یا مخزن اختلاط ۱۰ لیتری که مجهز به هیتر، دماستج، زمان‌سنج بوده انجام شد. آزمایش‌های مربوط به شرایط عملیاتی دما و فشار بالا نیز در دستگاه اتوکلاو انجام گرفت. جهت بررسی اثر بوکسیت بر آلاینده‌های کربنات و اگزالات در محلول آلومینات سدیم، آزمایشی با شبیه‌سازی فرآیند تولید آلومینای جاجرم از لحظه نسبت به محلول هیدروکسید سدیم مرحله اختلاط، بوکسیت به محلول هیدروکسید سدیم انجام گرفت که در آن ۷۳۶ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم با دو نمونه بوکسیت به وزن ۲۷۱/۸ گرم که هر یک معرف ۶ ماهه خوراک ورودی به مجتمع جاجرم است، مخلوط و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت جهت اختلاط در دستگاه همزن قرار گرفت. آهک ورودی به فرآیند بایر بسته به شرایط پخت، نوع و اندازه ذرات سنگ آهک، می‌تواند دارای مقادیر متفاوتی سنگ آهک پخت نشده باشد. این ترکیبات می‌توانند با هیدروکسید سدیم واکنش داده و مناسب با آن مقادیر متفاوتی از کربنات نیز وارد محلول آلومینات سدیم فرآیند بایر می‌شود. در این آزمایش بر اساس شرایط موجود در فرآیند اختلاط اولیه مجتمع آلومینای جاجرم ۳۲/۲ گرم آهک با درصدهای اکتیویته مختلف با ۷۴۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم مخلوط و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت هم زده شد.

هدر رفت سود به صورت $\text{Na}_2\text{O}_{\text{sol}}$ در رطوبت همراه گل قرمز ارسالی به سد باطله و نیز واکنش با

آلومینای جاجرم و نقش و تأثیر هر کدام مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تأثیر روش‌های شیمیایی و ترکیبات فسفات و آهک، آلومینات کلسیم با ساختار $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ و آلومینات باریم با ساختارهای $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ ، BaAl_2O_4 و $\text{Ba}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$ در حذف این مواد مورد ارزیابی قرار گرفته است. در ادامه کارایی این روش‌ها در حذف آلدگی از محلول بایر مجتمع جاجرم جهت حصول بهترین روش حذف مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و آنالیز

برای انجام تحقیق حاضر تجهیزات مختلف به همراه مواد با خلوص بالا استفاده شده است. برای انجام آزمایشات از تجهیزات جانبی کوره الکتریکی ecocell (carbolite-RW1400, England) خشک کن (England) و هیترهای مجهز به کترل دما و همزن (England) مغناطیسی استفاده شده است. آنالیز کمی ترکیبات موجود در بوکسیت و گل قرمز با استفاده از دستگاه‌های A.A.S (Siemens-SRS3000, German) XRF (unicam, England) انجام گرفته است. جهت آنالیز کیفی بوکسیت، گل، رسوبات نهایی آزمایش‌ها و همچنین مواد مورد نیاز تهیه شده (مانند آلومینات کلسیم و باریم) و با هدف شناسایی ماهیت و نوع این ترکیبات از دستگاه XRD (siemens-D5000, German) استفاده گردید. آنالیز شیمیایی فاز محلول قبل و بعد از آزمایشات به روش شیمی تر و با استفاده از روش تیتراسیون انجام گردید و در آن مقادیر $\text{Na}_2\text{O}_{\text{t}}$ ، $\text{Na}_2\text{O}_{\text{u}}$ ، Al_2O_3 ، $\text{Na}_2\text{O}_{\text{u}}$ و اگزالات مورد اندازه‌گیری قرار گرفت [۲۸]. اندازه‌گیری مقادیر فسفات و SiO_2 محلول آلومینات سدیم نیز با استفاده از دستگاه UV-visible spectrometer (Unicam, England) انجام گرفته است. آهک مورد استفاده نیز آنالیز و مورد استفاده قرار گرفت [۲۹].

بوکسیت و آهک مورد نیاز به ترتیب از معدن و کوره‌های پخت آهک مستقر در مجتمع جاجرم استفاده شده است. آلومینات باریم مورد نیاز با استفاده از کلرید

آلومینات سدیم با شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلف، محلول مورد نظر از واحدهای مختلف تهیه و در شرایط همان واحد با $14/55$ گرم فسفات سدیم و $11/6$ گرم آهک و همچنین $11/2$ گرم آلومینات کلسیم به صورت جداگانه مخلوط و پس از انجام آزمایش فیلتر و آنالیز گردید.

برای بررسی تأثیر ترکیبات مختلف در حذف کربنات و اگزالت، از ترکیبات فسفات سدیم و آهک، آلومینات کلسیم با ساختار $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ و آلومینات باریم با ساختارهای $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{16}$, $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ استفاده شده است. این مواد به صورت جداگانه به محلول آلومینات سدیم خروجی واحد ترسیب و فیلتراسیون هیدرات آلومینا اضافه گردید و در دمای 75 درجه سلسیوس به مدت یک ساعت همزده و در نهایت فیلتر و آنالیز گردید.

بحث و نتایج

در آزمایش‌های بررسی اثر بوکسیت جهت تعیین نقش بوکسیت در ایجاد آلوودگی کربنات و اگزالت در محلول آلومینات سدیم فرآیند بایر انجام گرفت. آنالیز شیمیایی، پراش اشعه ایکس و عکس‌های میکروسکوپی بوکسیت جاجرم به ترتیب در جدول (۱) و شکل‌های (۱) و (۲) ارائه شده است.

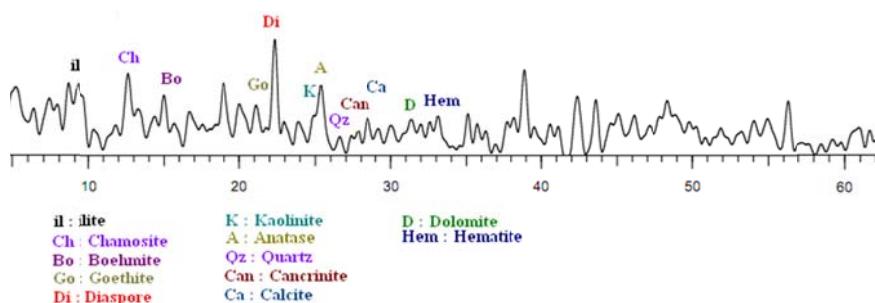
آلوموسیلیکات‌های بوکسیت در فرآیند سیلیس زدایی و خروج آن از فرآیند با گل قرمز و همچنین تولید کربنات و اگزالت، موجب می‌گردد به طور میانگین $2/7$ مترمکعب بر ساعت محلول هیدروکسید سدیم 50% جرمی جهت جبران این مقدار مورد استفاده قرار گیرد. آنالیز شیمیایی تعدادی از این محلول‌ها جهت بررسی میزان ورود کربنات و اگزالت از این طریق مورد بررسی قرار گرفت.

دما یکی دیگر از پارامترهای مهم عملیاتی بوده که اثر آن بر واکنش حذف کربنات از فاز محلول مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور 51 گرم آلومینات کلسیم را با محلول تهیه شده از کربنات سدیم خالص مخلوط و در دماهای مختلف جهت اختلاط به مدت یک ساعت در دستگاه همزن قرار گرفت.

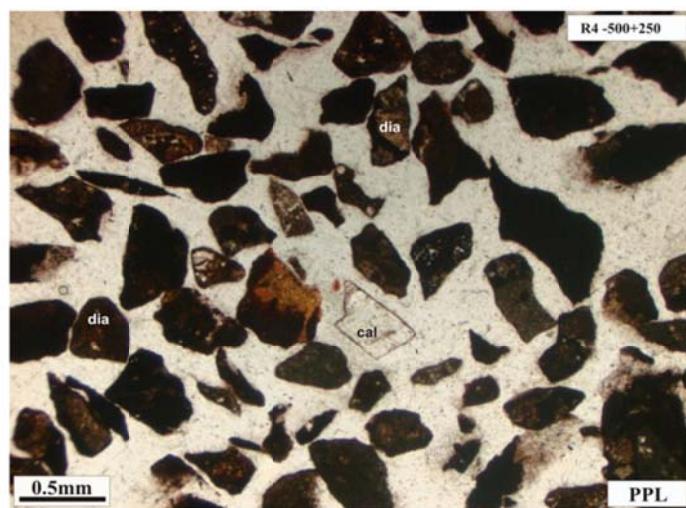
هر واحد صنعتی بسته به شرایط فرآیندی و عملیاتی، محدودیت‌هایی را در برابر انجام تغییرات جدید اعمال می‌کند. برای مثال در مجتمع تولید آلومینای جاجرم هر واحد عملیاتی دارای شرایط خاص خود از لحاظ دما، غلظت ترکیبات در محلول آلومینات سدیم است. بنابراین به دلیل ایجاد اختلال در فرآیند، کاهش تولید و همچنین هزینه‌های مربوط به صرف انرژی نمی‌توان تغییر زیادی در آن به وجود آورد. از این رو جهت بررسی راندمان این عملیات در محلول

جدول ۱ آنالیز XRF بوکسیت‌های مورد استفاده

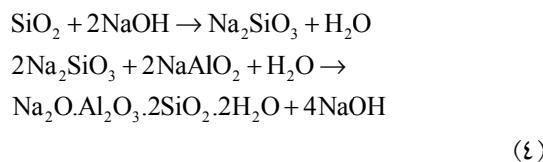
نمونه‌ها	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	$\text{TiO}_2\%$	$\text{CaO}\%$	$\text{MgO}\%$	$\text{L}_{0,i}\%$
۱	۴۸/۳۵	۱۰/۹۲	۱۹/۹۳	۵/۶۳	۰/۸۱	۰/۴۳	۱۱/۵۷
۲	۴۸/۴۴	۱۰/۹۰	۱۹/۷۰	۵/۷۲	۰/۹۱	۰/۴۲	۱۱/۶۱



شکل ۱ آنالیز پراش اشعه ایکس آلومینیوم جاجرم



شکل ۲ کانی‌های بوکسیت به صورت آزاد و درگیر



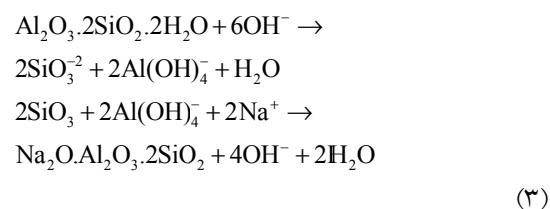
آزمایش تأثیر بوکسیت بر ورود آلودگی کربنات و اگزالات انجام گرفت. جدول (۲) نشان دهنده تأثیر بوکسیت بر غلظت ترکیبات مختلف در محلول هیدروکسید سدیم می‌باشد نتایج نشان دهنده افزایش میزان Al_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}_{\text{t}}$, SiO_2 و اگزالات و نیز کاهش در $\text{Na}_2\text{O}_{\text{c}}$ است. افزایش غلظت Al_2O_3 در محلول، از انحلال آلومینای بوکسیت و افزایش $\text{Na}_2\text{O}_{\text{t}}$ از واکنش کربنات موجود در بوکسیت با هیدروکسید سدیم حاصل شده است. واکنش سیلیس غیرفعال با محلول سود کاستیک باعث انتقال سیلیس به فاز محلول و خارج شدن هیدروکسید سدیم به فاز جامد می‌شود [۳۱] که این باعث افزایش غلظت SiO_2 و کاهش $\text{Na}_2\text{O}_{\text{c}}$ در فاز محلول می‌گردد. واکنش مواد آلی موجود در بوکسیت با هیدروکسید سدیم نیز موجب تشکیل اگزالات و افزایش غلظت آن در فاز محلول شده است. با توجه به ورود ۱۰۰ تن در ساعت بوکسیت به مجتمع آلومینای جاجرم و استفاده از نتایج آزمایشات بالا؛ تغییرات مقادیر کربنات سدیم،

آنالیز پراش اشعه ایکس بوکسیت نشان می‌دهد دیاسپور کانی اصلی و هماتیت، کوارتز، آناتاز، کائولینیت و کلسیت نیز کانی فرعی آن می‌باشد. تصاویر میکروسکوپی از مقاطع نازک، قرارگیری کانی دیاسپور در مجاورت دیگر کانی‌ها را در بوکسیت جاجرم نشان می‌دهد.

در طی فرآیند انحلال آلومینا، سود کاستیک در ترکیب با بعضی از این مواد به صورت ناخالصی کربنات و اگزالات و یا ترکیبات آلموسیلیکات سدیم از محلول خارج می‌شود (واکنش‌های ۱ تا ۴): واکنش سود با کربنات و مواد آلی بوکسیت [۳۰]:



واکنش سود با سیلیس فعال [۳۱]:



واکنش سود با سیلیس غیرفعال [۳۱]:

از CaO_{act} با محلول هیدروکسید سدیم واکنش داده شد. محلول هیدروکسید سدیم قبل و بعد از واکنش آنالیز شده و نتایج در جدول (۴) آمده است. نتایج نشان می‌دهد هر چه مقدار اکتیویته آهک کاهاش یابد میزان کربنات وارد شده به فاز محلول نیز افزایش می‌یابد. از آنجا که آهک مصرفی در کارخانه آلومینیای جاجرم دارای اکتیویته میانگین در حدود ۷۱۳٪ است [۲۹]، Na_2O به کیلوگرم در ساعت کربنات سدیم (بر حسب Na_2O) به محلول آلومینات سدیم این مجتمع وارد می‌شود.

محلول هیدروکسید سدیم یکی از مواد ورودی به فرآیند بایر که برای بررسی میزان آلوده‌کنندگی آن چند نمونه از محلول ورودی به مجتمع جاجرم آنالیز گردیده و نتایج در جدول (۵) آمده است.

اگزالت، SiO_2 ، سود کاستیک و Al_2O_3 در محلول آلومینات سدیم این کارخانه محاسبه و در جدول (۳) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بوکسیت باعث ورود کربنات و اگزالت سدیم به فرآیند بایر کارخانه تولید آلومینیای جاجرم به ترتیب به میزان ۳۳۴ و ۳۲۱ هدر رفت سود کاستیک برابر ۱۴۴۶ کیلوگرم در ساعت می‌شود.

حضور کربنات کلسیم در آهک باعث تشکیل کربنات سدیم در محلول فرآیند بایر می‌شود. در این آزمایش تأثیر اکتیویته آهک بر میزان آلودگی ورودی به محلول آلومینات سدیم فرآیند تولید آلومینیای جاجرم بررسی شده است. جهت مطالعه میزان آلوده کنندگی آهک، مقدار مشخصی از این ماده با درصدهای متفاوتی

جدول ۲ آنالیز شیمیائی محلول قبل و بعد از ورود بوکسیت به محلول هیدروکسید سدیم

	Na_2O_c	Al_2O_3	Na_2O_t	Na_2O_u	SiO_2	اگزالت
g						%
محلول اولیه	۷۲/۱۲	۰/۰	۷۳/۵	۱/۰۵	۰	۰
نمونه ۱	۶۳/۹	۳/۱۹	۶۷/۰۳	۳/۱۳	۲/۳۲	۰/۲۱
نمونه ۲	۶۲/۹۵	۳/۷۵	۶۶/۹۵	۴/۰	۲/۱۹	۰/۲۶

جدول ۳ تأثیر بوکسیت بر مقادیر ترکیبات محلول در لیکور آلومینات سدیم مجتمع آلومینیای جاجرم

	Na_2O_c	Na_2O_u	اگزالت	SiO_2	Al_2O_3
kg/hr					
نمونه ۱	-۱۳۶۵	۲۶۲	۲۹۰	۳۸۲	۵۳۰
نمونه ۲	-۱۵۲۸	۴۰۶	۳۵۲	۳۶۵	۶۲۲
میانگین	-۱۴۴۶	۳	۳۲۱	۳۷۳	۵۷۶

جدول ۴ آنالیز شیمیائی محلول قبل و بعد از تأثیر آهک با اکتیویته مختلف بر ورود آلودگی کربنات

$\text{CaO}_{\text{act}}\%$	Na_2O_c	Na_2O_t	Na_2O_u
	گرم		
قبل آزمایش	۷۲.۱۲	۷۳/۵	۱/۳۸
۸۶	۶۹/۵۷	۷۳/۵	۳/۹۳
۷۵/۹	۶۷/۸	۷۳/۵	۵/۷
۶۳/۴	۶۶/۵۵	۷۳/۵	۶/۹۵
CaCO_3 خالص	۶۶/۰۶	۷۳/۵	۷/۴۴

جدول ۵ آنالیز شیمیایی چند نمونه محلول هیدروکسید سدیم٪۵۰

نمونه	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{C}}$	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{t}}$	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{u}}$	اگزالت
	(g/L)			(%)
۱	۵۵۰/۱	۵۵۷/۸	۷/۷	۰/۰۰۹
۲	۵۳۷/۷	۵۴۶/۶	۸/۹	۰/۰۰
۳	۵۷۰/۴	۵۷۹/۷	۹/۳	۰/۰۱
۴	۵۸۱/۶	۵۸۵/۹	۴/۳	۰/۰۰۹
۵	۵۵۱/۸	۵۵۶/۳	۴/۵	۰/۰۰۸
۶	۵۴۴/۱	۵۵۱/۹	۷/۸	۰/۰۰
میانگین	۵۵۵/۹	۵۶۳/۰	۷/۱	۰/۰۰۶

جدول ۶ میزان کربنات و اگزالت ورودی در ساعت

	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{u}}$		اگزالت	(%)
	تن	%	تن	
بوکسیت	۳۳۴	۳۱/۳	۳۲۱	۹۹/۹
آهک	۷۱۳	۶۶/۹	*	*
سود	۱۹/۴	۱/۸	۰/۲۴۳	۰/۱

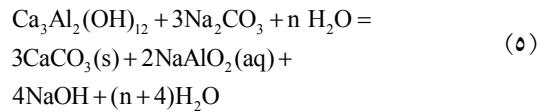
$$\eta = \frac{(\text{Na}_2\text{O}_{\text{ub}} - \text{Na}_2\text{O}_{\text{ua}})}{\text{Na}_2\text{O}_{\text{ub}}} \times 100 \quad (6)$$

در این آزمایش کربنات سدیم با آلومینات کلسیم واکنش داده و در آن سود کربناته ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{u}}$) به کربنات کلسیم و سود کاستیک ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{c}}$) تبدیل شده و همزمان با آن، آلومینای موجود در آلومینات کلسیم نیز به فاز مایع انتقال می‌یابد. جدول (۷) آنالیز شیمیایی محلول بعد آزمایش، راندمان حذف کربنات و آلومینای متقل شده به فاز مایع را نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهند با افزایش دما راندمان عملیات حذف کربنات افزایش یافته و همزمان با آن Al_2O_3 آزاد شده در فاز مایع نیز افزایش می‌یابد. شکل (۳) آنالیز پراش اشعه ایکس رسوب نهایی بوده که بیانگر انجام واکنش و تولید کربنات کلسیم می‌باشد.

برای محاسبه راندمان حذف کربنات و هدر رفت آلومینا، برای حذف ۵/۵ گرم کربنات سدیم، فسفات سدیم و آهک و آلومینات کلسیم به صورت مجزا به محلول آلومینات سدیم واحدهای مختلف و در شرایط فیزیکی و شیمیایی خاص همان واحد اضافه گردید. زمان انجام آزمایش‌ها ۱ ساعت در نظر گرفته شد و تنها

با توجه به دبی ۲/۷ مترمعکب بر ساعت محلول سود کاستیک ورودی به مجتمع آلومینای جاگرم و آنالیز شیمیایی انجام شده، میزان کربنات و اگزالت وارد شده از این طریق به ترتیب ۱۹/۴ و ۰/۲۴۳ کیلوگرم در ساعت می‌باشد. میزان کربنات و اگزالت ورودی به فرآیند بایر از طریق بوکسیت، آهک و سود در جدول (۶) آورده شده است.

آزمایش اثر دما بر راندمان حذف کربنات سدیم بر روی محلول کربنات سدیم خالص انجام گرفت و در آن آلومینات کلسیم جهت حذف ۲۵ گرم کربنات سدیم (بر حسب $\text{Na}_2\text{O}_{\text{u}}$) در دماهای ۲۰، ۲۰ و ۹۰ درجه سانتی گراد به آن اضافه شد. واکنش حذف کربنات و بازیافت سود از آن بر طبق رابطه (۵) انجام می‌شود [۳۲].



محاسبات مربوط به راندمان حذف کربنات نیز بر اساس رابطه (۶) صورت گرفت.

به همراه راندمان حذف کربنات و تغییر غاظت آلومینیا در استفاده از فسفات سدیم و آهک و آلومینات کلسیم به ترتیب در جداول (۸) و (۹) آورده شده است.

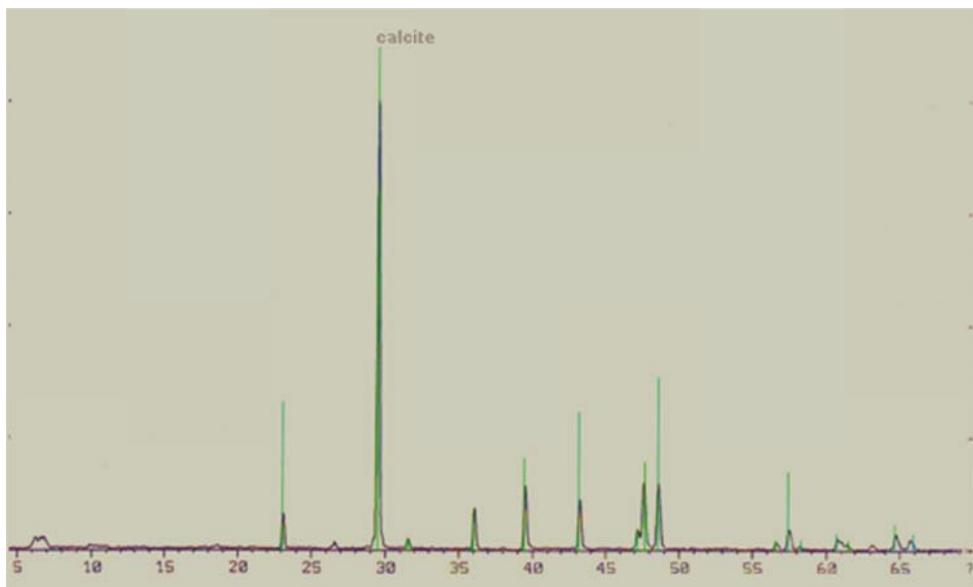
در مورد عملیات با محلول واحد انحلال بوکسیت که در دما و فشار بالا انجام می‌گیرد، همانند شرایط عملیاتی در ۴۵ دقیقه صورت گرفت. شرایط هر واحد

جدول ۷ راندمان حذف کربنات و آتالیز شیمیایی محلول قبل و بعد آزمایش تأثیر دما بر حذف آلدگی کربنات با استفاده از آلومینات کلسیم

دما	Na_2OC	Al_2O_3	Na_2Ot	Na_2Ou	η
۰C			گرم		%
قبل آزمایش	۰	۰	۲۵	۲۵	-
۲۰	۱۱/۰۲	۶	۲۵	۱۳/۹۸	۴۴/۱
۷۰	۱۹/۸۹	۱۱/۹۵	۲۵	۵/۱۱	۷۹/۶
۹۰	۲۵	۱۳/۷	۲۵	۰	۱۰۰

جدول ۸ شرایط محلول آلومینات سدیم واحدهای مختلف در حضور فسفات سدیم و آهک

قبل از آزمایش								
واحد عملیاتی	کد واحد	T °C	time min	Na_2Oc g	Al_2O_3 g	Na_2Ot g	Na_2Ou g	
آسیاب مرطوب	۱	۷۰	۶۰	۱۲۸/۶۳	۶۶.۶۳	۱۵۷/۸۸	۲۹/۲۵	
هزم آلومینیوم	۲	۲۷۰	۴۵	۲۰۴/۴۹	۲۳۱/۰۵	۲۴۳/۴۱	۳۸/۹۲	
ته نشینی گل در تیکتر	۳	۱۰۰	۶۰	۱۳۰/۰۵	۱۳۴/۹۵	۱۵۳/۹۰	۲۴/۲۰	
فیلتر و ته نشینی هیدرات آلومینیوم	۴	۷۵	۶۰	۱۴۲/۲۰	۷۸/۱۵	۱۶۶/۵۶	۲۴/۳۶	
شستشوی اولیه گل	۵	۹۰	۶۰	۵۴/۶۷	۴۲/۲۶	۶۱/۶۰	۶/۹۳	
تغییط	۶	۱۰۵	۶۰	۲۴۸/۵۶	۱۳۵/۸۵	۲۸۹/۷۵	۴۱/۲۰	
بعد از آزمایش								
کد واحد	Na_2Oc	Al_2O_3	Na_2O_t گرم	Na_2O_u	حذف کربنات سدیم		$\Delta \text{Al}_2\text{O}_3$	
						%	گرم	%
۱	۱۳۲/۸۰	۶۱/۵۲	۱۵۷/۹	۲۵/۰۸	۴/۱۷	۷۵/۸۰	-۲/۱۴	-۳/۴
۲	۲۰۶/۹۲	۲۲۶/۵۵	۲۴۳/۴	۳۶/۴۹	۲/۴۳	۴۴/۱۵	-۴/۵۰	-۱/۹
۳	۱۳۳/۰۲	۱۳۱/۴۴	۱۵۳/۹	۲۰/۸۸	۳/۳۲	۶۰/۳۲	-۳/۵۱	-۲/۶
۴	۱۴۶/۲۵	۷۵/۸۵	۱۶۶/۶	۲۰/۳۱	۴/۰۵	۷۳/۷۰	-۲/۳۰	-۲/۹
۵	۵۶/۴۸	۳۶/۱۶	۶۱/۶	۵/۱۲	۱/۸۱	۳۲/۹۰	-۶/۱۰	-۱۴/۴
۶	۲۵۰/۸۶	۱۳۱/۵۰	۲۸۹/۸	۳۸/۹۰	۲/۳۰	۴۱/۸۰	-۴/۳۵	-۳/۲

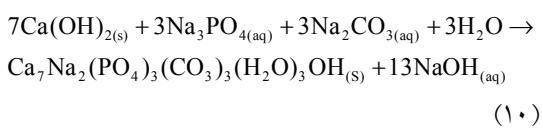
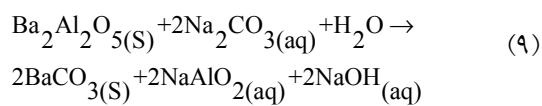
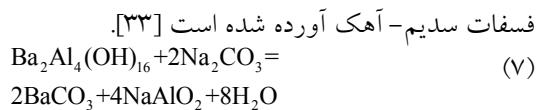


شکل ۳ آنالیز پراش اشعه ایکس رسوب نهایی واکنش کربنات سدیم و آلومنیات کلسیم

جدول ۹ شرایط محلول آلومنیات سدیم و احدهای مختلف عملیاتی در حضور آلومنیات کلسیم

قبل از آزمایش								
واحد عملیاتی	کد واحد	T درجه سلسیوس	زمان دقیقه	Na ₂ O _c	Al ₂ O ₃ گرم	Na ₂ O _t	Na ₂ O _u	
آسیاب مرطوب	۱	۷۰	۶۰	۱۲۸/۸۳	۶۰/۵۶	۱۶۰/۳۲	۳۱/۴۸	
هزم آلومنیوم	۲	۲۷۰	۴۵	۲۰۸/۴۸	۲۳۴/۹۲	۲۴۹/۷۵	۴۱/۲۶	
ته نشینی گل در تیکتر	۳	۱۰۰	۶۰	۱۳۰/۵۵	۱۳۴/۵	۱۵۵/۸۶	۲۵/۳۱	
فیلتر و ته نشینی هیدرات آلومنیوم	۴	۷۵	۶۰	۱۴۲/۰۱	۸۰/۶۴	۱۶۹/۹۶	۲۷/۹۵	
شستشوی اولیه گل	۵	۹۰	۶۰	۵۵/۵	۴۵	۶۲/۱	۶/۶	
تغییظ	۶	۱۰۵	۶۰	۲۵۳/۳۳	۱۳۷/۰۱	۲۹۶/۸۹	۴۳/۵۶	
بعد از آزمایش								
کد واحد	Na ₂ O _c	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _t گرم	Na ₂ O _u	حذف کربنات سدیم		ΔAl_2O_3	
					%	گرم	%	
۱	۱۳۰/۰۹	۶۱/۵۸	۱۶۰/۳۲	۲۹/۷۳	۱/۷۶	۳۱/۹	۱/۰۲	۱/۶۸
۲	۲۰۹/۳۲	۱/۳۳ ۲۲۵	۲۴۹/۷۵	۴۰/۴۲	۰/۸۴	۱۵/۳	۰/۴۱	۰/۱۷
۳	۱۳۱/۸۳	۱/۱۴ ۱۳۵	۱۰۵/۸۶	۲۴/۰۲	۱/۲۸	۲۲/۳	۰/۶۴	۰/۴۸
۴	۱۴۲/۲۱	۷۷/۴۴	۱۶۶/۶۵	۲۴/۴۴	۱/۶۶	۳۰/۲	۰/۹۴	۱/۱۷
۵	۵۶/۸۲	۴۵/۶۲	۶۲/۱	۵/۲۸	۱/۳۲	۲۴	۰/۶۲	۱/۳۸
۶	۲۵۴/۳۵	۱/۶۱	۲۹۶/۸۹	۴۲/۵۴	۱/۰۲	۱۸/۶	۰/۶	۰/۴۴

(۱۰) و (۱۱) داده شده است. روابط (۷) و (۸) روابط شیمیایی واکنش آلومینات باریم با ساختارهای $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ba}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$ و $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ و همچنین



همان‌گونه که معادله واکنش‌ها نشان می‌دهد عملیات حذف کربنات با بازیافت سود و نیز آزاد شدن آلومینا به فاز محلول همراه است. رابطه واکنش جهت حذف اگزالات نیز همانند واکنش کربنات بوده و به جای کربنات یون اگزالات ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) قرار دارد. نتایج نشان می‌دهند آلومینات باریم با ساختار $\text{Ba}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$ بالاترین راندمان را در مقایسه با دیگر ترکیبات در حذف کربنات داشته است. استفاده از آلومینات باریم با ساختار $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ و فسفات سدیم و آهک دارای بازده خوبی در این عملیات می‌باشدند. آلومینات باریم با ساختار BaAl_2O_4 و آلومینات کلسیم نیز دارای کمترین راندمان حذف کربنات می‌باشند. در حذف اگزالات بالاترین راندمان مربوط به فسفات و آهک و کمترین آن در استفاده از آلومینات کلسیم بوده است. نتایج همچنین نشان می‌دهند تنها در روش استفاده شده از فسفات سدیم و آهک، آلومینا در فاز مایع کاهش یافته و در دیگر روش‌ها مقدار آن افزایش پیدا کرده است.

نتایج نشان می‌دهد که روش استفاده شده از فسفات سدیم و آهک دارای راندمان بالاتری نسبت به روش استفاده شده از آلومینات کلسیم می‌باشد. همچنین بهترین راندمان حذف کربنات در آزمایش بر روی محلول خروجی واحدهای آسیاب تر و ترسیب و فیلتراسیون هیدرات آلومینا بوده است. بررسی تغییر غلظت آلومینا در هر دو روش نشان می‌دهد، فسفات سدیم و آهک علاوه بر حذف کربنات موجب حذف آلومینا نیز می‌گردد و مقدار آن متناسب با غلظت آلومینا در محلول اولیه افزایش می‌یابد. با این وجود استفاده از آلومینات کلسیم همراه با آزاد شدن آلومینا و افزایش غلظت آن در فاز محلول شده است. این نتایج همچنین نشان می‌دهند هر قدر واکنش تصفیه کربنات دارای راندمان بالاتری باشد، مقدار کمتری Al_2O_3 نیز از محلول آلومینات سدیم حذف خواهد شد. این نتایج همچنین بیان می‌دارد که علاوه بر β و γ که قبلًا تأثیر آن مورد بررسی قرار گرفت، غلظت Na_2O در محلول آزمایش نیز موثر بوده و با افزایش آن راندمان عمل کاهش می‌یابد. این به دلیل آن است که با توجه به فرمول واکنش که در آن حذف کربنات با تولید هیدروکسید سدیم همراه است، وجود عامل سود کاستیک در فاز محلول می‌تواند عامل مزاحم در انجام این عملیات باشد.

جهت بررسی تأثیر نوع ترکیب مورد استفاده بر راندمان حذف کربنات و اگزالات از فسفات سدیم و آهک، آلومینات کلسیم، و آلومینات باریم با ساختارهای مختلف استفاده گردید. این ترکیبات بر اساس استوکیومتری واکنش های $5/5$ ، $10/7$ ، $5/6$ برای حذف $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ گرم کربنات سدیم (بر حسب Na_2O) به محلول خروجی واحد ترسیب و فیلتراسیون هیدرات آلومینا اضافه گردید. وزن هر ترکیب و راندمان حذف کربنات و اگزالات برای هر یک از آن‌ها به ترتیب در جدول ۱۰ آورده شده است.

جدول ۱۰ ترکیبات مورد استفاده بر حذف کربنات و اگزالات

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	
ماده	فسفات	آهک	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$	$\text{Ba}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$	BaAl_2O_4
وزن(گرم)	۱۴/۵۵	۱۱/۶	۱۱/۲	۱۸	۲۹	۲۲/۵

جدول ۱۱ راندمان حذف اگزالات و کربنات و آنالیز شیمیایی محلول بعد آزمایش تأثیر ترکیبات افزودنی مختلف در حذف کربنات و اگزالات

حذف کربنات سدیم	حذف اگزالات سدیم	حذف کربنات سدیم	آهک و فسفات سدیم	Na ₂ O _u	Na ₂ O _t	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _c	شماره آزمایش
%	%		گرم					
آهک و فسفات سدیم								
۱	قبل	۱۴۲/۲	۷۸/۱۵	۱۶۶/۵۶	۲۴/۳۶	۰/۲۶		
	بعد	۱۴۶/۲	۷۶/۹۶	۱۶۶/۵۶	۲۰/۳۱	۰/۱۱	۵۶/۱	۷۳/۷
آلومینات کلسیم								
۲	قبل	۱۴۲/۰۱	۸۰/۶۴	۱۶۹/۹۶	۲۷/۹۵	۰/۲۸		
	بعد	۱۴۳/۶۶	۸۱/۵۰	۱۶۹/۹۵	۲۶/۲۹	۰/۲	۲۸/۶	۳۰/۲
آلومینات باریم								
	قبل	۱۳۷/۶۴	۷۷/۰۱	۱۶۵/۲۳	۲۷/۰۹	۰/۲۳		
۳	بعد	۱۴۱/۶۸	۸۰/۹۱	۱۶۵/۲	۲۳/۵۲	۰/۱۱۴	۵۰/۲۵	۷۴
۴		۱۴۲/۱۷	۸۳/۴۹	۱۶۵/۴	۲۳/۱۸	۰/۱۰۳	۵۵/۱۴	۸۰/۲
۵		۱۴۰/۲۰	۸۱/۳۳	۱۶۵/۴	۲۵/۲۲	۰/۱۵۰	۳۴/۹	۴۳/۰۲

قابلیت اجرایی بالا، راندمان زیاد و حداقل پیامدهای منفی کربنات و اگزالات از محلول جدا گردید و در آن از فسفات سدیم و آهک، آلومینات کلسیم و آلومینات باریم به کار گرفته شد. این روش‌ها علاوه بر حذف کربنات و اگزالات موجب بازیافت همزمان سود از آن‌ها نیز می‌شوند که این خود یک مزیت عمده این روش به حساب می‌آید؛ چرا که نیاز به مرحله اضافی جهت بازیابی سود از این ترکیبات را نخواهد داشت. در این روش‌ها با استفاده از استوکیومتری واکنش، ابتدا مقدار معادل کربنات سدیم (بر حسب Na_2O) برای مقادیر مختلف افزودنی محاسبه شد و راندمان حذف کربنات نیز از نسبت بین کربنات حذف شده به کربنات معادل با مقدار افزودنی به دست آمد. نتایج نشان دادند بیشترین راندمان حذف آلودگی در محلول خروجی واحد آسیاب تر و واحد ترسیب و فیلتراسیون هیدراتات آلومینا بوده است. نتایج آزمایش‌ها همچنین نشان داد که استفاده از آلومینات باریم با ساختار $\text{Ba}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$ راندمان حذف کربنات برابر ۸۰/۲٪، بیشترین کارایی را در بین سایر روش‌ها داشته و حذف اگزالات با استفاده

نتیجه‌گیری

در فرآیند بایر علاوه بر واکنش سود کاستیک با سیلیس موجود در بوکسیت که موجب هدر رفت مقدار زیادی سود می‌شود ترکیباتی همچون کربنات و اگزالات نیز می‌توانند با واکنش با محلول هیدروکسید سدیم باعث تضعیف محلول مورد نیاز مرحله انحلال آلومینا و خروج آن از واکنش شوند. در این میان نقش کربنات به دلیل غلظت بالاتر آن در محلول آلومینات سدیم مجتمع آلومینای جاجرم از دیگر ترکیبات پر رنگ‌تر است. همچنین این ترکیبات علاوه بر هدر دادن سود فعال واکنش، موجب ایجاد ناخالصی در محلول آلومینات سدیم و آلومینای تولیدی شده و باعث ایجاد اختلال در فرآیند بایر می‌شوند. سرانه حجم زیادی از بوکسیت، آهک و محلول هیدروکسید سدیم به عنوان خوراک اولیه فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرد. نتایج آزمایشات نشان می‌دهند، ۶۶/۹٪ از آلودگی کربنات ورودی به فرآیند بایر از آهک بوده و ۹۹/۹٪ اگزالات نیز ناشی از بوکسیت می‌باشد.

در این تحقیق با استفاده از روش‌های شیمیایی با

CaO_{act}	آهک فعال (%)	از فسفات سدیم و آهک نیز با جداسازی ۵۶٪، بالاترین راندمان را دارا می‌باشد. همچنین آزمایشات نشان دادند که افزایش دما موجب افزایش راندمان حذف می‌گردد.
Moist	رطوبت (%)	
Modulus	نسبت آلومینا به سیلیس در بوکسیت	
Na_2O_z	مقدار کربنات سدیم معادل با فسفات و آهک بر حسب (g) Na_2O	
Na_2O_b	کربنات سدیم در محلول قبل آزمایش بر حسب (g) Na_2O	غلهظت سود کاستیک بر حسب (g/L) Na_2O
Na_2O_a	کربنات سدیم در محلول بعد آزمایش بر حسب (g) Na_2O	مجموع سود کاستیک و سود کربناته بر حسب (g/L) Na_2O
β	نسبت کربنات سدیم موجود در محلول به Na_2O_z	غلهظت کربنات سدیم بر حسب (g/L) Na_2O
Na_2O_y	مقدار کربنات سدیم معادل با آلومینات باریم بر حسب (g) Na_2O	غلهظت آلومینا (g/L) نسبت آلومینا به سود کاستیک
γ	نسبت کربنات سدیم موجود در محلول به Na_2O_y	نسبت سود کاستیک به سود کل مجموع نمک‌های سدیم

فهرست علائم

Na_2O_c & C	غلهظت سود کاستیک
Na_2O_t & S	مجموع سود کاستیک و سود کربناته
Na_2O_u & S-C	غلهظت کربنات سدیم
Al_2O_3 & A	غلهظت آلومینا (g/L)
A/C	نسبت آلومینا به سود کاستیک
C/S	نسبت سود کاستیک به سود کل
TS	مجموع نمک‌های سدیم

مراجع

1. Sonthalia R., Behara P., Kumaresan T., Thakre S., "Review on alumina trihydrate precipitation mechanisms and effect of Bayer impurities on hydrate particle growth rate", *Journal of Colloids and Surfaces*, Vol. 125, pp. 137–148, (2013).
2. Hind A.R., Bhargava S.K., Grocott S.C., "The surface chemistry of Bayer process solids", *Journal of Colloids and Surfaces*, Vol. 146, pp. 1-3, (1999).
3. Shin H.J., Lee S.O., Kim S.J., Tran T., Kim M.J., "Study on the effect of humate and its removal on the precipitation of aluminum trihydroxide from the Bayer process", *Journal of Minerals Engineering*, Vol. 13, pp. 387–391, (2004).
4. Xiao J.B., Jiang X.Y., Chen X.Q., "Identification of Organic Acids in Bayer Liquors By GC-MS: A Comparison Using Butylation and Methylation", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 183, pp. 183-188, (2007).
5. Armstrong L., Hunter J., McCormick K., Warren H., "Bound Soda Incorporation during Hydrate Precipitation", 14th International Symposium on Industrial Crystallization, pp. 283–292, (1993).
6. Technoexport P., "Alumina plant jajarm process and operating manual", (1997).
7. Zhang Y.F., Cao S.T., Zhang Y., Zheng S.L., "A method to produce alumina from Chinese diasporic bauxite", China patent, Appl. No. 200810227930.5, (2008).

8. Power G., Loh J., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina: Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 105, pp. 1–29, (2010).
9. McSweeney N.J., Tilbury A.L., Nyeboer H.J., McKinnon A.J., Sutton D.C., Franzmann P.D., Kaksonen A.H., "Molecular characterization of the microbial community of a full-scale bioreactor treating Bayer liquor organic waste", *Minerals Engineering*, Vol. 24, pp. 1094–1099, (2011).
10. Machold T., Macedi E., Laird D.W., May P.M., Hefter G.T., "Decomposition of Bayer process organics: Low-molecular-weight carboxylates", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 99, pp. 51-57, (2008).
11. Whelan T.J., Ellis A.V., Kannangara G.S.K., Marshall C.P., Smeulders D.E., Wilson M.A., "Macromolecules in the Bayer process", *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. 19, pp. 431– 471, (2003a).
12. Ellis A.V., Wilson M.A., Kannangara K., "Bayer poisons: degradation of angiosperm and gymnosperm water-soluble extracts in sodium hydroxide at 145°C", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, pp. 2842–2852, (2002b).
13. Power G., Loh J., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina. Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer process", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 105, pp. 1–29, (2010)
14. Machold T., Laird D.W., Rowen C.C., May P.M., Hefter G.T., "Decomposition of Bayer process organics: Phenolates, polyalcohols, and additional carboxylates", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 107, pp. 68-73, (2011).
15. Power G., Loh J., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 127, pp. 125-149, (2012).
16. Cao S., Zhang Y., Zhang Y., "Preparation of sodium aluminate from the leach liquor of diasporic bauxite in concentrated NaOH solution", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 98, pp 298-303, (2009).
17. The P.J., "The effect of glucoisosaccharinate on the Bayer process of alumina trihydrate", *Light Metals*, pp. 122–131, (1980).
18. Gerais S., "Organic control technologies in bayer process", Alcan Bayer company report, (2004).
19. Atkins P., Grocott S.C., "Impact of organic impurities on the product of refined alumina", Proceedings of Science, Technology and Utilisation of Humic Acids, CSIRO Division of Coal and Energy Technology, Sydney, Australia. pp. 85–94, (1988).
20. Power G., Loh J.S.C., Vernon C., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 2: Effects of organics in the Bayer process", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 127, pp. 125-149, (2012).

21. Jones F., Farrow J.B., Bronswijk W.V., "Effect of caustic and carbonate on the flocculation of hematite in synthetic Bayer liquors", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, Vol. , pp. 65-73, (1998).
22. Strominger M.G., Malito J.T., "Purification of Bayer process liquors using cationic polymeric quaternary ammonium salts", United States Patent, Patent No: US5284634 A, (1994).
23. Power G., Tichbon W., "Sodium Oxalate in the Bayer Process: Its Origin and Effects", 2nd International Alumina Quality Workshop. Perth. Australia, pp. 99–115, (1990).
24. Loh J., Brodie G., Power G., Vernon C., "Mechanisms of Degradation of Hydrate Yield Inhibitors by Wet Oxidation", Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop, Darwin, Australia, pp. 199–205, (2008a).
25. Brady J.P., "An examination of the applicability of hydrotalcite for removing oxalates anions from Bayer process solutions", (2011).
26. Grocott S.C., Rosenberg S.P., "Possible mechanisms for soda incorporation in smelter grade alumina", 1st International Alumina Quality Workshop, pp. 271–287, (1988).
27. Dong J., Loh J.S.C., Tardio J., Vernon C., Bhargava S., "Fundamentals of wet oxidation of bayer liquor organics: Effect of oxygen on malonates", Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21, (2011).
28. Smith T, "Practical thermometric titrimetry", Metrohm Ltd. CH-9101 Herisau/Switzerland, (2006).
29. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime, Active Standard ASTM C25 Developed by Subcommittee: C07.05, Book of Standards Volume: 04.01
30. Greg P., Joanne S.C., Lohb, Chris V., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. , pp. , (2012).
31. Technoexport P., "Alumina plant jajarm process and operating manual", (1997).
32. Palmer S.J., Smith M., Frost R.L., "Implication of calcium hydroxide in the seawater neutralisation of bauxite refinery liquors", (2012).
33. Dunstan G., Charmaine R., Riley G.W., "Method for the causticization of bayer process solutions", PCT, International publication number: WO 2006/081626-A1, (2006).

تحولات ریزساختاری و ترکیبی سیستم نیکل-مس بر حسب سرعت آسیاکاری حین فرآیند پوشش دهنده مکانیکی سطح (SMC)*

علیرضا ذاکری^(۱) ایمان فرح بخش^(۱)

چکیده

در دهه اخیر، عملیات پوشش دهنده سطوح با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی که در این مقاله "پوشش دهنده مکانیکی سطح (Surface Mechanical Coating (SMC))" معرفی شده است، به عنوان روشنی نوین و بنیادی مورد توجه برخی از محققین قرار گرفته است. در تحقیق پیش رو، بررسی تأثیر پارامتر سرعت آسیاکاری بر فرآیند پوشش دهنده مکانیکی سطح (SMC) در بازه ۲۰۰ تا ۵۰۰ دور بر دقیقه برای دور زمان ۲۰ و ۶۰ ساعت آسیاکاری مدنظر واقع شده است. از آنجایی که افزایش سرعت آسیاکاری منجر به افزایش انرژی واردہ به پودر و همچنین افزایش دمای محفظه می‌گردد، لذا تغییرات ریزساختاری و ترکیبی در پودر و پوشش اجتناب ناپذیر است. بدین منظور جهت بررسی‌های ساختاری و ترکیبی از آنالیز پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی رویشی و میکروآنالیز پرور الکترونی استفاده گردید. لازم به ذکر است که، به منظور انجام عملیات پوشش دهنده، از پودر مس به همراه گلوله نیکل استفاده گردید و بررسی‌ها از چهار منظر مختلف مورد توجه قرار گرفت؛ سطح خارجی پودر و گلوله و سطح مقطع پرشی پودر و گلوله. نتایج نشان داد که تکمیل تشکیل محلول جامد Cu-Ni برای نمونه‌های با مدت زمان ۲۰ ساعت آسیاکاری، در سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه و برای نمونه‌های با مدت زمان ۶۰ ساعت آسیاکاری، در سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه حاصل گردیده است. همچنین مشخص گردید که در نمونه با ۶۰ ساعت آسیاکاری در سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه ضخیم‌ترین پوشش (حدود ۲۲۰ میکرومتر) حاصل گردیده است. ضمناً مکانیزم تشکیل پوشش حین فرآیند SMC با توجه به بررسی‌های میکروسکوپی استخراج گردید.

واژه‌های کلیدی پوشش دهنده مکانیکی سطح، سرعت آلیاژسازی مکانیکی، محلول جامد مس-نیکل، گلوله نیکلی، نفوذ مکانیکی.

Microstructural and Compositional Evolution of Ni-Cu Solid Solution versus Mechanical Alloying Speed during Surface Mechanical Coating (SMC)

I. Farahbakhsh

A. Zakeri

Abstract

Recently, surface coating process by mechanical alloying method was considered as a new and fundamental method. The method in this paper was introduced as "surface mechanical coating (SMC)". In this research, effect of speed milling parameters on mechanical surface coating process in the range of 200 to 500 rpm for both 20 and 60 hour milling time was considered. Since the milling speed leads to increased energy and higher chamber temperature, then microstructural and compositional changes in the powder and coating are inevitable. X-ray diffraction, electron probe micro analyzer and scanning electron microscope were used to study the structure and composition properties. It should be mentioned that in this research copper powder and nickel ball were used as initial materials. The results showed that the completed formation of Cu-Ni solid solution was acquired after 20 hours of milling at 400 rpm and 60 hours of milling at 300 rpm. It was found that the thickest coating layer of about 220 μm was obtained after 60 hours of milling at 400 rpm. The solid solution formation mechanism during SMC process was extracted according to microscopic examination.

Key Words Surface Mechanical Coating (SMC), Speed of Mechanical Alloying, Cu-Ni Solid Solution, Ni Ball, Mechanical Diffusion.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۹/۱۲ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۱/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران.

Email: ifarahbakhsh@gmail.com

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

آن در برابر خوردگی، هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار عالی و ساخت آسان، این آلیاژ در کشتی سازی و لوله آب دریا [۸] و همچنین برای ساخت پمپ، سوپاپ‌ها و برخی از اجزای مبدل‌های حرارتی، در تماس با محصولات اسیدی، مواد و مشتقات آلی نفتی استفاده می‌شود [۹]. عمدتاً روش‌های مورد استفاده جهت سنتز آلیاژ Cu-Ni عبارتند از: روش‌های الکتروشیمیابی [۱۰]، روش‌های احیاء فاز مایع [۱۱]، استحصال از مخلوط اکسیدها و تکنیک‌های احیاء [۹] و روش‌های فیزیکی [۱۲].

بت و همکاران [۱۳] نشان دادند که آلیاژسازی مکانیکی بر روی سیستم Cu-Ni منجر به تغییرات اندازه ذرات و در نتیجه تغییر در دمای کوری این ترکیب می‌گردد. دوریوالت و همکاران [۱۴] دریافتند که خواص نانوساختارها با عیوب موجود در آنها بسیار به هم مرتبط می‌باشد، همچنین آنها توانستند با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی در سیستم Cu-Ni به اندازه کریستالیت در حدود کمتر از ۵۰ نانومتر دست یابند. گروپاز و همکاران [۱۵، ۱۶] یافته‌نده که ۷۰٪ کریستالیت های سیستم Cu-20%Ni پس از ۱۰۰، ۵۰ و ۲۴۰ ساعت آسیاکاری به ترتیب دارای اندازه کمتر از ۳۵، ۲۲ و ۱۶ نانومتر خواهند داشت. آنها مکانیزم غالب تغییر شکل ذرات را در این سیستم دوتایی، لغزش عنوان کردند، در حالی قبلاً هلسترن [۱۷] این مکانیزم را ناشی از فرآیندهای برشی اعلام کرده بود. کریمیگی و همکاران [۱۸] نشان دادند که حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای سیستم Cu-Ni اندازه کریستالیت‌ها در زمان‌های اولیه آسیاکاری به شدت کاهش می‌یابند، به این سبب سرعت نفوذ اتمی این دو عنصر در شبکه کریستالی یکدیگر از همان ابتدا آغاز می‌گردد. در حالی که کرنش شبکه به طور پیوسته افزایش می‌یابد. همچنین آنها دریافتند که حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در سیستم Cu-Ni، تغییرات ساختاری و

مقدمه

در اغلب صنایع خرابی مواد مهندسی، مشکلات و هزینه‌های مالی فراوانی را تحمیل می‌نمایند. اصلاح ساختار و خواص سطح و تولید آلیاژهای جدید می‌تواند در حل این معضل اساسی نقش مهمی داشته باشند. امروزه، مواد با ساختار نانویی به دلیل بهبود کیفیت و ارتقا خواص فیزیکی و شیمیابی مواد نظری استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی و اکسید شدن در دما و فشارهای بالا، هدایت الکتریکی و غیره مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۱، ۲]. حال اگر این مواد با ساختار نانوکریستال در سطح ایجاد گردد باعث بهبود خواص سطحی می‌گردد. روش‌های متعددی جهت ایجاد سطوح نانوکریستال وجود دارد که برخی از آنها عبارتند از: تغییر شکل شدید پلاستیکی، رسوب‌گذاری الکتریکی، روش‌های شیمیابی و آلیاژسازی مکانیکی [۳، ۴]. اخیراً پوشش دهی سطح با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی جذاب، جهت تولید پوشش‌های آلیاژی همگن و یکنواخت در فاز جامد در دمای اتاق با ساختار نانویی، مورد توجه قرار گرفته است [۵، ۶]. در طول این فرآیند، برخوردهای متواالی گلوله‌ها با پودر و سطح نمونه موجب جوش سرد، شکست و جوش سرد مجدد ذرات پودر به یکدیگر و به سطح نمونه می‌شود؛ به عبارت دیگر، نیروی برخورد گلوله‌ها در یک آسیاپر انرژی منجر به ایجاد پوشش‌های با ساختار نانوکریستالی می‌گردد.

خصوصیات مس باعث شده تا این فلز کاربردهای متنوعی در صنایع وابسته به علم مواد و مهندسی متالورژی داشته باشد [۷]. اما می‌توان با فرآیند آلیاژسازی ترکیبات مفیدی ایجاد کرد که از نظر خواص باعث بهبود مس گردد. آلیاژ Cu-Ni علاوه بر اصلاح و بهبود برخی از خواص مس، باعث افزایش کاربرد مس در صنایع مختلف می‌گردد. با توجه به حساسیت کم

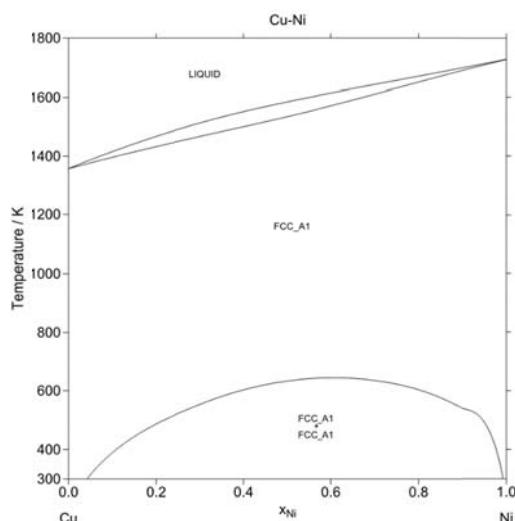
روش آزمایش

آماده سازی نمونه

آلیاژسازی مکانیکی در آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای پر انرژی تک محفظه‌ای (مدل P-6 Fritsch)، و در محفظه‌ای از جنس فولاد سخت کاری شده با ظرفیت ۱۲۵ میلی لیتر انجام شد. ۱۵ عدد گلوله نیکلی با خلوص ۹۹/۹۵٪ و قطر ۹ میلی‌متر و پودر مس با ۲۰۰ خلوص بیش از ۹۹/۹۹٪ و اندازه ذرات حدود ۴۰ میکرومتر به عنوان مواد شارژ استفاده گردید. لازم به ذکر است که در این تحقیق از پودر نیکل استفاده نگردید. در حین عملیات آسیاکاری ذرات نیکل در اثر پدیده‌ی شکست از سطح گلوله‌های نیکلی جدا و وارد پودر مس شده که نهایتاً منجر به تشکیل محلول جامد Ni-Cu گردید. در این تحقیق، به منظور حفظ تعادل بین جوش سرد و شکست و همچنین جلوگیری از به هم چسبیدگی ذرات پودر، یک درصد وزنی اسید استریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند به پودرهای اولیه اضافه شد [۲۰]. جهت پیشگیری از اکسید شدن نمونه‌ها، محفظه در داخل دستگاه glove box و در حضور اتمسفر آرگون (با خلوص ۹۹/۹۹٪) شارژ شده و اتمسفر آرگون درون محفظه توسط واشر اورینگ کاملاً محفوظ گردید [۲۱]. به منظور جلوگیری از بالا رفتن دمای داخلی محفظه، بعد از هر ۶۰ دقیقه آسیاکاری، ۱۰ دقیقه فاصله زمانی جهت خنک شدن محفظه در نظر گرفته شد [۲۲]. شرایط آسیاکاری در سرعت‌های ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه، در مدت زمان‌های ۲۰ و ۶۰ ساعت، و با نسبت وزنی گلوله به پودر معادل ۳۰:۱ در نظر گرفته شد. شرایط و پارامترهای مورد بررسی در این آزمایش در جدول (۱) آورده شده است. در انتها بعد از اتمام هر مرحله عملیات آسیاکاری درپوش محفظه در درون گلاو باکس (glove box) در حضور گاز آرگون باز شده و گلوله‌ها و پودر باقیمانده جهت انجام آنالیزهای بعدی از

تغییرات پارامتر شبکه پیرای فازهای غنی از نیکل به مراتب شدیدتر از فازهای غنی از مس می‌باشد. در این تحقیق به چند دلیل از سیستم نیکل-مس استفاده گردیده است:

۱. همانطور که پیشتر ذکر شد، به دلیل کاربردهای گستره‌های صنعتی که این سیستم دارد.
۲. امکان اتحلال کامل در گستره‌ی تمام ترکیبات شیمیایی دو عنصر قراهم است (شکل ۱).
۳. هزینه‌های تولیدش جهت کاربردهای صنعتی به مراتب کمتر از تولید ترکیبات دیگری شامل عناصر کبالت، تنگستن و مولیبدن و غیره می‌باشد. هدف اصلی این تحقیق بررسی تأثیر سرعت آسیاکاری بر نفوذ دو جانبی نیکل و مس در حین فرآیند پوشش‌دهی مکانیکی سطح (SMC) می‌باشد. بدین منظور ذرات پودر مس توسط گلوله‌های نیکلی در سرعت‌های مختلف آسیاکاری، مخلوط شده و تغییرات ساختاری و ترکیبی آن از سه منظر، ۱. پوشش، ۲. پودر و ۳. سطح گلوله با استفاده از روش آنالیز پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین میکروآنالیزور پرروب الکترونی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.



شکل ۱ دیاگرام فازی مس-نیکل [۱۹]

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

آن خارج شدند.

عبارت اول در سمت راست این رابطه مربوط به اندازه دانه است که مستقل از زاویه پراش می باشد و عبارت دوم آن میکروکرنش موجود در شبکه را نشان می دهد که به زاویه پراش وابسته است. λ طول موج اشعه ایکس بکار رفته (بر حسب نانومتر)، K ثابت شرکت که به شکل کریستالیت و اندیس صفحه پراش بستگی دارد و در بازه $87/0$ تا 1 قرار می گیرد و معمولاً $0/9$ در نظر گرفته می شود. پارامتر A یک ضریب ثابت است و به تابعی که برای تطابق با داده های تجربی پراش استفاده شده وابسته است. پارامتر d اندازه کریستالیت (بر حسب نانومتر) و θ زاویه براگ (بر حسب درجه) می باشد. ϵ بیشترین مقدار کرنش موجود در میکروساختار ماده و β پهن شدگی ناشی از کرنش و اندازه دانه (بر حسب رادیان) است که براساستابع گوسی طبق معادله زیر محاسبه می شود [۲۶-۲۹]:

$$\beta^2 = \beta_{\text{obs}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 \quad (2)$$

که در آن β_{obs} پهنه ای پیک در نصف شدت بیشینه نمونه و β_{inst} پهن شدگی ناشی از خطای دستگاه است.

روش کوهن: برای محاسبه پارامتر شبکه با کمترین خطای توان از روش کوهن که حاصل حل دو معادله زیر است، استفاده نمود.

$$\sum \alpha \sin^2 \theta = A \sum \alpha^2 + C \sum \alpha \delta \quad (3)$$

$$\sum \delta \sin^2 \theta = A \sum \alpha \delta + C \sum \delta^2 \quad (4)$$

که در آن $A = \lambda^2 / 4a_0^2$ و $C = (h^2 + k^2 + l^2)$ عددی ثابت و $\delta = 10 \sin^2(2\theta)$ می باشد.

محاسبه سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشی هر ضربه. متغیرهای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی مانند، مدت زمان آسیاکاری، سرعت آسیاکاری، نسبت وزنی گلوله به پودر و عامل کنترل کننده واکنش، بر روی

جدول ۱ شرایط نمونه های مختلف مورد بررسی

سرعت آسیاکاری (rpm)	مدت زمان (h)	نمونه ها	گروه ها
۲۰۰	۲۰	۱	گروه ۱
۳۰۰	۲۰	۲	
۴۰۰	۲۰	۳	
۵۰۰	۲۰	۴	
۲۰۰	۶۰	۵	گروه ۲
۳۰۰	۶۰	۶	
۴۰۰	۶۰	۷	

تجهیزات آنالیز

نمونه ها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل JEOL 0.15405 (JDX8030) با استفاده از تشعشع $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) با اسکن سریع (۸ درجه بر دقیقه) بین زوایای $100-30$ درجه و با اسکن آهسته (۰/۲ درجه بر دقیقه) بین زوایای $45-15$ درجه آنالیز شدند. همچنین جهت بررسی و تعیین اندازه ذرات و مورفولوژی پودر از میکروسکوپ الکترون روشنایی مدل (JSM-5700) JEOL با ولتاژ ۱۵ کیلوولت و از میکروآنالیزور پروب الکترونی (EPMA-1720 Shimadzu) جهت بررسی توزیع عناصر در محلول جامد استفاده گردید.

روش انجام محاسبات

محاسبه اندازه دانه، کرنش شبکه و پارامتر شبکه. روش ویلیامسون-هال: عموماً از پیک های پراش اشعه ایکس جهت بررسی و تحلیل ساختار مواد نانوکریستال خصوصاً تعیین متوسط اندازه دانه و کرنش شبکه استفاده می شود [۲۳، ۲۴]. به منظور بررسی این خواص روابط متعددی تاکنون ارائه شده است که رابطه ویلیامسون-هال از مهمترین آنها می باشد [۲۵].

نتایج و بحث

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

در شکل (۲) الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های گروه ۱ و ۲ در دو حالت اسکن سریع (زوایای ۳۰ تا ۱۰۰ درجه) و اسکن آهسته (زوایای ۴۱/۵ تا ۴۵/۵ درجه) ارائه شده است. همانطور که در این تصویر ملاحظه می‌گردد، در نمونه با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه مقدار ناچیزی نیکل از سطح گلوله جدا و وارد پودر شده است، در نمونه با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه مقدار پیک نیکل رشد کرده است، که می‌توان علت آن را به افزایش انرژی وارد به سطح گلوله و در نتیجه جدایش مقادیر بیشتر لایه‌های نیکل از سطح گلوله ارتباط داد. برای هر دو نمونه ۲۰۰ و ۳۰۰ دور بر دقیقه تشکیل محلول جامد جزئی Ni-Cu مشاهده می‌گردد. همچنین در نمونه با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه شدت پیک اصلی کاهش یافته و پهن تر شده است، که می‌تواند نشان دهنده کاهش اندازه دانه و یا آمورف شدن جزئی باشد. کاهش اندازه دانه خود عامل مطلوبی جهت نفوذ عمیقتر و بیشتر اتم‌های نیکل به داخل ساختار کریستالی مس می‌باشد. برای نمونه‌های ۴۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه، پیک اصلی به سمت زوایای بیشتر شیفت کرده است که می‌تواند نشان دهنده انحلال مقادیر و تکمیل محلول جامد Ni-Cu باشد. در شکل (۲-ج و ۲) نیز الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های گروه ۲ ارائه شده است. با توجه به این دو تصویر ملاحظه می‌گردد که تشکیل محلول جامد کامل Ni-Cu در سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه میسر گردیده است.

در ادامه الگوی پراش مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس از سطح گلوله‌ها نیز جهت بررسی تغییرات ترکیبی و ساختاری پوشش و مقایسه آن با آنالیز پراش اشعه ایکس پودر ارائه شده است (شکل ۳). مقایسه شکل (۲) و شکل (۳) نشان دهنده روند نسبتاً یکسان

ساختار و مورفولوژی پودر نهایی تأثیرگذار هستند [۳۰]. در گذشته، تلاش‌های زیادی برای شبیه‌سازی اقلام مختلف فرآیند آسیاکاری از جمله؛ سرعت گلوله، فرکانس برخورد و انرژی جنبشی انتقالی به پودر در حین عملیات آسیاکاری انجام گرفته است [۳۱-۳۵]. ابدلاوی و گافت [۳۱، ۳۲] معادله‌هایی برای محاسبه سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشی انتقال یافته از گلوله به پودر اثبات کرده‌اند. بر اساس مدل و فرضیه آنها، سرعت برخورد از رابطه ذیل بدست می‌آید:

$$\left\| \vec{V}_c \right\|^2 = (R\Omega)^2 + (r - r_b)^2 \omega^2 \left(1 + \frac{2\omega}{\Omega} \right) \quad (5)$$

و انرژی برخورد از رابطه ذیل بدست می‌آید:

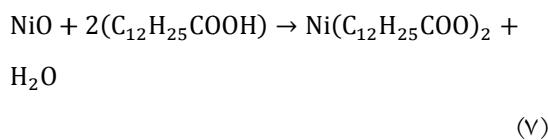
$$E_k = \frac{1}{2} m \left\| \vec{V}_c \right\|^2 \quad (6)$$

به طوری که R فاصله بین مرکز دیسک و مرکز محفظه، r شعاع محفظه، r_b شعاع گلوله، Ω سرعت چرخش دیسک، ω سرعت چرخش محفظه و m جرم گلوله می‌باشد [۳۱]. مشخصاً چرخش سریع تر آسیا باعث تحمیل انرژی بیشتر به پودر می‌گردد. لازم به ذکر است که، حرکت چرخشی گلوله‌ها بر روی دیواره داخلی محفظه باعث افزایش دمای محفظه می‌گردد [۳۰]. در جدول (۲) مقادیر سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشی هر ضربه برای سرعت‌های مختلف آسیاکاری محاسبه و ارائه شده است.

جدول ۲ مقادیر سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشی هر ضربه در زمان برخورد بر حسب سرعت آسیاکاری

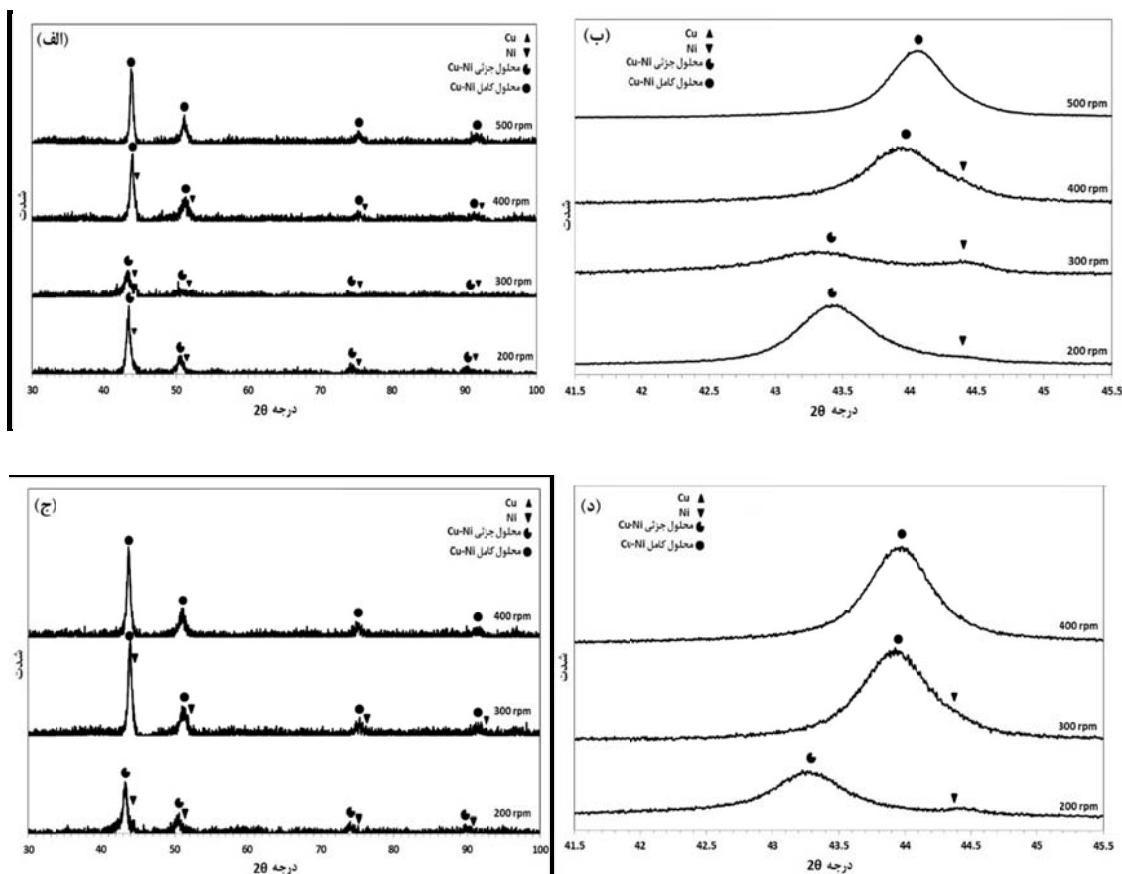
انرژی جنبشی هر ضربه (J)	سرعت برخورد V_c (m/s)	شرایط آسیاکاری (ω / Ω)
۰/۳۷	۰/۳۶	۲۰۰/۱۲
۰/۸۴	۰/۵۵	۳۰۰/۱۸
۱/۴۹	۰/۷۳	۴۰۰/۲۴
۲/۷۳	۰/۹۱	۵۰۰/۳۰

خارج شده باشد. به این صورت که در اثر واکنش بین اسید استئاریک و اکسید نیکل طبق معادله شیمیایی زیر مقداری استئارات نیکل تولید شود:

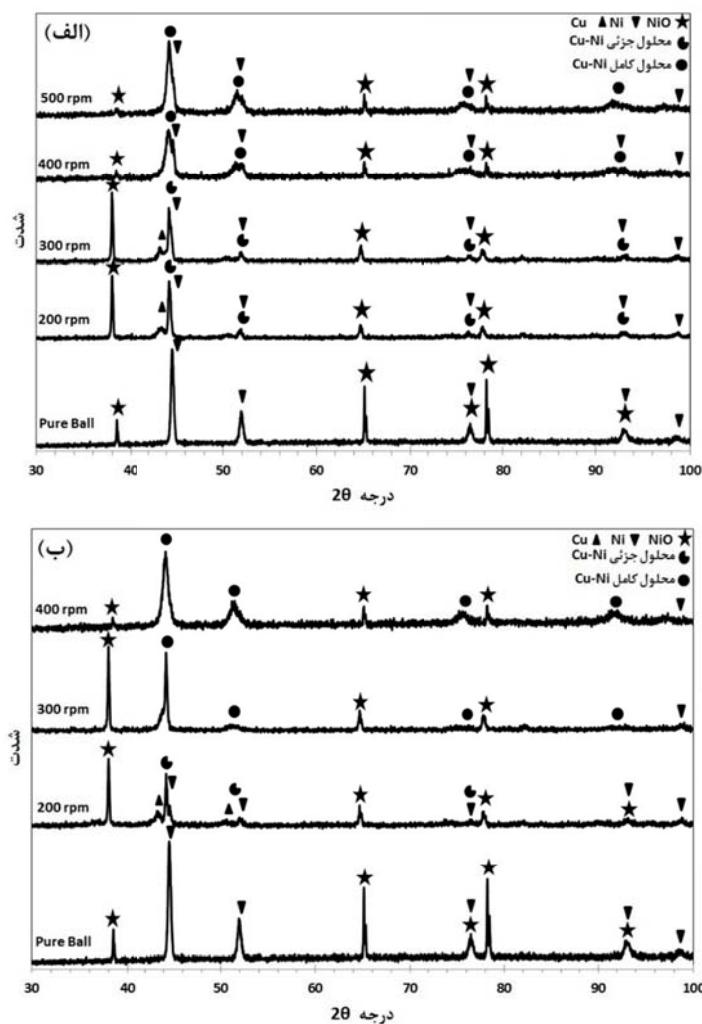


انجام واکنش فوق مستلزم گرفتن یک H^+ از اسید می‌باشد اسید استئاریک تمایل زیادی برای انجام واکنش فوق ندارد و براحتی H^+ خود را از دست نمی‌دهد، لذا بایستی واکنش به آرامی و در درجه حرارت بالا صورت گیرد. که این شرایط با توجه به افزایش دما حین فرآیند آسیاکاری قابل دستیابی می‌باشد.

در هر دو الگوی پراش می‌باشد. ضمن این‌که با توجه به این الگوی پراش و محاسبات انجام شده توسط رابطه ویلیامسون-هال ملاحظه می‌شود که اندازه کریستالیت‌ها در سطح گلوله به سرعت به سمت ابعاد نانومتری حرکت می‌کند. در این الگوها پیک مربوط به اکسید نیکل نیز مشاهده می‌گردد [۳۶]، که مربوط به لایه بسیار نازک (حدود یک میکرومتر) بر روی سطح گلوله‌های نیکلی می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌گردد با افزایش سرعت آسیاکاری این پیک تا حد زیادی حذف گردیده است. با توجه به فرمول شیمیایی اسید استئاریک ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$) که به عنوان عامل کنترل کننده واکنش مورد استفاده قرار گرفته است، این احتمال وجود دارد که اکسید نیکل توسط اسید استئاریک از حالت اکسیدی



شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به پرده‌های باقیمانده در محفظه‌ی آسیاکاری بر حسب سرعت آسیاکاری در دو حالت اسکن سریع و آهسته (الف و ب) برای نمونه‌های گروه ۱ و (ج و د) برای نمونه‌های گروه ۲



شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به سطح گلوله بر حسب سرعت آسیاکاری (الف) برای نمونه‌های گروه ۱؛ (ب) برای نمونه‌های گروه ۲

آلیاژهای پایه مسی بررسی شده است، که نتایج مطالعات آنها حاکی از آن است که با افزایش مدت زمان و سرعت آسیاکاری، پارامتر اندازه دانه روند کاهشی و پارامتر کرنش شبکه، روند افزایشی دارد. همچنین می‌توان مشاهده کرد که نرخ این تغییرات بر حسب مدت زمان برای سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به مراتب شدیدتر از نرخ تغییرات برای سرعت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد.

شکل (۴-الف) تغییرات اندازه دانه بر حسب سرعت آسیاکاری در سرعت‌های مختلف برای گروه ۱ و ۲ را نشان می‌دهد. همانطور که در بخش ۲-۳-۲ محاسبه شد، با افزایش سرعت آسیاکاری، انرژی وارد

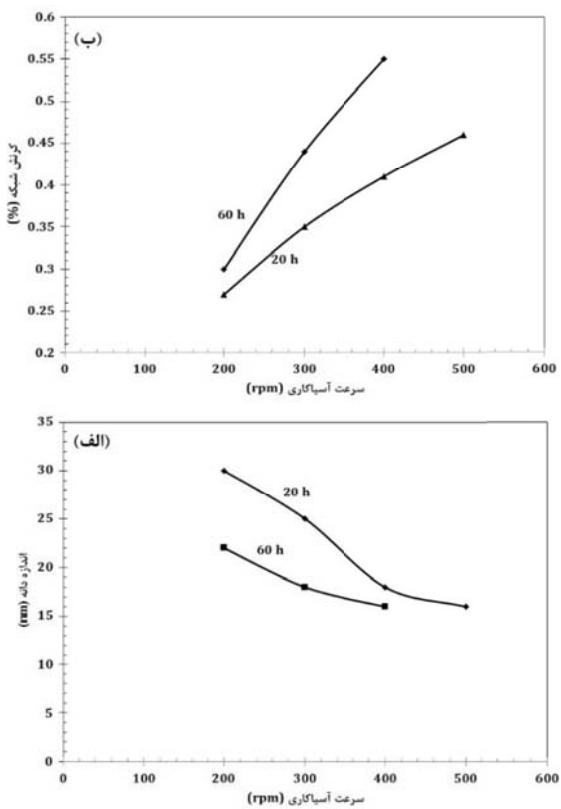
بررسی تغییرات اندازه دانه. در سیستم Cu-Ni تقریباً در کل عملیات آلیاژسازی مکانیکی به خصوص در مراحل نهایی، جوش سرد ذرات فرآیند غالب می‌باشد که به عنوان مکانیزم پیشنهادی توسط هلسترن [۳۷] مطرح شده است. از دیدگاه میکروسکوپی، ساختار لایه لایه ای ایجاد شده توسط فرآیند جوش سرد متشكل از دانه‌های با چیدمان پیچیده نابجایی‌ها می‌باشد که با ادامه عملیات آلیاژسازی مکانیکی، این نوع نقص کریستالی به یک ساختار ریزدانه تبدیل می‌شود. به این صورت که، با تبدیل مرزدانه کم زاویه به مرزدانه زاویه زیاد، دانه‌های اصلی به دانه‌های ریزتر تبدیل می‌شوند [۱۶]. این مطلب توسط کوتրش [۳۸] و ژیاو [۳۹] برای

بررسی تغییرات کرنش شبکه. در این تحقیق، کرنش شبکه برای هر نمونه از روی شب خط راست نمودار حاصله از رابطه ویلیامسون- هال به دست آمده است. شکل (۴-ب) نمودار تغییرات کرنش شبکه بر حسب پارامتر سرعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. مطابق بررسی‌های صورت گرفته افزایش سرعت آسیاکاری موجب شده تا انرژی بیشتری به پودر وارد گردد و شدت آسیاکاری بالا رود که این پدیده توسط محققان مختلفی گزارش شده است [۴۱-۴۲]. در واقع با افزایش شدت آسیاکاری تغییر شکل مکانیکی و عیوب کریستالی به ویژه نابجایی‌ها و جاهای خالی اتمی تشدید می‌شود [۴۲]: بنابراین انتظار می‌رود که با افزایش این پارامتر مقدار کرنش شبکه روند افزایشی داشته باشد. این مطلب در شکل (۴-ب) مشاهده می‌گردد، ضمن اینکه با افزایش مدت زمان آسیاکاری روند افزایش کرنش شبکه بر حسب سرعت آسیاکاری تشدید گردیده است.

بررسی تغییرات پارامتر شبکه. نحوه تغییرات پارامتر شبکه می‌مس بر حسب سرعت آسیاکاری در شکل (۵-الف) آورده شده است. بر اساس این نمودار، در سرعت‌های کمتر از ۵۰۰ دور بر دقیقه تغییرات چندانی در پارامتر شبکه ملاحظه نمی‌گردد. در واقع با افزایش سرعت آسیاکاری تا ۴۰۰ دور بر دقیقه روند تقریباً ثابتی برای پارامتر شبکه مشاهده می‌گردد؛ که عوامل احتمالی زیر می‌توانند بر این فرآیند حاکم باشند: اولاً، افزایش انرژی ناشی از بالا رفتن سرعت آسیاکاری موجب افزایش شدت آسیاکاری شده و به تدریج در اثر برخورد گولله‌ها به یکدیگر و دیواره محفظه، ذرات نیکل از گولله‌ها جدا و وارد ساختار شبکه می‌شده و به واسطه‌ی شعاع اتمی کوچک‌تر نیکل نسبت به مس، پارامتر شبکه کاهش یافته است. دوماً، افزایش دما حین عملیات آسیاکاری عاملی برای جذب بیش تر اکسیژن محسوب می‌شود (شکل (۵-ب)) و پارامتر شبکه به

به پودر افزایش یافته، لذا باعث افزایش تعداد نابجایی‌ها شده و تشکیل مرزهای فرعی و نهایتاً مرزدانه‌های جدید می‌سر می‌گردد، که نتیجه آن کاهش اندازه دانه می‌باشد. این روند کاهش اندازه دانه برای هر دو گروه نمونه‌ها قابل مشاهده است، با این تفاوت که برای گروه ۲ با نرخ شدیدتری آغاز گردیده است.

نتایج بررسی‌های گرروپاز [۴۰] نشان می‌دهد که در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی سیستم‌های نرم فلزی جهت تشکیل محلول جامد، بایستی اندازه دانه به کمتر از ۲۰ نانومتر برسد. که این مطلب با نتایج این مقاله مطابقت دارد. همانطور که در شکل (۴) ملاحظه می‌گردد، اندازه دانه در نمونه‌های ۴۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ و در نمونه‌های ۳۰۰ و ۴۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲، به زیر ۲۰ نانومتر رسیده است و از طرفی تشکیل و تکمیل محلول جامد کامل در این نمونه‌ها در شکل (۲) قابل ملاحظه می‌باشد.

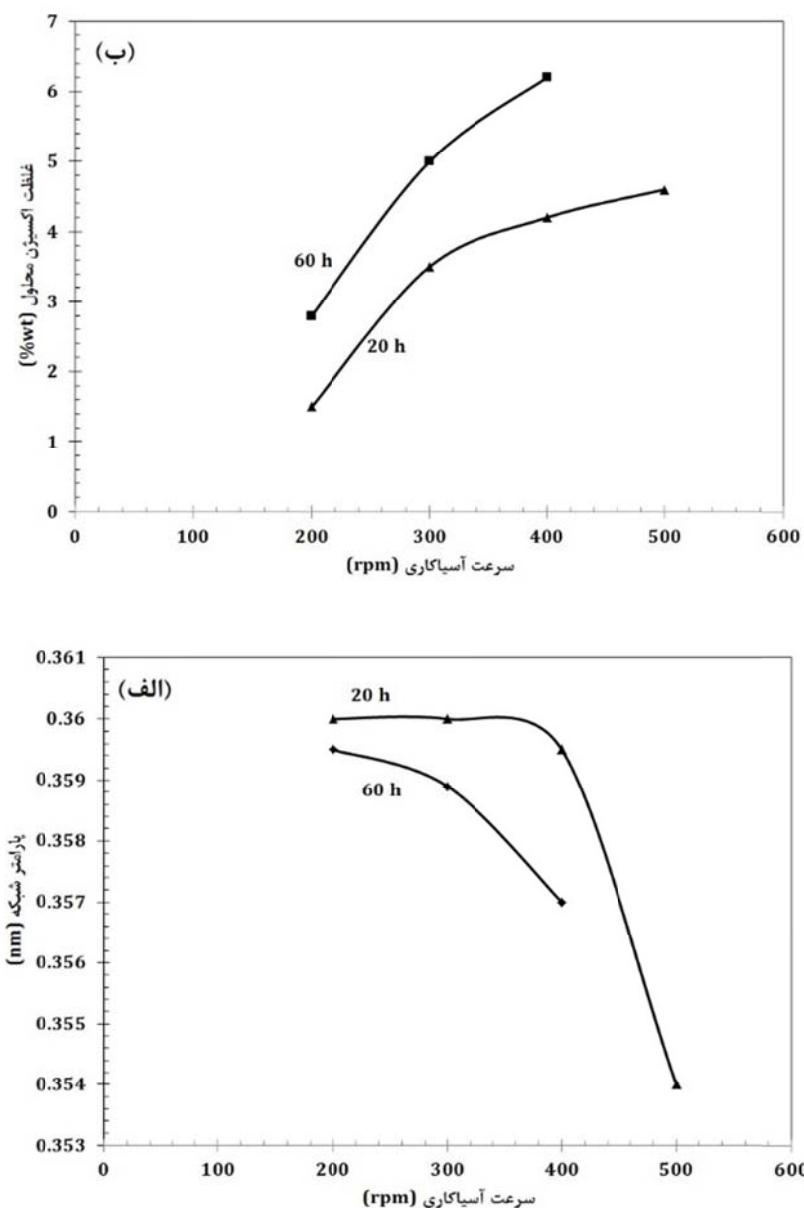


شکل ۴ تغییرات (الف) اندازه دانه؛ (ب) کرنش شبکه بر حسب سرعت آسیاکاری برای نمونه‌های گروه ۱ و ۲

گروه ۲ روند آهسته کاهش پارامتر شبکه قابل ملاحظه می باشد. لازم به ذکر است که دو عامل برای ورود اکسیژن به داخل شبکه کریستالی آلیاژ می توان متصور شد:

۱. به علت استفاده از عامل کنترل کننده واکنش (اسید استئاریک) و ۲. وجود لایه نازکی از اکسید نیکل بر روی گولوله های نیکلی.

واسطه‌ی ورود مقدار بیشتر اکسیژن که به صورت بین نشین در ساختار کریستالی مس قرار گرفته‌اند، افزایش یافته است [۴۳]. در مجموع، برآیند این دو عامل سبب ثابت باقی ماندن پارامتر شبکه شده است (شکل (۵-الف))؛ اما به نظر می رسد در سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه به خاطر ورود مقدار زیاد نیکل در شبکه اتمی مس، پارامتر شبکه به طور محسوسی کاهش می‌یابد. در مورد



شکل ۵ منحنی تغییرات (الف) پارامتر شبکه؛ (ب) غلظت اکسیژن بر حسب سرعت آسیاکاری برای نمونه های گروه ۱ و ۲

سطحی از لحاظ مورفولوژی مشابه می باشدند. شاید علت آن این گونه باشد که مطابق شکل وسط نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه، قسمتی از پوشش در حال جدا شدن از سطح می باشد، لذا ذرات پودر بعضاً ذراتی هستند که از سطح پوشش جدا شده‌اند، و بنابراین دارای مورفولوژی مشابه هستند.

۲. مورفولوژی سطح گلوله دارای پستی بلندی‌های متعددی است که ناشی از برخورد مکرر گلوله‌ها به یکدیگر و به جداره محفظه می باشد.

۳. همانطور در بند ۱ اشاره شد، در نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه محل شکست قابل ملاحظه است، این در حالی است که در تصویر سمت راست این نمونه نیز محل جوش سرد مشاهده می گردد، لذا می توان نتیجه گرفت که در این نمونه پدیده شکست و جوش سرد همزمان شده و احتمالاً به تعادل رسیده‌اند.

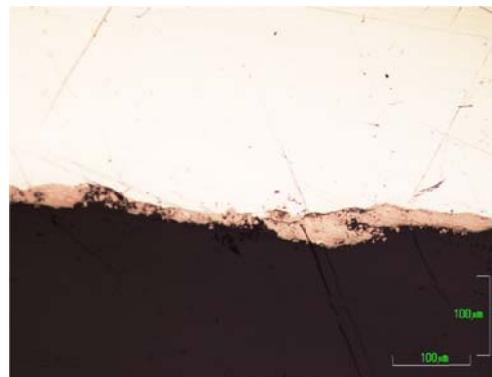
۴. با افزایش سرعت آسیاکاری ملاحظه می گردد که ترک‌ها و شکست‌های احتمالی در قسمت پوشش کمتر گردیده و در مجموع پیوستگی پوشش بهبود یافته است.

۵. مورفولوژی سطح پوشش در نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه یکنواخت تر و هموارتر به نظر می آید. البته تصویر ماکروسکوپی این نمونه هم برآق تر از سایر نمونه‌ها دیده می شود، که علت آن به میزان مسطح و صیقلی بودن سطح مربوط می گردد.

۶. روند تغییرات اندازه ذرات بعد از ۳۰۰ دور بر دقیقه افزایشی بوده که با یکنواختی بیشتر آن همراه است.

۷. پوشش ایجاد شده بر روی سطح گلوله در سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه ضخامتی حدود ۵۰ میکرومتر دارد، این ضخامت برای نمونه ۳۰۰ دور بر دقیقه به حداقل مقدار ممکن رسیده است. اما برای نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه ضخامت مجدداً به حدود ۵۰ میکرومتر رسیده است، ولی با این اختلاف که بخش‌هایی از پوشش به لایه‌های زیرین سطح گلوله نیز راه یافته و احتمالاً باعث افزایش چسبندگی به سطح گلوله نسبت به سرعت‌های کمتر گردیده

نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی
شکل (۶) مربوط به سطح مقطع برش عرضی گلوله پوشش‌دهی شده می باشد، که با استفاده از میکروسکوپ نوری تهیه گردیده است. با توجه به این تصویر می توان دریافت که تمامی سطح توسط پوشش با ضخامت نسبتاً یکنواخت پوشانده شده است.



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع برش عرضی گلوله برای نمونه ۱۰ ساعت گروه ۱

در شکل (۷) و (۸) با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سه نمای مختلف به بررسی نمونه‌های گروه ۱ و ۲ پرداخته شده است، به این صورت که: ۱. تصاویر سمت چپ مربوط به نمای میکروسکوپی از سطح گلوله‌های آسیاکاری شده می باشند، به همراه یک تصویر کوچک ماکروسکوپی از سطح گلوله که توسط دوربین عکاسی دیجیتال تهیه گردیده است. ۲. تصاویر وسط مربوط به نمای میکروسکوپی از سطح مقطع برش عرضی گلوله جهت بررسی لایه پوشش تشکیل شده بر روی گلوله می باشند که به منظور تشخیص بهتر، با استفاده از یک خط عمودی از گلوله مجرا شده است. ۳. تصاویر سمت راست مربوط به تصاویر میکروسکوپی از پودر باقیمانده از فرآیند آسیاکاری می باشند که به منظور بررسی مورفولوژی ذرات پودر ارائه شده است.

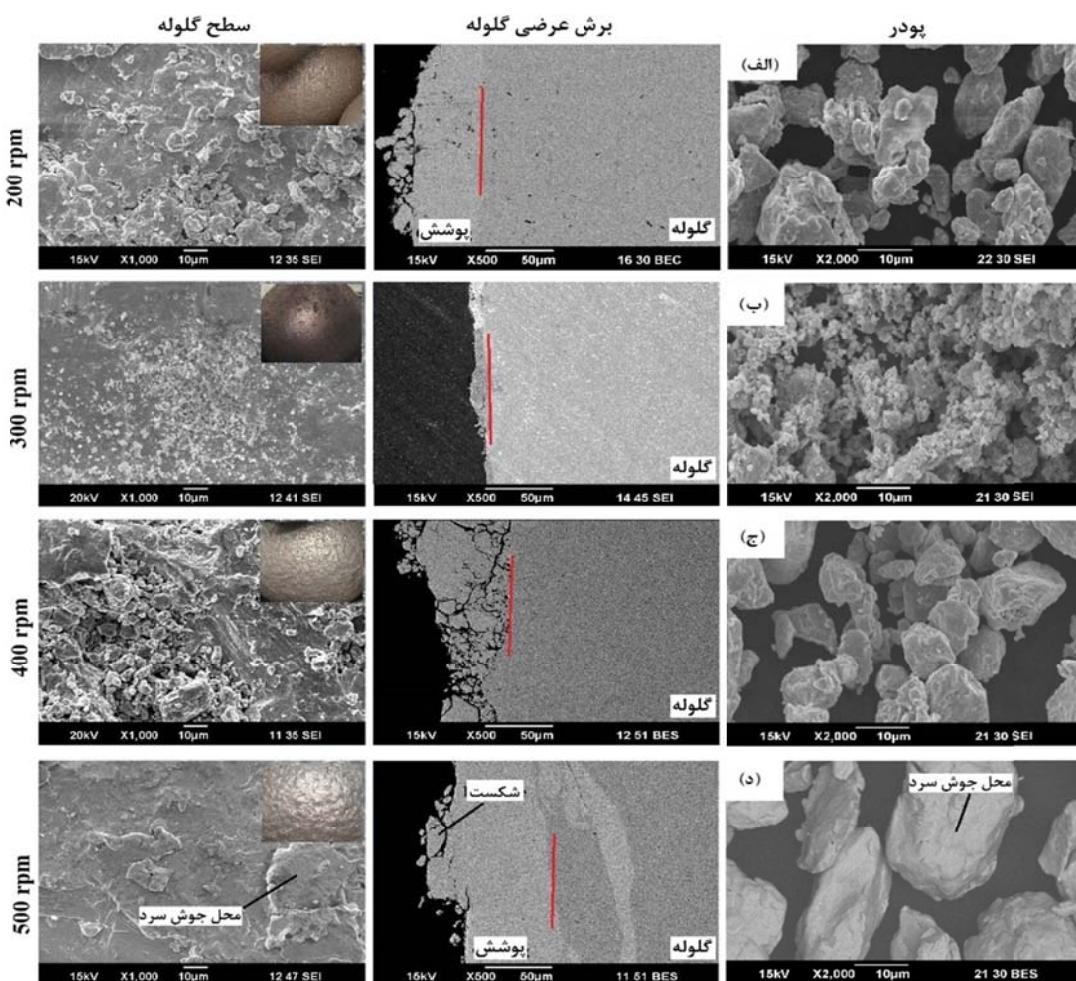
با توجه به شکل (۷) موارد ذیل ملاحظه می گردد:
۱. با مقایسه تصویر ذرات پودر مجرا با تصویر ذرات پودری که بر روی سطح گلوله برای هر نمونه می توان دریافت که، ذرات پودر مجرا و ذرات پودر

خصوص شکل (۷)، می‌توان دریافت که: ۱. به استثنای نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه در باقی نمونه‌ها، پوشش ایجاد شده در گروه ۲ به مراتب یکنواخت‌تر و ضخیم‌تر از گروه ۱ می‌باشد. ۲. افزایش انرژی آسیاکاری، باعث بهبود یکنواختی مورفولوژی ذرات و سطح پوشش و همچنین افزایش ضخامت پوشش می‌گردد. ۳. افزایش مدت زمان آسیاکاری باعث وقوع یکنواختی اندازه و مورفولوژی ذرات در سرعت‌های پایین‌تر می‌گردد. ۴. از لحاظ ظاهری، صاف‌ترین سطح متعلق به نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ می‌باشد و بیشترین ضخامت پوشش نیز متعلق به نمونه ۴۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲ (در حدود ۲۰۰ میکرومتر) می‌باشد.

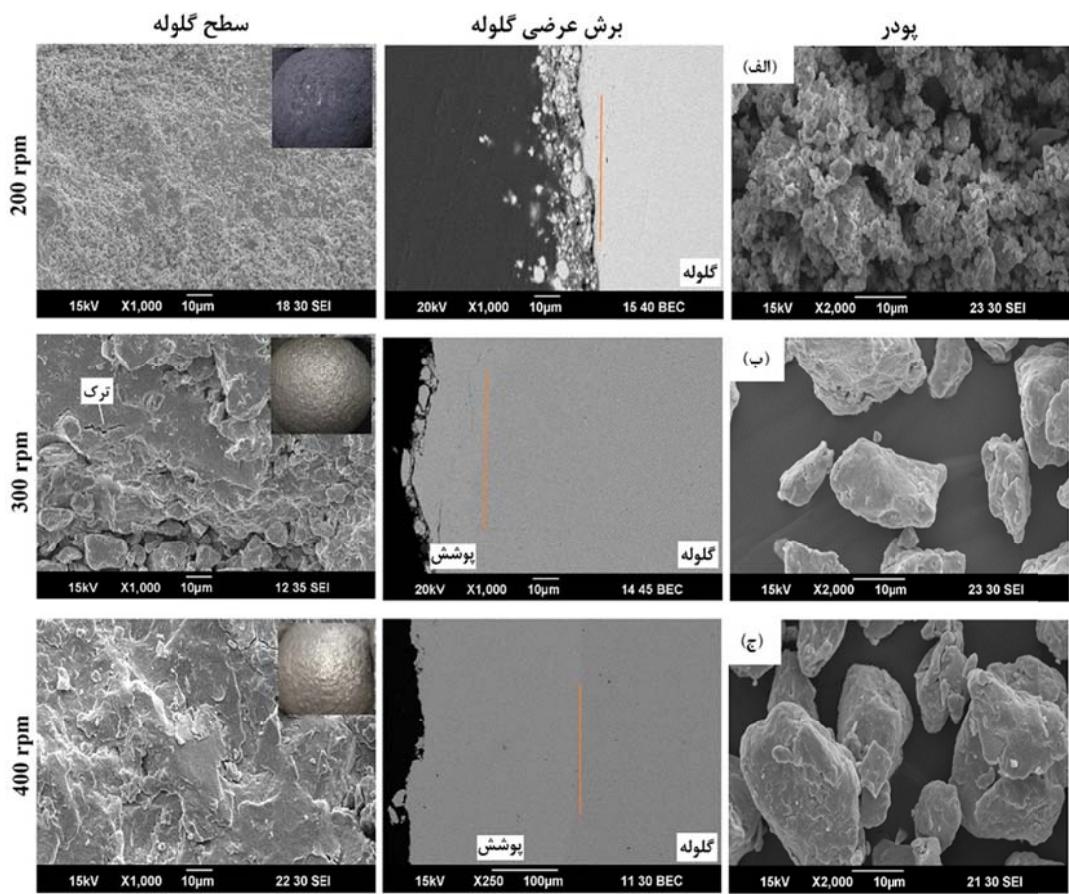
است.

۸. نتایجی که گرروپاز برای سیستم‌های پودری فلزات نرم بدست آورده است، نشان می‌دهد که از شروع فرآیند آلیاژسازی مکانیکی تا مراحل میانی عملیات، پدیده شکست ذرات پدیده غالب می‌باشد [۶]. این مطلب با کاهش اندازه ذرات در گروه ۱ از ۲۰۰ به ۳۰۰ دور بر دقیقه (شکل ۷) و در گروه ۲ از نمونه خام به نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه (شکل ۸) انطباق دارد.

شکل (۸) مشابه شکل قبل نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در سه جهت مختلف البته برای نمونه‌های گروه ۲ می‌باشد. با دقت در تصاویر شکل (۸) علاوه بر تائید مطالب مذکور در



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر بر حسب پارامتر سرعت آسیاکاری: (الف)؛ ۲۰۰؛ (ب)؛ ۳۰۰؛ (ج)؛ ۴۰۰؛ (د) ۵۰۰ دور بر دقیقه برای گروه ۱



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی پودر بر حسب پارامتر سرعت آسیاکاری: (الف)؛
ب) ۳۰۰ دور بر دقیقه برای گروه ۲
ج) ۴۰۰ دور بر دقیقه برای گروه ۱

غلظت مس بیشتر شده است. به طوری که غلظت نیکل در ذرات پودر برای گروه ۱ از حدود ۱۵٪ در نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه به حدود ۷۰٪ در نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه و برای گروه ۲ از حدود ۱۵٪ در نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه به حدود ۷۰٪ در نمونه ۴۰۰ دور بر دقیقه رسیده است.

نهایتاً با توجه به تصاویر شکل (۹) و (۱۰) می‌توان مکانیزمی با مراحل ذیل برای این فرآیند مذکور شد:
۱. جدا شدن لایه‌های نیکل از سطح گله، ۲. ورود لایه‌های نیکل به داخل پودر مس، ۳. ریز شدن لایه‌های نیکل و تبدیل به ذرات میکرونی، ۴. حل شدن آنها در ساختار کریستالی مس و ۵. نهایتاً تکرار متوالی و همزمان این چرخه.

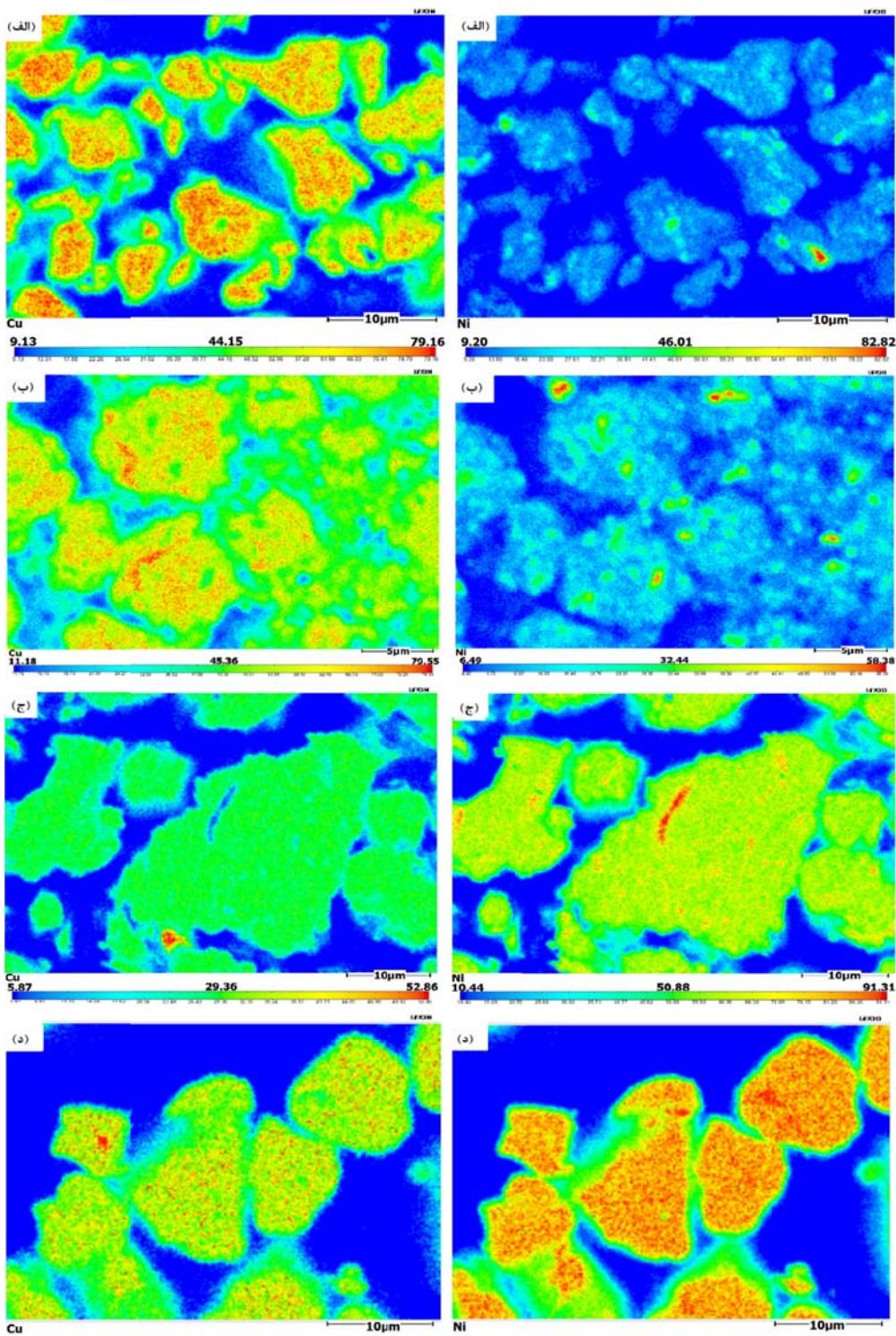
نتایج میکروآنالیز پروب الکترونی

بررسی توزیع عنصری در پودرها. به منظور بررسی نحوه توزیع عناصر نیکل و مس در ذرات پودر و پوشش ایجاد شده بر روی گله‌ها از آنالیز پروب الکترونی استفاده گردید. در شکل (۹) و (۱۰) این بررسی برای ذرات پودر قابل مشاهده می‌باشد. با توجه

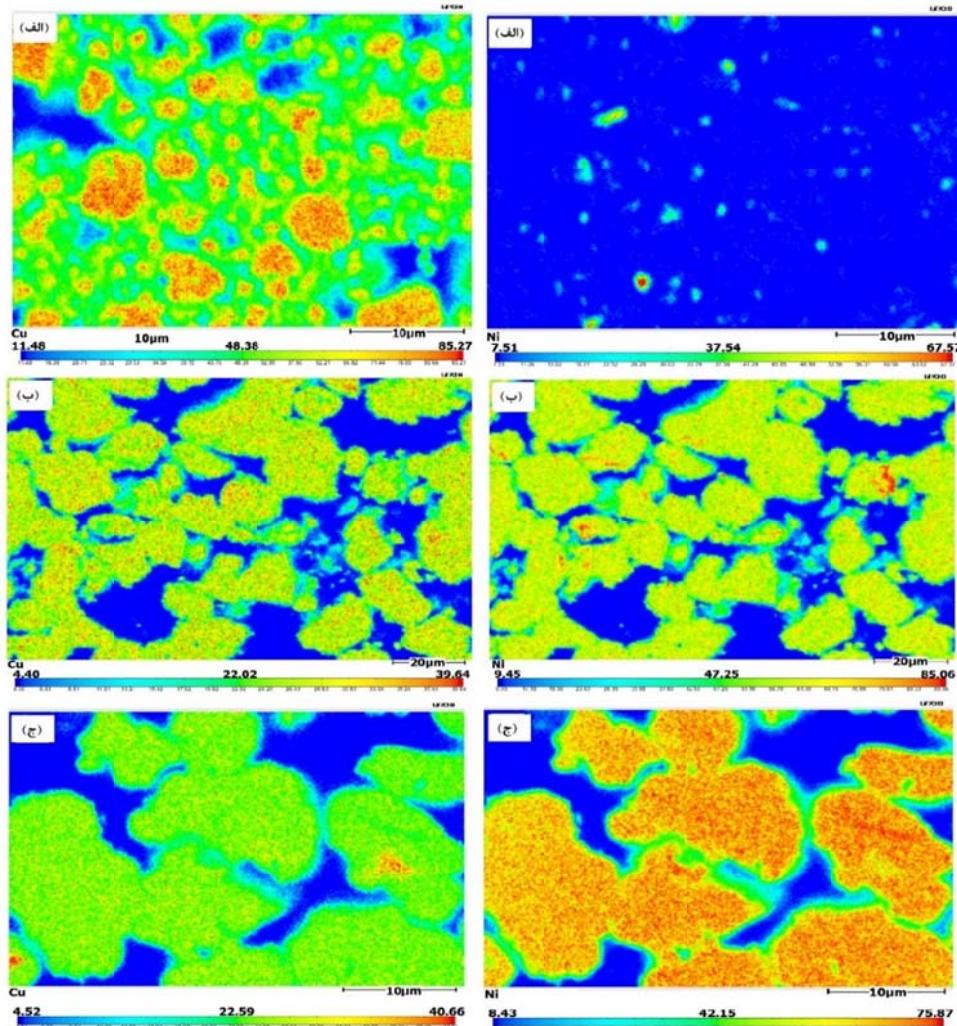
به این شکل مطالب ذیل استنباط می‌گردد:
۱. با افزایش سرعت آسیاکاری میزان غلظت نیکل در

ساختار کریستالی مس افزایش می‌یابد.
۲. تقریباً در تمامی نمونه‌ها رگه‌ها و ذرات درشتی از نیکل در داخل پودر قابل مشاهده است، که نشان دهنده جدایش لایه‌های نیکل در شرایط مختلف آسیاکاری از سطح گله می‌باشد.
۳. ملاحظه می‌گردد که در نمونه‌های ۴۰۰ دور بر دقیقه

گروه ۲ و ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ غلظت نیکل از



شکل ۹ تصاویر پریوب الکترونی جهت بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در ذرات پودر برای گروه ۱ (الف)؛ ۲۰۰ (ب)؛ ۳۰۰ (ج)؛ ۴۰۰ (د)؛ ۵۰۰ دور بر دیقه



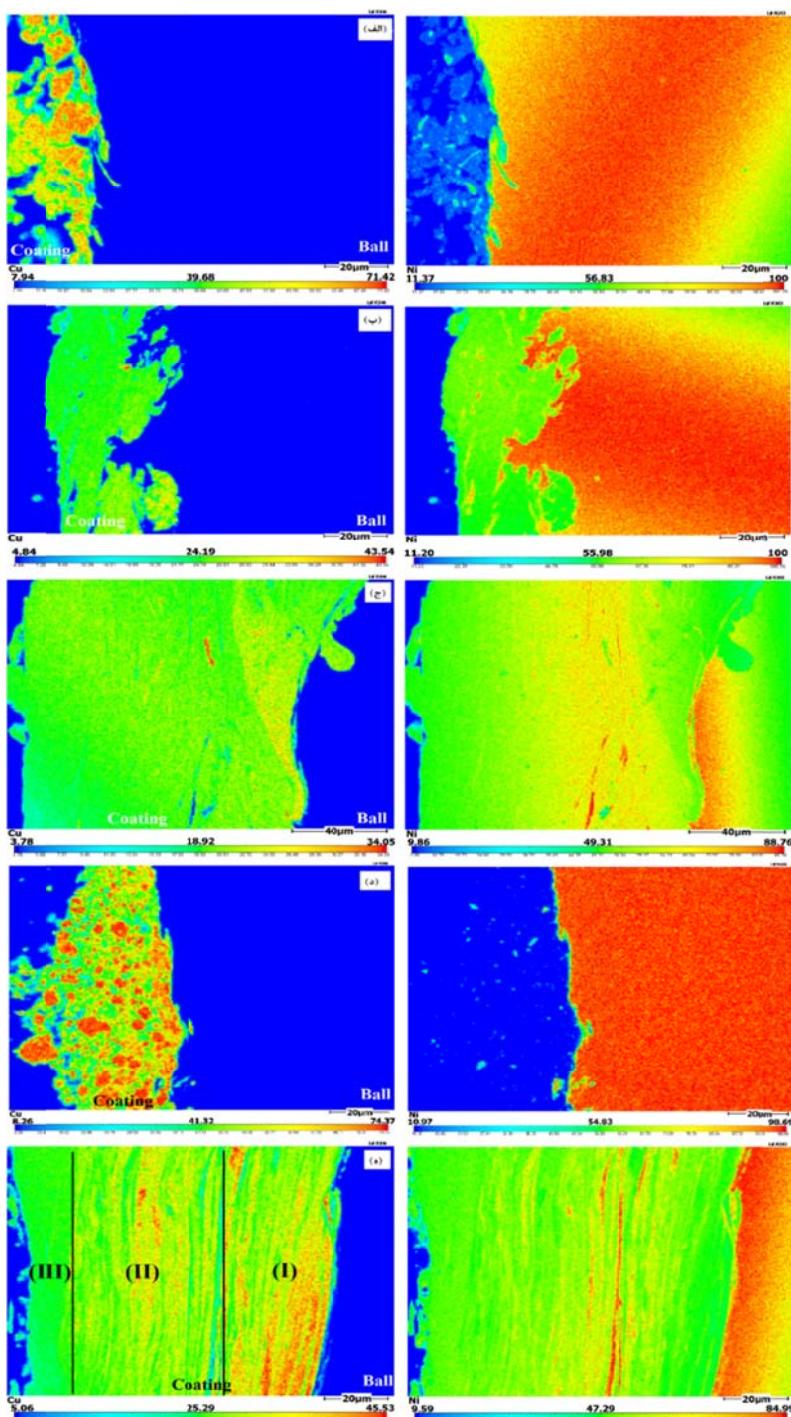
شکل ۱۰ تصاویر پروف الکترونی جهت بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در ذرات پودر برای گروه ۲ (الف)؛ ب)؛ ۳۰۰ دور بر دقیقه (ج)

های نزدیک به سطح گلوله) مخلوط غنی از مس وجود دارد، در لایه‌های قسمت دوم مخلوط متناسبی از مس و نیکل و نهایتاً در قسمت سوم ترکیب محلول جامد نیکل و مس قابل مشاهده است. که این روند، مکانیزم پیشنهادی جهت تشکیل پوشش در این سیستم را (بخش ۳-۱، بند ۳) تقویت می نماید. ضمناً با توجه به لایه‌های متناوب غنی از مس در سطح گلوله در تصویر (ه) شکل (۱۱)، این فرضیه نیز محتمل است که فرآیند چسبیدن مس به گلوله به صورت لایه‌ای بوده است؛ به طوری که احتمالاً در هر بار ضربه گلوله، مقداری از ذرات مس روی سطح گلوله فشرده شده است و به مرور زمان تحت تاثیر دمای مخصوصی بالا،

بررسی سطح مقطع برش عرضی گلوله‌ها. در شکل (۱۱) نتایج آنالیز پروف الکترونی از سطح مقطع برش عرضی گلوله جهت بررسی توزیع عنصری پوشش برای هر دو گروه ۱ و ۲ ارائه گردیده است. با عنایت به این تصاویر مطالب ذیل استخراج می گردد: ۱. در هر دو گروه با افزایش سرعت آسیاکاری ضخامت پوشش و یکنواختی توزیع عناصر در منطقه پوشش افزایش یافته است. ۲. در نمونه‌های ۲۰۰ دور بر دقیقه در هر دو گروه، ذرات درشت مس در قسمت پوشش قابل مشاهده است. ۳. در نمونه‌ی ۴۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲، روند منطقی در قرارگیری لایه‌های پوشش به نظر می‌رسد، به این صورت که در لایه‌های اولیه پوشش (لایه

و (۱۱) می توان دریافت که توزیع عنصری و ترکیب شیمیایی در قسمت پوشش و پودر برای هر نمونه از انطباق بالایی برخوردار است.

نفوذ نموده است. لذا بخشی از محلول جامد مس-نیکل در اثر چسبیدن و نفوذ تدریجی مس به سطح گلوله صورت گرفته است. از مقایسه تصاویر شکل (۹)، (۱۰)



شکل ۱۱ تصاویر پروب الکترونی جهت بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در برش عرضی از سطح مقطع گلوله‌ها برای گروه ۱
الف) ۲۰۰؛ ب) ۴۰۰؛ ج) ۵۰۰ دور بر دقیقه و برای گروه ۲ د) ۴۰۰ دور بر دقیقه

۶. از لحاظ ظاهری، صاف ترین سطح متعلق به نمونه ۵۰۰ دور بر دقيقه گروه ۱ و بیشترین ضخامت پوشش متعلق به نمونه ۴۰۰ دور بر دقيقه گروه ۲ (در حدود ۲۲۰ میکرومتر) می باشد.
۷. با توجه به آنالیزها می توان دریافت که در تمامی نمونه ها، پوشش ایجاد شده و در برخی از نمونه ها پوشش از چسبندگی بالایی برخوردار می باشد، بدین مفهوم که احتمالا در محل اتصال پوشش به زمینه و خود پوشش، تخلخل و ترک میکروسکوپی دیده نمی شود. همچنین با توجه به تصویر میکروسکوپ نوری از برش عرضی گلوله می توان دریافت که تمامی سطح توسط پوشش با ضخامت نسبتاً یکنواخت پوشانده شده است.
۸. با توجه به آنالیزهای انجام گرفته، می توان برای این فرآیند مکانیزمی با مراحل ذیل پیشنهاد نمود: ۱) جدا شدن لایه های نیکل از سطح گلوله، ۲) ورود لایه های نیکل به داخل پودر مس، ۳) ریز شدن لایه های نیکل و تبدیل به ذرات میکرونی، ۴) حل شدن آنها در ساختار کریستالی مس و ۵) نهایتاً تکرار متوالی و همزمان این چرخه.

تشکر و قدردانی

نویسنده از دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان به علت حمایت مالی و از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه Kumamoto ژاپن به خاطر حمایت در انجام آنالیزهای مربوط به این تحقیق نهایت سپاسگزاری را دارد.

نتیجه گیری

نتایج قابل استنباط از این مقاله عبارتند از:

۱. با افزایش سرعت آسیاکاری، سرعت برخورد گلوله ها افزایش، انرژی جنبشی هر ضربه افزایش، اندازه دانه کاهش، کرنش شبکه افزایش و پارامتر شبکه کاهش می یابد.
۲. با توجه به نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه های پودری مشخص شد که تکمیل تشکیل محلول جامد برای گروه ۱ در ۴۰۰ دور بر دقيقه و برای گروه ۲ در ۳۰۰ دور بر دقيقه حاصل شده است.
۳. با توجه به روند کاهش اندازه ذرات در گروه ۱ از ۲۰۰ به ۳۰۰ دور بر دقيقه و در گروه ۲ از نمونه خام به نمونه ۲۰۰ دور بر دقيقه می توان نتیجه گرفت که، در عملیات آلیاژسازی مکانیکی سیستم نیکل-مس، از شروع فرآیند تا مراحل میانی، پدیده شکست ذرات پدیده غالب می باشد.
۴. افزایش انرژی آسیاکاری، باعث بهبود یکنواختی مورفولوژی ذرات و سطح پوشش و همچنین افزایش ضخامت پوشش و یکنواختی آن از لحاظ توزیع عناصر می گردد. همچنین افزایش مدت زمان آسیاکاری باعث وقوع این مطالب در سرعت های پایین تر می گردد.
۵. مقایسه نتایج آنالیز پروب الکترونی مشخص می نماید که برای هر نمونه توزیع عنصری و ترکیب شیمیایی در قسمت پوشش و پودر از انطباق بالایی برخوردار هستند.

مراجع

1. Suryanarayana C.K., "Nanocrystalline materials-Current research and future directions", *Hyperfine Interactions*, Vol. 130, pp. 5-44, (2000).
2. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J., "Mechanical properties of nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, Vol. 51, pp. 427-556, (2006).
3. Gleiter H., "Nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, Vol. 33, pp. 223-315, (1989).
4. Fecht H., "Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition", *Nanostructured Materials*, Vol. 1, pp. 125-130, (1992).

5. Takacs L., Baláz P., Torosyan A., "Ball milling-induced reduction of MoS₂ with Al", *Journal of materials science*, Vol. 41, pp. 7033-7039, (2006).
6. Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, (2001).
7. Bateni M., Mirdamadi S., Ashrafizadeh F., Szpunar J., Drew R., "Oxidation behaviour of titanium coated copper substrate", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 139, pp. 192-199, (2001).
8. Shams El Din A., El Dahshan M., Taj El Din A., "Dissolution of copper and copper-nickel alloys in aerated dilute HCl solutions", *Desalination*, Vol. 130, pp. 89-97, (2000).
9. Jena P., Brocchi E., Motta M., "Preparation of Cu-Ni alloys through a new chemical route", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35, pp. 1107-1112, (2004).
10. Glibin V., Kuznetsov B., Vorobyova T., "Investigation of the thermodynamic properties of Cu–Ni alloys obtained by electrodeposition or by casting", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 386, pp. 139-143, (2005).
11. Chatterjee J., Bettge M., Haik Y., Jen Chen C., "Synthesis and characterization of polymer encapsulated Cu–Ni magnetic nanoparticles for hyperthermia applications", *Journal of magnetism and magnetic materials*, Vol. 293, pp. 303-309, (2005).
12. Niu H., Chen Q., Lin Y., Jia Y., Zhu H., Ning M., "Hydrothermal formation of magnetic Ni–Cu alloy nanocrystallites at low temperatures", *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 1054, (2004).
13. Bettge M., Chatterjee J., Haik Y., "Physically synthesized Ni-Cu nanoparticles for magnetic hyperthermia", *Biomagnetic research and technology*, Vol. 2, pp. 4, (2004).
14. Durivault L., Brylev O., Reyter D., Sarrazin M., Bélanger D., Roué L., "Cu–Ni materials prepared by mechanical milling: their properties and electrocatalytic activity towards nitrate reduction in alkaline medium", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 432, pp. 323-332, (2007).
15. Guerrero-Paz J., Jaramillo-Vigueras D., "Comparison of grain size distributions obtained by XRD and TEM in milled FCC powders", *Nanostructured materials*, Vol. 11, pp. 1195-1204, (1999).
16. Guerrero-Paz J., Jaramillo-Vigueras D., "Nanometric grain formation in ductile powders by low-energy ball milling", *Nanostructured materials*, Vol. 11, pp. 1123-1132, (1999).
17. Hellstern E., Fecht H., Garland C., Johnson W., McCandish L., Polk D., et al., "Multicomponent ultrafine microstructures", *Proceedings of Materials Research Society*, pp. 137-142, (1989).
18. Karimbeigi A., Zakeri A., Sadighzadeh A., "Effect Of Composition And Milling Time On The Synthesis Of Nanostructured Ni-Cu Alloys By Mechanical Alloying Method", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 10, (2013).
19. Subramanian P.R., Phase diagrams of binary copper alloys, Vol. 10: Asm Intl, (1994).
20. Weertman J.R., "Mechanical behavior of nanocrystalline metals", William Andrew Publishing, 13 Eaton Avenue, Norwich, NY 13815, USA, pp. 397-421, (2002).

21. Kuschke W.M., Keller R.M., Grahle P., Mason R., Arzt E., "Mechanisms of powder milling investigated by X-ray diffraction and quantitative metallography", *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 86, pp. 804-813, (1995).
22. Kaffash H., Shokuhfar A., Rezaie H.R., Mostaed E., Mostaed A., "Effects of Milling Time and Impact Force on the Mutual Diffusion of Cu and Fe during Synthesis of Nanostructured Fe-50% Cu Alloy via Mechanical Alloying Process", *Defect and Diffusion Forum*, pp. 1262-1266, (2010).
23. Lü L., Lai M., Zhang S., "Fabrication of NiAl intermetallic compound using mechanical alloying technique", *Journal of materials processing technology*, vol. 48, pp. 683-690, (1995).
24. Suryanarayana C., Norton M.G., "X-ray diffraction: a practical approach", *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 4, pp. 513-515, (1998).
25. Pabi S., Joardar J., Manna I., Murty B., "Nanocrystalline phases in CuNi, CuZn and NiAl systems by mechanical alloying", *Nanostructured Materials*, vol. 9, pp. 149-152, (1997).
26. Barret C.S., "Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles, and Data", McGraw-Hill book Company, (1952).
27. Lemine O., Alyamani A., Sajieddine M., Bououdina M., "Characterization of α -Fe 2 O 3 nanoparticles produced by high energy ball milling", *Proceedings of the 1st WSEAS international conference on Nanotechnology*, pp. 66-69, (2009).
28. Suryanarayana C., Norton M.G., "X-ray diffraction: a practical approach", Springer, (1998).
29. Tilley R.J., "Crystals and crystal structures", John Wiley & Sons, (2006).
30. Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, (2001).
31. Abdellaoui M., Gaffet E., "A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled NiZr", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 209, pp. 351-361, (1994).
32. Abdellaoui M., Gaffet E., "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 43, pp. 1087-1098, (1995).
33. Maurice D., Courtney T.H., "Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26, pp. 2437-2444, (1995).
34. Maurice D., Courtney T.H., "Modeling of mechanical alloying: Part II. development of computational modeling programs", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26, pp. 2431-2435, (1995).
35. Maurice D.R., Courtney T.H., "The physics of mechanical alloying: a first report", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 21, pp. 289-303, (1990).
36. Cangiano M.A, Ojeda M.W., Carreras A.C., González J.A., Ruiz M.C., "A study of the composition

- and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides", *Materials Characterization*, Vol. 61, pp. 1135-1146, (2010).
37. Fecht H., Hellstern E., Fu Z., Johnson W., "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 21, pp. 2333-2337, (1990).
 38. Kotresh M., Benal M., "Review: Copper Based Shape Memory Alloy For Reinforcing Into Adaptive Composites", (2014).
 39. Xiao Z., Li Z., Fang M., Xiong S., Sheng X., Zhou M., "Effect of processing of mechanical alloying and powder metallurgy on microstructure and properties of Cu–Al–Ni–Mn alloy", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 488, pp. 266-272, (2008).
 40. Guerrero-Paz J., Jaramillo-Vigueras D., "Particle size evolution in Cu-15at% Al mechanically alloyed", *Nanostructured Materials*, Vol. 10, pp. 1209-1222, (1998).
 41. Farahbakhsh I., Zakeri A., Manikandan P., Tanaka S., Hokamoto K., "Effect of Mechanical Alloying Parameters on the Formation of Ni–Cu Solid Solution Coating on the Ni Balls", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, pp. 01BE06-01BE06-7, (2011).
 42. Eckert J., Holzer J.C., Krill C.E., Johnson W.L., "Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition", *Journal of Materials Research*, Vol. 7, pp. 1751-1761, (1992).
 43. El-Eskandarany M.S., "Mechanical Alloying For Fabrication Of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications, (2001).

تأثیر ترکیبات بین فلزی بر استحکام جوش‌های غیرهمجنس اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای آلومینیم/فولاد*

اسکندر فریدونی^(۱) مجتبی موحدی^(۲) امیرحسین کوکبی^(۳)**چکیده**

هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر ترکیبات بین فلزی بر استحکام جوش‌های اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای آلومینیم-فولاد بوده است. متغیرهای فرایند، سرعت چرخشی و زمان ماند ابزار بودند. بررسی‌های ریزساختاری فصل مشترک اتصال توسط میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی رویشی انجام پذیرفت. نتایج آزمون کشش-سیرشن نشان داد که در تمامی سرعت‌های چرخشی مورد استفاده، استحکام اتصالات با افزایش زمان ماند، افزایش می‌یابد. علاوه بر این، در زمان‌های ماند مشابه، سرعت‌های چرخشی بالاتر منجر به دست یابی به اتصالات مستحکم‌تری گردید. مشاهدات ریزساختاری فصل مشترک اتصال، نشان داد که رشد خیامت لایه بین فلزی تا ۵ میکرومتر منجر به افزایش استحکام جوشها می‌گردد.

واژه‌های کلیدی Al-5083، St-12، جوش اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای، ترکیبات بین فلزی، استحکام کششی-برشی.

The Effect of Intermetallic Compounds on the Strength of Dissimilar Friction

Stir Spot Welded Al/Steel Joints

E. Fereiduni M. Movahedi A. H. Kokabi

Abstract

The aim of the present study is to investigate the effect of Al-Fe intermetallic compounds on the strength of friction stir spot welded (FSSW) joints. The tool rotational speed and dwell time were the studied process parameters. The microstructure of the joint interface was characterized using optical and scanning electron microscopes. Tensile-shear testing results showed that the strength of the welds improved with the enhancement of dwell time for all of the applied rotational speeds. Furthermore, for a given dwell time, higher rotational speeds led to stronger joints. Microstructural observations revealed that the strength of the welds increased with the growth of the intermetallic layer thickness up to 5 μm .

Key Words Al-5083, St-12, Friction Stir Spot Welding, Intermetallic Compounds, Tensile-Shear Strength.

*نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۵/۲۸ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۱/۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد گرایش جوشکاری، دانشگاه صنعتی شریف.

Email: m_movahedi@sharif.edu

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

(۳) استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف.

از سوی دیگر، استفاده از فرآیند جوشکاری مقاومتی نقطه‌ای به منظور ایجاد اتصال بین آلومینیم و فولاد منجر به تشکیل ترکیبات بین فلزی ترد و ضخیم شده که می‌تواند کارآئی اتصال را به شدت تحت تأثیر قرار دهد [۲،۳].

فرآیند جوشکاری اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای به عنوان شاخه‌ای از فرآیند جوشکاری اصطکاکی تلاطمی در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته است. حین این فرآیند، ابزار در حال چرخش تا عمق مشخصی (عمق نفوذ) به درون ورق‌هایی که بر روی یکدیگر قرار گرفته‌اند وارد می‌شود. پس از گذشت مدت زمان مشخص (مدت زمان ماند)، ابزار از درون قطعه کار خارج شده و سوراخی را بر جای می‌گذارد. حرارت ایجاد شده در اثر اصطکاک بین پین و قطعه کار منجر به نرم شدن مواد اطراف پین می‌شود. در نتیجه مواد حرارت دیده و نرم شده، تغییر شکل پلاستیک داده و در نهایت اتصال حالت جامد در فصل مشترک ورق‌های بالایی و پایینی برقرار می‌شود [۵].

فرآیند جوشکاری اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای به عنوان جایگزین روش جوشکاری مقاومتی در حال ارزیابی است. این روش، آن‌گونه که شرکت مزدا ادعا کرده است، دارای بیش از ۹۰٪ صرفه‌جویی در مصرف انرژی و ۴۰٪ صرفه‌جویی در هزینه‌ی تجهیزات نسبت به فرآیند مقاومتی نقطه‌ای می‌باشد [۶]. فرآیند جوشکاری اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای به عنوان یک فرآیند حالت جامد قادر است برخی معایب فرآیند جوشکاری مقاومتی نقطه‌ای مانند تشکیل لایه‌های ضخیم بین فلزی و ذوب ترجیحی آلومینیم را تا حدود زیادی برطرف سازد.

البته به دلیل جدید بودن فرآیند جوشکاری اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای در اتصال آلیاژهای آلومینیم به فولاد، تاکنون مطالعات چندانی در این زمینه انجام نپذیرفته است. سان و همکارانش [۷] به صورت موفقیت آمیزی آلومینیم آلیاژ Al-۶۰۶۱ و فولاد ساده کربنی را با استفاده از این فرآیند به یکدیگر متصل نمودند. مشاهدات آن‌ها حاکی از آن است که هیچ‌گونه

مقدمه

اهمیت ایجاد اتصال بین قطعاتی از جنس آلیاژهای آلومینیم و فولاد فراهم آوردن امکان استفاده از خواص ویژه این آلیاژها به صورت همزمان است. در حالی که آلیاژهای فولادی، استحکام لازم برای سازه‌ها را تضمین می‌کنند، آلیاژهای آلومینیم نیز موجب کاهش وزن و افزایش مقاومت به خوردگی این سازه‌ها می‌شوند [۱]. قطعات دوجنسی آلومینیم-فولاد در صنایع مختلفی همچون کشتی سازی، خودروسازی، هواپضا و شیمیابی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اگرچه عمدۀ کاربرد این قطعات در صنایع خودروسازی و کشتی سازی می‌باشد بطوریکه در بسیاری از خودروهای امروزی، بخش‌هایی از بدنه، کاپوت، صندوق عقب و اگزوژها از این قطعات ساخته می‌شوند.

با توجه به خواص فیزیکی، شیمیابی و مکانیکی کاملاً متفاوت آلیاژهای آلومینیم و فولاد، استفاده از روش‌های متدائل جوشکاری ذوبی برای اتصال این آلیاژها به یکدیگر با مشکلاتی روبروست. اختلاف زیاد دمای ذوب آلیاژهای آلومینیم و فولاد منجر به ذوب ترجیحی آلومینیم نسبت به فولاد می‌شود. علاوه بر این با ذوب اجزای اتصال، میزان نفوذ و واکنش‌های شیمیابی نیز افزایش پیدا کرده که نتیجه آن تشکیل لایه‌های بین فلزی ترد AI-Fe با ضخامت زیاد است. حضور این لایه‌های ترد و ضخیم می‌تواند باعث شکست اتصال در حین انقباض حاصل از سردشدن و یا فرآیندهای شکل دهنده شود. همچنین آلیاژهای آلومینیم ضریب انبساط حرارتی بیشتری نسبت به فولاد دارند و در نتیجه تنش‌های حرارتی حاصل در حین سردشدن جوش می‌تواند زمینه ساز شکست اتصال باشد.

به عنوان نوعی از فرآیندهای جوشکاری ذوبی، فرآیند جوشکاری مقاومتی نقطه‌ای برای اتصال ورق‌های آلومینیم به فولاد در صنایع مختلف استفاده می‌شود. اگرچه، این فرآیند برای اتصال دهنی فلزات و آلیاژهای سبک دارای محدودیت‌هایی چون هدایت حرارتی و الکتریکی بالای فلزات سبک، مستهلك و فرسوده شدن الکترودها حین ایجاد اتصال، اعوجاج حرارتی زیاد و استحکام پایین اتصال می‌باشد [۲،۳،۴].

نداشته و حتی می‌تواند منجر به افزایش آن گردد. آن‌ها همچنین گزارش کرده‌اند که افزایش ضخامت بین فلزی‌ها به مقادیر بیشتر از ۱۰ میکرومتر، افت استحکام را به همراه خواهد داشت [۱۲، ۱۳، ۱۴]. در پژوهشی دیگر، موحدی و همکارانش [۱۵] تاثیر عملیات آنیل را بر روی استحکام اتصالات غیر همجنسب اصطکاکی تلاطمی آلیاژ آلمینیم Al-۵۰۸۳ و فولاد ۶۰۶۱-۶ و فولاد DC۰۴ پرداختند. مشاهدات فصل مشترک اتصال توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که هیچ‌گونه ترکیب بین فلزی تشکیل نشده است. محققین یاد شده معتقدند که برقراری یک اتصال اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای مستحکم در صورتی امکان‌پذیر خواهد بود که ترکیبات بین فلزی در امتداد فصل مشترک تشکیل نشده باشند. این در حالی است که نتایج گزارش شده توسط بوزی و همکارانش [۹] در اتصال اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای آلیاژ آلمینیم ۶۰۶۱-۶ و فولاد عاری از بین‌نشینی‌ها (interstitial free) Al حاکی از آن است که حضور بین فلزی‌ها در فصل مشترک به منظور دست‌یابی به استحکام مطلوب ضروری می‌نماید. موحدی و همکارانش [۱۰] به بررسی اتصالات نوردی آلیاژ آلمینیم ۱۱۰۰ و فولاد St-۱۲ پرداخته‌اند در حالی که تاناکا و همکارانش [۱۱] جوشکاری اصطکاکی تلاطمی آلیاژ آلمینیم ۷۰۷۵-T6 و فولاد با کربن متوسط را مورد بررسی قرار داده‌اند. محققین یاد شده معتقدند که تشکیل ترکیبات بین فلزی در فصل مشترک اتصال، بدون توجه به ضخامت آن‌ها، منجر به کاهش استحکام اتصالات می‌گردد. از طرف دیگر، دسته‌ای دیگر از محققین معتقدند که شکل‌گیری ترکیبات بین فلزی با ضخامت کمتر از ۱۰ میکرومتر در فصل مشترک اتصال هیچ‌گونه تاثیر مخربی بر استحکام

متغیرهای مختلفی در فرآیند جوشکاری اصطکاکی

تلاطمی نقطه‌ای موثر می‌باشد که باید اثرات هر کدام از آن‌ها بر روی خواص جوش‌ها مورد بررسی قرار گیرد. از جمله این متغیرها می‌توان به هندسه، سرعت چرخشی، سرعت ورود، زمان ماند و عمق فروروی ابزار جوشکاری اشاره کرد. این متغیرها منجر به تاثیرگذاری بر روی مقدار حرارت تولیدی و همچنین سیلان پلاستیک مواد شده و در نتیجه خواص مکانیکی اتصالات را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهند. در پژوهش حاضر سعی بر آن است که تاثیر دو متغیر سرعت چرخشی و زمان ماند بر روی تشکیل بین فلزی‌ها و در نتیجه استحکام اتصالات اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای مورد بررسی قرار گیرد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی ورق‌های آلمینیم Al-۵۰۸۳-H۳۲۱ و فولاد St-۱۲ مورد استفاده در این تحقیق (درصد وزنی)

	منیزیم	منگنز	سیلیسیم	آهن	
Al-۵۰۸۳-H۳۲۱	۴/۴۵	۰/۴۷	۰/۴۹	۰/۲	
St-۱۲ آنیل شده	۰/۵	۰/۰۴	سیلیسیم	منگنز	کربن

جدول ۲ خواص مکانیکی ورق‌های آلومینیم H۳۲۱ و فولاد St-۱۲

	سختی ویکرز (HV20Kg)	استحکام تسلیم (MPa)	استحکام کششی (MPa)	درصد ازدیاد طول
Al-۵۰۸۳-H۳۲۱	۷۵/۷	۲۶۴	۳۲۲	۷
St-۱۲ آنیل شده	۷۳/۷	۱۹۳	۲۸۴	۴۸

در زمان‌های ماند کوتاه می‌گردید. نرخ فروروی ابزار درون ورق‌ها برابر با $0/11$ میلی‌متر بر ثانیه بود. استحکام کششی - برشی نمونه‌ها توسط دستگاه کشش Instron و با نرخ کششی برابر با 5 میلی‌متر بر دقیقه تعیین شد و نتایج به صورت حداکثر نیروی قابل تحمل جوش‌ها ارائه گردید. مقادیر نیروی گزارش شده برای هر کدام از حالت‌های جوشکاری مربوط به میانگین 3 آزمون می‌باشد. شایان ذکر است که به منظور جلوگیری از پیچش و عدم همراستایی ورق‌ها حین انجام آزمون کشش از قید و بند استفاده شد. مقاطع عرضی نمونه‌ها پیش و پس از آزمون کشش توسط میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی مشاهده گردید و ارتباط بین ریزساختار فصل مشترک اتصال و استحکام نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ورق‌های فولادی توسط محلول نایتال 2 درصد حکاکی شدند در حالی که ورق‌های آلومینیمی با استفاده از محلول بارکر در ولتاژ 20 ولت و به مدت زمان 3 دقیقه حکاکی الکتروشیمیایی گردیدند. ترکیب شیمیایی محلول بارکر مورد استفاده در جدول (۳) گزارش شده است.

جدول ۳ ترکیب شیمیایی محلول بارکر مورد استفاده به منظور حکاکی الکتروشیمیایی ورق آلومینیم

ترکیب	نام محلول
5 میلی لیتر HBF_4 در 200 میلی لیتر آب مقطّر	بارکر (Barker)

نتایج و بحث

مشاهدات ریزساختاری جوش قبل از آزمون کشش نمای ماکروسکوپی از مقاطع عرضی جوش اصطکاکی

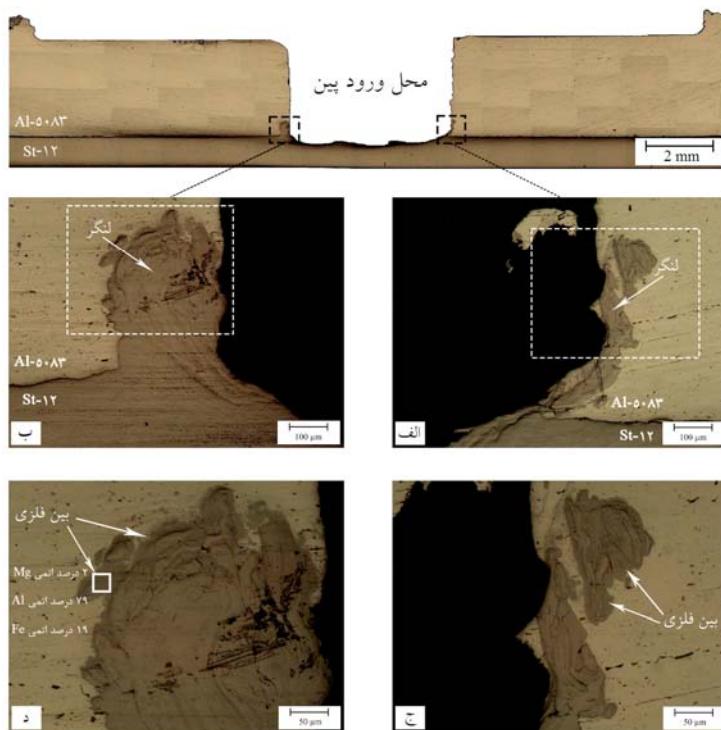
مواد و روش انجام تحقیق

مواد مورد استفاده در این تحقیق ورق‌های آلیاژ آلومینیم Al-۵۰۸۳-H۳۲۱ و فولاد St-۱۲ آنیل شده به ترتیب با ضخامت‌های 3 و 1 میلی‌متر بودند. ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی ورق‌ها به ترتیب در جداول (۱) و (۲) ارائه شده است. در ابتدا نمونه‌ها در ابعاد 35×100 میلی‌متر تهیه شده و پس از آن سطوحی از ورق‌ها که قرار بود به یکدیگر متصل گردند، توسط برس آماده‌سازی مکانیکی شدند. سپس دو سطح یاد شده با میزان همپوشانی 35 میلی‌متر بر روی یکدیگر گذاشته شدند به نحوی که ورق آلومینیمی در بالا و ورق فولادی در پایین قرار داشت. عملیات جوشکاری توسط دستگاه جوشکاری اصطکاکی تلاطمی و به صورت نقطه‌ای انجام پذیرفت به نحوی که جوش‌ها در مرکز ناحیه همپوشانی یاد شده با ابعاد 35×35 میلی‌متر واقع شدند. ابزار مورد استفاده دارای قطر شانه، قطر پین و ارتفاع پینی به ترتیب برابر با 20 ، 5 و $3/2$ میلی‌متر بود. انتخاب ارتفاع پین یاد شده بدین دلیل بود تا بتوان از یک طرف سایش ابزار به واسطه ورود کم آن $0/2$ میلی‌متر) به ورق فولادی را به حداقل رساند و از طرف دیگر نیز اتصال مطلوبی را ایجاد نمود. جنس ابزار یاد شده نیز از فولاد ابزار H-۱۳ عملیات حرارتی شده با سختی 53 راکول C انتخاب گردید. سرعت‌های چرخشی 800 و 900 دور بر دقیقه هر کدام برای مدت زمان‌های ماند 5 ، 10 و 15 ثانیه به منظور جوشکاری نمونه‌ها به کار گرفته شدند. شایان ذکر است که برقراری اتصال با اعمال سرعت‌های چرخشی کمتر از 800 دور بر دقیقه امکان‌پذیر نبود. این در حالی است که اعمال سرعت‌های چرخشی بالاتر از 1100 دور بر دقیقه نیز منجر به سایش شدید و از بین رفتن پین حتی

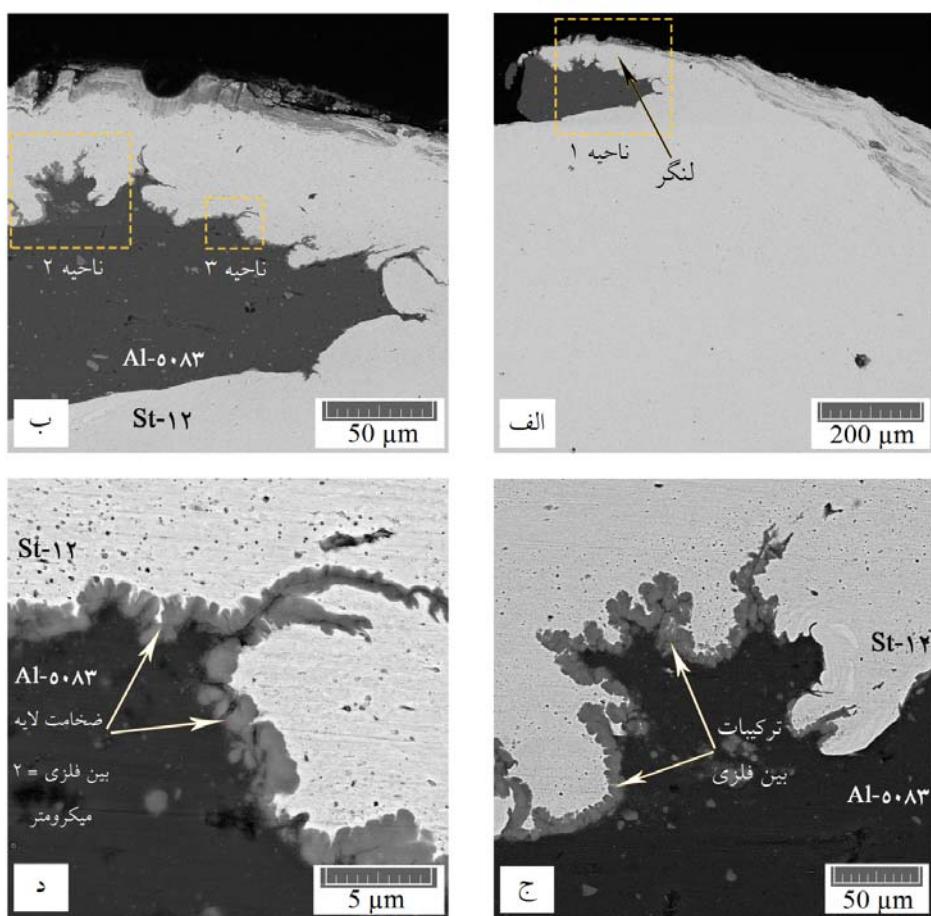
آلومینیمی در نواحی اطراف پین گردید و در نهایت باعث ایجاد قفل‌های مکانیکی ماکروسکوپی (لنگر) شد. علاوه بر این، همان‌گونه که در شکل‌های (۱-ج و د) نشان داده شده است، بین فلزی‌های Al-Fe نیز در اطراف لنگرهای به وجود آمده‌اند. نتایج آزمون EDS از مناطق یاد شده این موضوع را تایید می‌کند (شکل-۱). همان‌گونه که دیده می‌شود، ترکیبات بین فلزی حاوی عنصر آهن، منیزیم و آلومینیم می‌باشند. گرچه شناسایی دقیق ترکیبات بین‌فلزی آهن و آلومینیم با استفاده از آزمون EDS امکان‌پذیر نمی‌باشد، اما تحقیقات انجام‌شده در زمینه زوج‌های نفوذی فولاد و آلومینیم در اتصالات حالت جامد نشان می‌دهد که لایه بین‌فلزی در فصل مشترک اتصال Fe₂Al بوده و یا ترکیبی از دو زیر لایه FeAl₃ و Fe₂Al به ترتیب در مجاورت ورق‌های آلومینیمی و فولادی می‌باشد [۱۵] و

[۱۶]

تلاطمی نقطه‌ای در شکل (۱) دیده می‌شود. تصاویر با بزرگنمایی بالاتر از مناطق مشخص شده در نمای ماکروسکوپی در شکل‌های (۱-الف و ب) نشان داده شده است. علاوه بر این، ریزساختارهای با بزرگنمایی بالاتر از مناطق نشان داده شده در شکل‌های (۱-الف و ب) نیز به ترتیب در شکل‌های (۱-ج و د) به تصویر کشیده شده است. همان‌گونه که ذکر شد، در این تحقیق از ابزاری با قطر پین ۵ میلی‌متر استفاده شد که منجر به ایجاد خروهای با قطر ۵ میلی‌متر در مرکز جوش و هنگام خروج پین از قطعه کار پس از اتمام فرآیند جوشکاری گردید. به دلیل آنکه ابزار مورد استفاده ارتفاع پینی برابر با $\frac{3}{2}$ میلی‌متر داشت و ضخامت ورق آلومینیمی نیز ۳ میلی‌متر بود، تحت شرایطی که شانه ابزار به سطح قطعه کار رسید، ابزار به میزان $\frac{1}{2}$ میلی‌متر به درون ورق فولادی وارد شد. نفوذ یاد شده منجر به سیلان مواد از ورق فولادی به سمت ورق



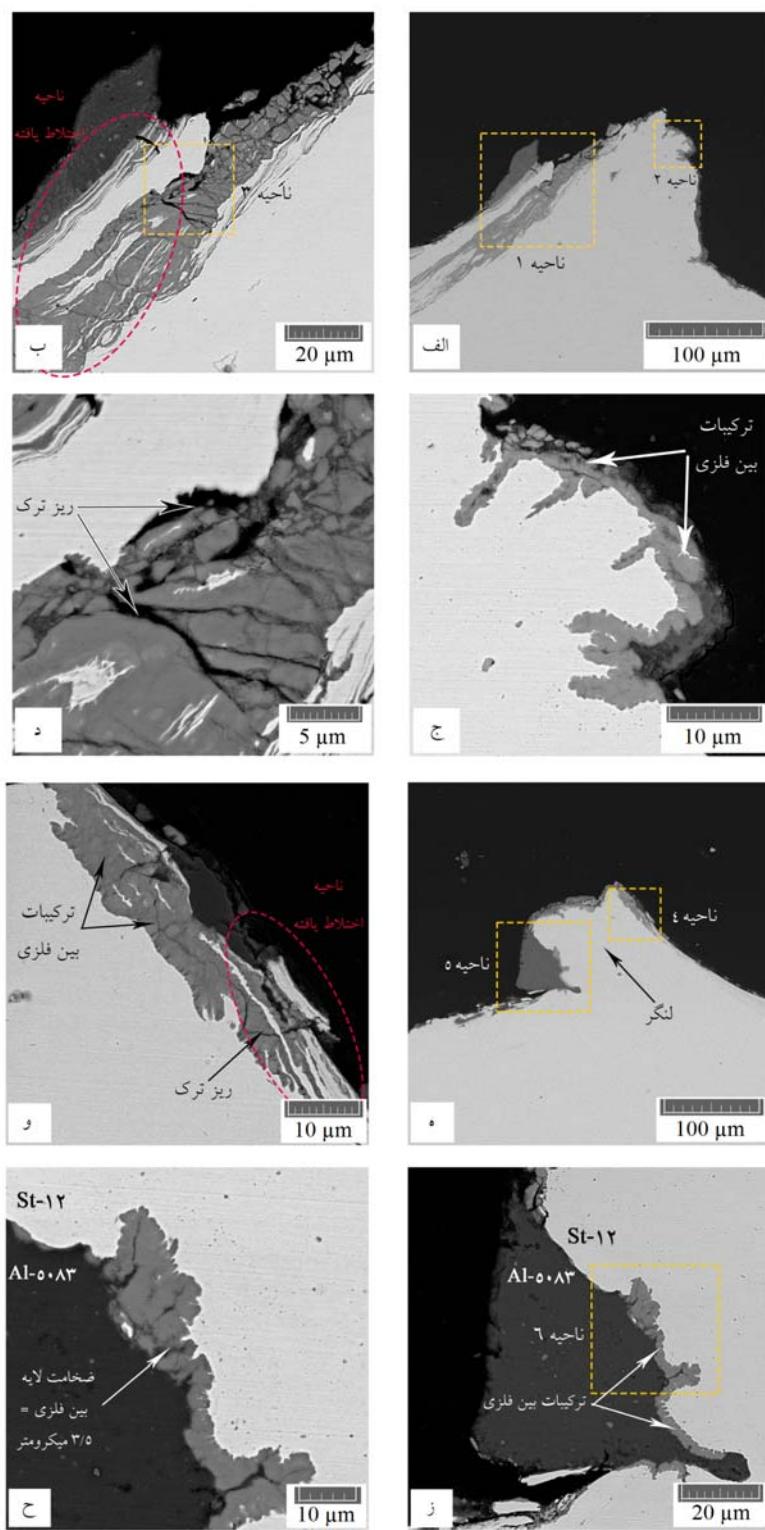
شکل ۱ نمای ماکروسکوپی از مقطع عرضی جوش اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای به همراه: (الف) و (ب) ریزساختار نواحی اطراف لنگرهای؛ (ج) و (د) بزرگنمایی مناطق مشخص شده در (الف) و (ب)؛ (د) ترکیب شیمیایی بین‌فلزی موجود در اطراف لنگرهای



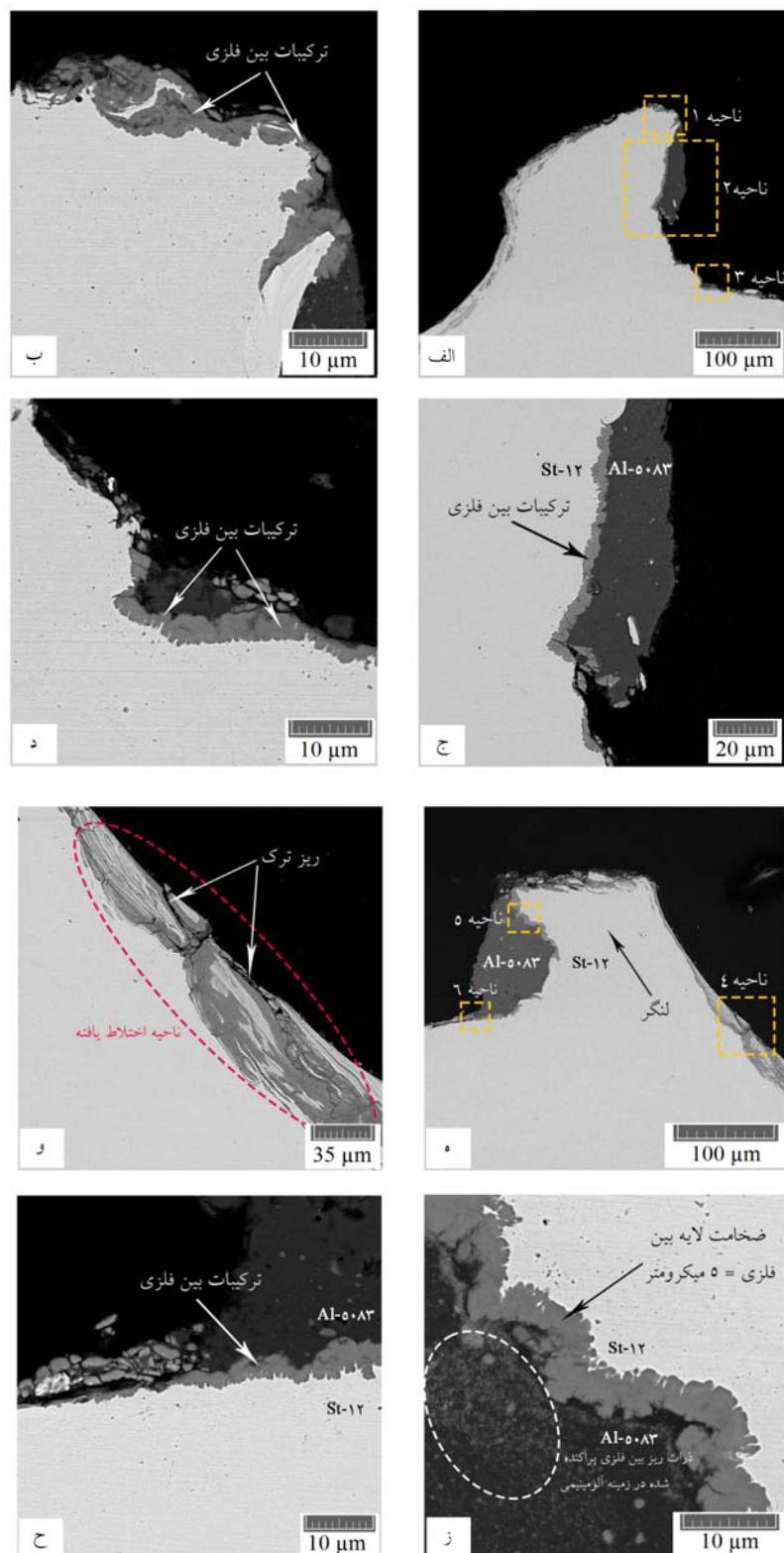
شکل ۲ مشاهدات ریزساختاری میکروسکوپ الکترونی رویشی ورق فولادی پس از شکست در آزمون کشش برای نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 900 دور بر دقیقه و زمان ماند 5 ثانیه؛ (الف) نشان دهنده لنگر؛ (ب) بزرگنمایی ناحیه 1 مشخص شده در شکل 2 (الف)؛ (ج) و (د) بزرگنمایی نواحی 2 و 3 در شکل 2 (ب)

بزرگنمایی بالاتر ناحیه 1 شکل (2-الف) در شکل (2-ب) نشان داده شده است. این در حالی است که شکل های (2-ج) و (2-د) به ترتیب بیانگر ریزساختار نواحی 2 و 3 در شکل (2-ب) می باشند. مشاهده دقیق مناطق اطراف لنگر در شکل های (2-ج) و (2-د) حاکی از وجود بین فلزی ها در این نواحی است. علاوه بر این، بخشی از شکست نیز مربوط به آلومینیمی است که در مجاورت لنگر وجود داشته است (شکل 2-الف).

بررسی ریزساختار ناحیه اتصال پس از آزمون کشش مشاهدات ریزساختاری در طرف ورق فولادی. پس از شکست نمونه ها، از ورق های فولادی و آلومینیمی جدا شده مقاطع عرضی تهیه شد و بررسی های ریزساختاری توسط میکروسکوپ های نوری و الکترونی رویشی انجام پذیرفت. مشاهدات مربوط به ناحیه جدایش در ورق فولادی در شکل های $(2, 3$ و $4)$ ارائه گردیده است. تصاویر نشان داده شده در شکل (2) مربوط به نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 900 دور بر دقیقه و مدت زمان ماند 5 ثانیه می باشند. همان گونه که در شکل (2-الف) دیده می شود، شکست این نمونه از نواحی اطراف لنگر رخ داده است. ریزساختار با



شکل ۳ مشاهدات ریزساختاری میکروسکوب الکترونی روپوشی ورق فولادی پس از شکست در آزمون کشش برای نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی ۱۱۰۰ دور بر دقیقه و زمان ماند ۱۰ ثانیه؛ (الف) و (ه) نشان دهنده لگر؛ (ب) و (ج) بزرگنمایی نواحی ۱ و ۲ در شکل ۳ (الف)؛ (د) بزرگنمایی ناحیه ۳ در شکل ۳(ب)؛ (و) و (ز) بزرگنمایی نواحی ۱ و ۲ مشخص شده در شکل ۳ (الف)؛ (ح) بزرگنمایی بالاتر از ناحیه ۶ از شکل ۳ (ز)



شکل ۴ مشاهدات ریزساختاری میکروسکوپ الکترونی روبشی ورق فولادی پس از شکست در آزمون کشش برای نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 1100 دور بر دقیقه و زمان ماند 15 ثانیه؛ (الف) و (ه) نشان دهنده لنگر؛ (ب)، (ج) و (د) بزرگنمایی نواحی ۱ ، ۲ و ۳ در شکل ۴ (الف)؛ (و)، (ز) و (ه) بزرگنمایی نواحی ۱ ، ۲ و ۳ در شکل ۴ (الف)

فلزی می‌باشد که به واسطه اثرات چرخشی پین در فصل مشترک اتصال و اختلاط ورق‌ها به وجود آمده‌اند. مشاهده دقیق نواحی اختلاط یافته بیانگر وجود ریز ترک‌ها در این مناطق بود که عمدتاً درون بین فلزی‌ها حضور داشتند شکل‌های (۳-ب، د و ۵). مشاهدات ریزساختاری مربوط به نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 1100 دور بر دقیقه و مدت زمان ماند 15 ثانیه در شکل (۴) نشان داده شده است. ریزساختار با بزرگنمایی بالاتر از نواحی ۱ تا ۶ به ترتیب در شکل‌های (۴-ب، ج، د، ز و ۵) نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود، کلیات گزارش شده برای نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 1100 دور بر دقیقه و مدت زمان ماند 10 ثانیه در مورد این نمونه نیز صادق است. تنها تفاوت دو نمونه یاد شده به اختلاف صخامت بین فلزی‌ها برمی‌گردد. به عبارت دیگر، با افزایش مدت زمان ماند از 10 به 15 ثانیه مدت زمان بیشتری در اختیار اتم‌های آهن و آلومینیم برای نفوذ در امتداد فصل مشترک قرار گرفته و در نتیجه صخامت بین فلزی‌ها از $3/5$ به 5 میکرومتر افزایش یافته است.

مشاهدات ریزساختاری در طرف ورق آلومینیمی. به دلیل آنکه بخشی از شکست در آلومینیم مجاور لنگرهای رخ داده است، به نظر می‌رسد که مشاهده تحولات ریزساختاری در این ناحیه ضروری می‌نماید. بدین منظور، مشاهدات ریزساختاری ورق آلومینیم در اطراف ناحیه شکست ناشی از آزمون کشش برای نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 1100 دور بر دقیقه و مدت زمان ماند 15 ثانیه پیش و پس از حکاکی الکتروشیمیایی صورت پذیرفت. بررسی‌های ریزساختاری قبل از حکاکی الکتروشیمیایی به منظور مشاهده بین فلزی‌ها توسط میکروسکوپ نوری انجام شد. این در حالی است که از حکاکی الکتروشیمیایی جهت مشاهده دانه‌بندی آلومینیم استفاده شد. تصاویر مربوطه در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. شکل (۵-الف) مربوط به قبل از حکاکی الکتروشیمیایی بوده در حالی که شکل‌های (۵-ب، ج و د) ریزساختارها را پس از

ضخامت ترکیبات بین فلزی موجود در فصل مشترک اتصال لنگر و ورق آلومینیمی برای نمونه‌های مختلف اندازه‌گیری شد. بدین منظور، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده قرار گرفتند. مقادیر ضخامت گزارش شده مربوط به میانگین ضخامت در 10 نقطه مختلف از ناحیه یاد شده برای هر نمونه می‌باشد. با توجه به ریزساختار ارائه شده در شکل (۲-د) می‌توان گفت که تحت شرایط جوشکاری یاد شده، بین فلزی‌های Al-Fe با مورفولوژی پیوسته و ضخامت تقریبی 2 میکرومتر در فصل مشترک اتصال بین لنگر و ورق آلومینیمی بوجود آمده‌اند. این موضوع نشان می‌دهد که ترکیب سرعت چرخشی و مدت زمان ماند برای این نمونه به نحوی بوده است که شرایط را برای نفوذ مقابل اتم‌های آهن و آلومینیم در فصل مشترک اتصال فراهم نموده و منجر به تشکیل بین فلزی‌ها شده است. تصاویر نشان داده شده در شکل (۳) مربوط به نمونه جوشکاری شده با شرایط سرعت چرخشی 1100 دور بر دقیقه و مدت زمان ماند 10 ثانیه می‌باشد. همان‌طور که دیده می‌شود، مشاهدات ریزساختاری این نمونه برای هر دو لنگر صورت پذیرفته است. ریزساختار با بزرگنمایی بالاتر از نواحی ۱ تا ۶ به ترتیب در شکل‌های (۳-ب، ج، د، ز، ه) نشان داده شده‌اند. در این نمونه نیز شکست از نواحی اطراف لنگرهای رخ داد و هیچ‌گونه شاهدی مبنی بر شکست از ورق فولادی وجود نداشت. علاوه بر این، هم‌چون نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 900 و مدت زمان ماند 5 ثانیه، مقداری از شکست از ورق آلومینیمی در مجاورت یکی از لنگرهای رخ داده است (شکل ۳-ه). این در حالی است که در اطراف لنگر دیگر، آلومینیمی مشاهده نگردید (شکل ۳-الف)). این موضوع نشان می‌دهد که شکست در اطراف لنگر یاد شده کاملاً از بین فلزی‌هایی رخ داده است که آن را احاطه نموده‌اند. اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که ضخامت بین فلزی‌ها در فصل مشترک ناحیه اتصال بین لنگر و ورق آلومینیم تقریباً $3/5$ میکرومتر می‌باشد. منطقه مشخص شده در شکل (۳-ب) تحت عنوان "ناحیه اختلاط یافته" متشکل از لایه‌های فولادی و ترکیبات بین

فولاد از نواحی اطراف پین به سمت ورق آلمینیمی حرکت کرده‌اند. عوامل یاد شده منجر به آن شدت ذرات ریز و پراکنده از بین فلزی‌ها در سمت فولادی ناحیه اتصال حضور قابل توجهی نداشته باشند (شکل‌های ۳، ۲ و ۴).

شایان ذکر است که یکی از رسوبات مرسوم در آلیاژهای آلمینیم سری ۵xxx، ترکیبات آهن-آلومینیم-منگنز غنی از آهن می‌باشد. لازم به ذکر است که با توجه به ریز بودن این رسوبات و همچنین ذرات بین فلزی Al-Fe جدا شده از فصل مشترک اتصال و همچنین شباهت نسبی ترکیب شیمیایی آنها، امکان تمایز دقیق رسوبات و ذرات بین فلزی Al-Fe با آنالیز EDS وجود ندارد. اما از آنجا که ذرات ریز نشان داده شده در شکل‌های (۴ و ۵)، در اطراف لایه‌های بین فلزی تشکیل شده در لنگرها به صورت متمرک پخش شده‌اند و در نواحی دور از اتصال و در فلز پایه با این تمرکز وجود ندارند، می‌توان نتیجه گرفت که این ذرات همان ترکیبات بین فلزی Al-Fe هستند که در اثر تلاطم ناشی از ابار فرایند از فصل مشترک اتصال جدا شده و در زمینه آلمینیمی پخش شده‌اند. این درحالیست که می‌توان بخشی از ذرات موجود در اطراف لنگرها را به رسوبات غنی از آهن موجود در آلیاژهای آلمینیم سری ۵xxx نیز نسبت داد، اگرچه سهم آنها چندان چشمگیر نیست.

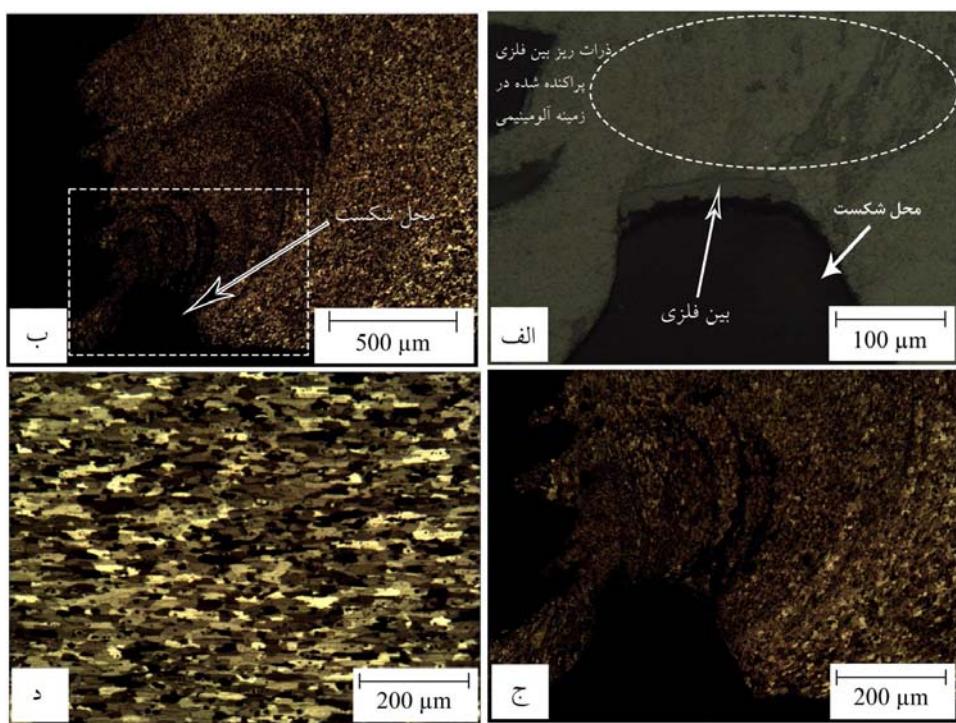
ریزساختار مربوط به ورق آلمینیم در نواحی بسیار دور نسبت به موضع جوشکاری در شکل (۵ - د) ارائه شده است. در واقع، فرآیند جوشکاری منجر به تغییرات ریزساختاری در این ناحیه نشده است و به عبارتی معرف ساختار آلمینیم پایه می‌باشد. مقایسه ریزساختارهای ارائه شده در شکل‌های (۵ - ج و د) نشان می‌دهد که فرآیند جوشکاری منجر به تشکیل دانه‌های بسیار ریز و هم محور در ناحیه مجاور پین گردیده است. ساختار یاد شده مشخصه ناحیه همزده شده (stirred zone) می‌باشد که در اثر وقوع پدیده تبلور مجدد دینامیکی ایجاد می‌گردد. پدیده یاد شده به اثرات همزمان چرخش پین و حرارت اصطکاکی ناشی از آن

حکاکی نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل (۵ - الف) دیده می‌شود، لایه‌های بین فلزی Al-Fe در اطراف ناحیه شکست حضور دارند. در واقع، بین فلزی‌های یاد شده و آن‌هایی که در اطراف لنگرها در شکل‌های (۲، ۳ و ۴) دیده شد، احتمالاً قبل از شکست ناشی از آزمون کشش به یکدیگر متصل بوده‌اند. در اثر وقوع شکست از بین فلزی‌های موجود در اطراف لنگرها حین آزمون کشش، بخشی از آنها در اطراف لنگرها و بخشی دیگر در اطراف ناحیه جدایش در ورق آلمینیمی باقی مانندند. علاوه بر بین فلزی‌های یاد شده، ذرات بسیار ریز و پراکنده از بین فلزی‌های Al-Fe در اطراف موضع شکست در ورق آلمینیمی مشاهده گردیدند شکل (۵ - الف). در واقع هنگام وارد شدن ابزار به درون ورق آلمینیمی و افزایش عمق فروروی آن، دمای ایجاد شده در فصل مشترک اتصال به واسطه تغییر شکل پلاستیکی شدید در اطراف پین افزایش خواهد یافت. هنگامی که دما و زمان کافی در اختیار اتم‌های آهن و آلمینیم در فصل مشترک اتصال قرار گیرد، ترکیبات بین فلزی در این ناحیه تشکیل خواهد شد. این ترکیبات در فصل مشترک اتصال دو ورق وجود دارند تا اینکه نوک پین به فصل مشترک اتصال رسیده و ترکیبات یاد شده را متلاشی نموده و پراکنده سازد. از طرف دیگر، با فروروی پین به درون ورق فولادی، شاهد سیلان فولاد از نواحی مجاور پین به سمت بالا و ورود آن به ورق آلمینیمی خواهیم بود که نتیجه آن تشکیل لنگر بوده است. مجموع دو عامل یاد شده باعث شد تا ترکیبات بین فلزی که ابتدا در فصل مشترک اتصال تشکیل شده بودند، با فروروی پین به درون ورق فولادی، متلاشی شده و به صورت ذرات بسیار ریز در نواحی مجاور لنگرها توزیع یابند. پدیده یاد شده به وضوح در تصویر میکروسکوپ الکترونی رو بشی شکل (۴ - ز) دیده می‌شود. این در حالی است که ذرات یاد شده در فولاد دیده نشدند. در حقیقت در دمای فرآیند، از یک طرف ورق فولادی اغتشاش و تلاطم کمتری را نسبت به ورق آلمینیمی داشته (عملده اغتشاش مواد در ناحیه تلاطم یافته ورق آلمینیمی رخ می‌دهد) و از طرف دیگر نیز حین فروروی پین به درون ورق فولادی، لایه‌های ورق

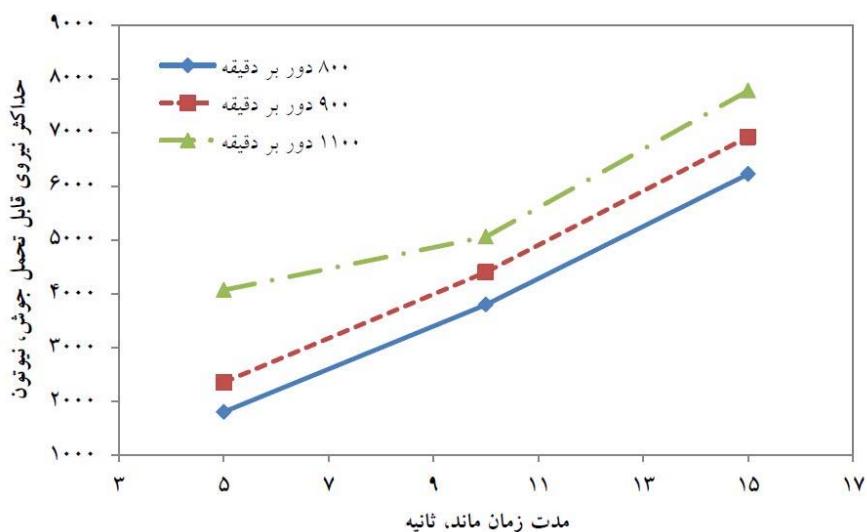
استحکام نسبتاً پایینی دارند. این در حالی است که با افزایش مدت زمان ماند به ۱۰ و در ادامه به ۱۵ ثانیه، استحکام نمونه‌ها به صورت پیوسته افزایش یافته است. روند یاد شده برای تمامی سرعت‌های چرخشی به کار گرفته شده در این تحقیق برقرار است. علاوه بر این، در یک مدت زمان ماند یکسان، جوش‌های ایجاد شده با سرعت‌های چرخشی بالاتر از مقادیر استحکام بیشتری بهره می‌برند. بنابراین، روند تغییرات نیروی شکست بر حسب سرعت چرخشی و مدت زمان ماند به نحوی بود که جوش با کمترین نیروی شکست ۱۷۹۷ نیوتون در سرعت چرخشی 800° دور بر دقیقه و مدت زمان ماند ۵ ثانیه بدست آمد. حداقل نیروی شکست نیز برابر با ۷۷۷۳ نیوتون بود که مربوط به نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 1100° دور بر دقیقه و مدت زمان ماند ۱۵ ثانیه بود.

حين فرآيندهای جوشکاری اصطکاکی تلاطمی و اصطکاکی تلاطمی نقطه‌ای نسبت داده شده است [۱۷]. در حقیقت می‌توان گفت که دانه‌بندی ناحیه همزده شده را اثرات متقابل دو پدیده تغییر شکل پلاستیکی و حرارت اصطکاکی مشخص می‌نماید. افزایش میزان تغییر شکل پلاستیک منجر به ایجاد کرنش شدیدتری شده و ریز دانگی را به همراه دارد. از طرف دیگر، افزایش حرارت اصطکاکی درشت دانگی را در پس خواهد داشت.

نیروی شکست کششی - برشی نمونه‌ها. نیروی شکست کششی - برشی نمونه‌ها بر حسب تابعی از سرعت چرخشی و مدت زمان ماند در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، جوش‌های ایجاد شده در مدت زمان‌های ماند ۵ ثانیه



شکل ۵ مشاهدات ریزساختاری ورق آلومینیمی پس از شکست برای نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 1100° دور بر دقیقه و زمان ماند ۱۵ ثانیه؛ (الف) قبل از حکاکی الکتروشیمیایی؛ (ب)، (ج) و (د) پس از حکاکی؛ (ج) ریزساختار با بزرگنمایی بالاتر از ناحیه مشخص شده در شکل ۵ (ب)؛ (د) ریزساختار آلومینیم پایه



شکل ۶ تغییرات حداکثر نیروی قابل تحمل جوش بر حسب سرعت چرخشی و مدت زمان ماند اعمال شده

(۲، ۳ و ۵) دیده شد که شکست تمامی نمونه‌ها عمدتاً از بین فلزی‌های موجود در اطراف لنگرها بود و سهم کمی از آن نیز مربوط به شکست از آلومینیم مجاور لنگرها می‌شد. وقوع چنین نحوه شکستی را می‌توان به موارد زیر نسبت داد:

(الف) وجود بین فلزی‌ها با مورفولوژی پیوسته در اطراف لنگرها. همان‌گونه که در شکل‌های (۳ - د)، (۳ - و) و (۴ - و) دیده شد، این بین فلزی‌ها می‌توانند به عنوان مکان‌های مستعد برای جوانه زنی و اشعه ترک‌ها عمل کرده و استحکام اتصالات را کاهش دهند.

(ب) تقویت آلومینیم مجاور لنگرها به واسطه دو عامل: (۱) ریز دانگی شدید آلومینیم در این ناحیه. آنچنان که با مقایسه شکل‌های (۵ - ج) و (د) دیده می‌شود، ناحیه همزده شده دانه‌بندی بسیار ریزتری را نسبت به آلومینیم پایه دارد. این پدیده به وضوح نشان می‌دهد که گرچه اعمال سرعت‌های چرخشی و زمان‌های ماند بالا منجر به افزایش حرارت ورودی گردیده و می‌تواند

همان‌گونه که نتایج آزمون کشش نشان داد، در تمامی سرعت‌های چرخشی مورد استفاده در این تحقیق، با افزایش مدت زمان ماند از ۵ به ۱۵ ثانیه استحکام جوش‌ها افزایش چشمگیری را از خود نشان داد. علاوه بر این، در هر کدام از مدت زمان‌های ماند ۵، ۱۰ و ۱۵ ثانیه، اعمال سرعت‌های چرخشی بالاتر منجر به ایجاد جوش‌های مستحکم‌تری گردید. نتایج حاصل از مطالعات محققین نشان می‌دهد که اعمال سرعت‌های چرخشی بالاتر و همچنین مدت زمان‌های ماند طولانی‌تر باعث تولید حرارت ورودی بیشتر و در پی آن افزایش دما در موضع اتصال می‌گردد [۱۸]. این موضوع منجر به نفوذ هر چه بیشتر اتم‌های آهن و آلومینیم در فصل مشترک اتصال شده و آنچنان که در شکل‌های (۲، ۳ و ۴) نشان داده شد، موجبات افزایش ضخامت بین فلزی‌ها را فراهم می‌کند. در پی افزایش ضخامت یاد شده، پیوندهای متالورژیکی مستحکم‌تری در فصل مشترک اتصال شکل گرفته که می‌تواند منجر به افزایش استحکام اتصالات گردد.

با توجه به ریزساختارهای ارائه شده در شکل‌های

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، اثر تغییر سرعت چرخشی و زمان ماند ابزار و در نتیجه آن تغییر ضخامت لایه‌های بین فلزی Al-Fe بر استحکام جوش‌های اصطکاکی تلاطمی نقطه ای غیر همجنس آلومینیم- فولاد مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده عبارتند از:

(۱) در تمامی سرعت‌های چرخشی 800 ، 900 و 1100 دور بر دقیقه، با افزایش مدت زمان ماند از 5 به 15 ثانیه، استحکام جوش‌ها افزایش یافت.

(۲) در مدت زمان‌های ماند مشابه، به کارگیری سرعت‌های چرخشی بالاتر منجر به دستیابی به جوش‌های مستحکم‌تر گردید.

(۳) ضخامت بین فلزی‌های Al-Fe در فصل مشترک لنگر و آلومینیم مجاور برای نمونه جوشکاری شده با سرعت چرخشی 900 دور بر دقیقه و مدت زمان ماند 5 ثانیه برابر با 2 میکرومتر بود. این در حالی است که با بکارگیری سرعت چرخشی 1100 دور بر دقیقه و مدت زمان‌های ماند 10 و 15 ثانیه، ضخامت بین فلزی‌ها به ترتیب به $3/5$ و 5 میکرومتر افزایش یافت. نتایج آزمون کشش نشان داد که با افزایش ضخامت بین فلزی‌ها در محدوده یاد شده، استحکام جوش‌ها افزایش می‌یابد.

(۴) شکست تمامی نمونه‌ها عمدتاً از لایه‌های بین فلزی اطراف لنگرها بود و سهم کمی از آن نیز به آلومینیم مجاور لنگر بر می‌گشت.

(۵) افزایش ضخامت لایه‌ی بین فلزی تشکیل شده در فصل مشترک اتصال تا مقادیر 5 میکرومتر منجر به افزایش استحکام اتصالات گردید.

باعث درشت دانگی شود، اما افزایش کرنش پلاستیکی که در اثر افزایش سرعت چرخشی ایجاد شده است، در اینجا غالب بوده و ریزدانگی را به همراه داشته است.

(۲) وجود ذرات بسیار ریز و پراکنده از بین فلزی‌های Al-Fe که با توزیع خود در زمینه نرم آلومینیمی می‌توانند به عنوان ذرات تقویت کننده فاز ثانویه در کامپوزیت‌ها عمل کرده و منجر به افزایش استحکام گردد. اگرچه ذرات بین فلزی یاد شده توزیع چندان یکنواختی در ساختار ندارند، اما از آنجا که تجمع آنها در نواحی تمرکز تنش در مجاورت لنگرهاست که شکست تمامی نمونه‌ها نیز از این نواحی رخ داده است، می‌توانند با افزایش استحکام آلومینیم در نواحی مجاور لنگرها باعث افزایش نیروی شکست اتصال شوند.

مجموع دو عامل یاد شده برای تقویت آلومینیم مجاور لنگرها و همچنین وجود بین فلزی‌های پیوسته در مجاورت لنگر باعث شد تا شکست به طور کامل از آلومینیم رخ نداده و ترکیبی از شکست از بین فلزی‌ها و آلومینیم اتفاق بیفتند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش ضخامت لایه بین فلزی در فصل مشترک اتصال تا مقادیر 5 میکرومتر می‌تواند منجر به افزایش استحکام کششی- برشی جوش‌ها گردد. شایان ذکر است که مقادیر ضخامت بین فلزی بالاتر از 5 میکرومتر در این پژوهش مورد بررسی قرار نگرفته است. بر اساس آن‌چه ذکر شد، برخی از محققین معتقدند که افزایش استحکام توسط بین فلزی‌ها حد معینی دارد که در ضخامت‌های بیش از آن ممکن است استحکام کاهش یابد [۱۲، ۱۵]. در حقیقت، ایجاد چنین ضخامتی از بین فلزی‌ها مستلزم اعمال حرارت ورودی بالاتر بود که نیاز به سرعت‌های چرخشی بالاتر و یا زمان‌های ماند طولانی‌تر داشت. همان‌گونه که اشاره شد، در چنین شرایطی بحث سایش ابزار مطرح می‌گردید که یک محدودیت بود.

مراجع

1. Connolly C., "Friction spot joining in aluminium car bodies", *Industrial Robot*, Vol. 34, pp. 17-20, (2007).
2. Jiang W.H., Kovacevic R., "Feasibility study of friction stir welding of 6061-T6 aluminum alloy with AISI 1018 steel", *Proc. Inst. Mech. Eng.*, Vol. 218, pp. 1323-1331, (2004).
3. Chen C.M., Kovacevic R., "Joining of Al 6061 alloy to AISI 1018 steel by combined effects of fusion and solid state welding", *International Journal of Machine Tools Manufacturing*, Vol. 44, pp. 1205-1214, (2004).
4. Song J.L., Lin S.B., Yang C.L., Fan C. L., "Effects of Si additions on intermetallic compound layer of aluminum-steel TIG welding-brazing joint", *Journal of Alloys and Comounds*, Vol. 488, pp. 217-222, (2009).
5. Lathabai S., Painter M.J., Cantin G.M.D., Tyagi V.K., "Friction spot joining of an extruded Al-Mg-Si alloy", *Scripta Materialia*, Vol. 55, pp. 899-902, (2006).
6. T. Iwashita, US Patent 6601751 B2, August 5, (2003).
7. Sun Y.F., Fujii H., Takaki N., Okitsu Y. "Microstructure and mechanical properties of dissimilar Al alloy/steel joints prepared by a flat spot friction stir welding technique", *Materials and Design*, Vol. 47, pp. 350-357, (2013).
8. Chen Y.C., Ghosh A., Prangnell P.B., "Interface structure and bonding in abrasion circle friction stir spot welding: A novel approach for rapid welding aluminium alloy to steel automotive sheet", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 134, pp. 459-463, (2012).
9. Bozzi S., Helbert-Etter A.L., Baudin T., Criqui B., Kerbiguet G.J., "Intermetallic compounds in Al 6016/IF-steel friction stir spot welds", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 4505-4509, (2010).
10. Movahedi M., Kokabi A.H., Seyed Reihani S.M., "Investigation on the bond strength of Al-1100/St-12 roll bonded sheets, optimization and characterization", *Materials and Design*, Vol. 32, pp. 3143-3149, (2011).
11. Tanaka T., Morishige T., Hirata T., "Comprehensive analysis of joint strength for dissimilar friction stir welds of mild steel to aluminum alloys", *Scripta Materialia*, Vol. 61, pp. 756-759, (2009).
12. Danesh Manesh H., Karimi Taheri A., "The effect of annealing treatment on mechanical properties of aluminum clad steel sheet", *Materials and Design*, Vol. 24, pp. 617-622, (2003).
13. Padmanabhan R., Oliveira M.C., Menezes L.F., "Deep drawing of aluminium-steel tailor-welded blanks", *Materials and Design* Vol 29, pp. 154-160, (2008).
14. Zhang H.T., Feng J.C., He P., Hackl H., "Interfacial microstructure and mechanical properties of aluminium-zinc-coated steel joints made by a modified metal inert gas welding-brazing process",

- Materials Characterization*, Vol. 58, pp. 588-592, (2007).
15. Movahedi M., Kokabi A.H., Seyed Reihani S.M., Cheng W.J., Wang C.J., “Effect of annealing treatment on joint strength of aluminum/steel friction stir lap weld”, *Materials and Design*, Vol. 44, pp. 487-492, (2013).
 16. Springer H., Kostka A., Payton E.J., Raabe D., Kaysser-Pyzalla A., Eggeler G., “On the formation and growth of intermetallic phases during interdiffusion between low-carbon steel and aluminum alloys”, *Acta Materialia*, Vol. 59, pp. 1586-1600, (2011).
 17. Rosendo T., Parra B., Tier M.A.D., da Silva A.A.M., dos Santos J.F., Strohaecker T.R., et al., “Mechanical and microstructural investigation of friction spot welded AA6181-T4 aluminium alloy”, *Materials and Design*, Vol. 32, pp. 1094-1100, (2011).
 18. Movahedi M., Kokabi A.H., Seyed Reihani S.M., Najafi H., “Effect of tool travel and rotation speeds on weld zone defects and joint strength of aluminium steel lap joints made by friction stir welding”, *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 17(2), pp. 162-167, (2012).

شبیه‌سازی و پیغامدهای توزیع دما و تنفسی در پوشش ساختمانی پسماند حرارتی در پوشش دولایه سد حرارتی $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ به کمک حل المان محدود*

نسیم نایب پاشایی^(۱) حسین وفایی نژاد^(۲) سید حسین سیدین^(۳) محمد رضا ابوطالبی^(۴)
حسین سرپولکی^(۵) سید محمد مهدی هادوی^(۶)

چکیده

توزیع دما و تنفسی در پوشش ساختمانی پسماند حرارتی سد لا یه ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}/\text{NiCrAlY}$) تحت یک چرخه حرارتی ترکیبی واقعی به کمک نرم افزار تجاری اباکوس شبیه‌سازی شد. از تکنیک کاهش زمان حل به روش مقیاس‌دهی جرمی برای جلوگیری از اعوجاج بیش از حد مشتبه، کاهش خطای عددی و واگرایی استفاده گردید. نتایج نشان داد که استفاده از روش افزایش جرم المان‌ها و جابجاگیری گره‌ها بصورت تطبیق‌پذیر باعث افزایش سرعت حل می‌شود که دلیل آن بزرگتر شدن نموهای حلی در فرایند است. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که تنفسی پسماند در منطقه پوشش محافظه و نه زیرلا یه تمترکز یافته است و این به خود باعث بهبود و افزایش عمر این محصول محافظه می‌باشد. تحلیل عددی نشان داد که بیشترین میزان اعوجاج بصورت عمده در ناحیه پوشش‌های سرامیکی تمترکز شده است.

واژه‌های کلیدی پوشش سد حرارتی، نشان پسماند، شبیه‌سازی المان محدود، شوک حرارتی.

Finite Element Simulation of Temperature Distribution and Residual Stresses in New Thermal Barrier Coating $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$

N. Nayebpashaee H. Vafaeenezhad S. H. Seyedein, M. Aboutalebi, S. M. Hadavi, H. Sarpoolaky

Abstract An attempt was made to investigate the thermal and residual stress distribution in a novel three layer ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}/\text{NiCrAlY}$) during a real-like heating regime. The technique of reduction of solving time like mass scaling leads to a considerable reduction in running time while satisfying and not violating accuracy and converging criteria and constraints. Simulation results indicated that, most of damaging and harmful distortion and residual stress concentrate on ceramic top coats and this lead less harm and life time reduction in substrate.

Key words Thermal barrier coating, Residual stresses, Finite element simulation, Thermal shock.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۴/۳۰ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۰/۲۸ به دفتر نشریه رسیده است.

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

Email: nayebpashaee@iust.ac.ir

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

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

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

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

(۶) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه مالک اشتر.

مقدمه

سوپرآلیاژهای مورد استفاده در اجزای توربین‌های دما بالا، به دلایلی همچون اکسیداسیون و گازهای خورنده که در شرایط کاری و در نتیجه احتراق آزاد می‌شوند، در معرض شرایط کاری دشوار قرار دارند [۴-۶]. ترکیب شیمیایی این سوپرآلیاژها به گونه‌ای است که می‌توانند استحکام خوب و مقاومت خزش در دمای بالا را تأمین کنند اما به تنها برای حفاظت محیطی کافی ندارند، بنابراین اعمال پوشش محافظ برای حفاظت مواد زیرلایه از تخریب در شرایط کاری سخت ضروری است [۵،۶]. تلاش‌های متعددی در دهه‌های گذشته منجر به توسعه پوشش‌های حفاظتی برای اجزای توربین شده است [۵،۷].

پوشش‌های سد حرارتی وظیفه کاهش دمای اجزای موجود در بخش‌های داغ توربین‌های گازی و در نتیجه افزایش طول عمر آنها را بر عهده دارند [۸،۹]. کاربرد این پوشش‌ها باعث کاهش شدت انتقال حرارت و کاسته شدن از دمای زیرلایه می‌شود که بهبود مصرف سوخت، افزایش قدرت موتور و ماندگاری اجزای موتور را در پی خواهد داشت. تحقیقات نشان داده است که این پوشش‌ها می‌توانند مقاومت خوبی در برابر سایش و خوردگی ایجاد کنند [۱۰،۱۷].

عمر مفید پوشش‌های سد حرارتی عمدها تحت تاثیر ترکیب شیمیایی لایه واسط، نوع اکسید محافظ، دما و تغییرات آن، روش اعمال پوشش، عوامل محیطی مانند ترکیب شیمیایی و سرعت گاز، نمک مذاب خورنده و فرسایش ناشی از گازهای داغ است [۴-۶]. وظیفه اصلی پوشش‌های سد حرارتی جلوگیری از انتقال جریان گرمایی به زیرلایه است. بنابراین، قابلیت عایق سازی حرارتی به عنوان یکی از مهمترین فاکتورها در ارزیابی عملکرد و توسعه کاربردی این پوشش‌ها به شمار می‌رود [۱۱،۱۲].

پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیای به طور جزئی

پایدار شده با ایتریا (YSZ) و پوشش میانی MCrAlY (Co =M و Ni =M) و یا ترکیبی از این دو عنصر)، به دلیل دارا بودن طیفی از خواص موردنیاز، بیشترین کاربرد را به عنوان پوشش‌های محافظ در دمای بالا دارند [۸،۱۱،۱۳]. در کنار مزایای فراوان این دسته از پوشش‌های محافظ، نقطه ضعف اصلی YSZ دمای عملیاتی محدود (1200°C) برای کاربردهای طولانی مدت است [۱۴،۱۵]. در دمای‌های بالاتر، استحاله فازی فاز شبه پایدار تتراگونال (t') به فاز تتراگونال و فاز مکعبی باعث می‌شود که حین سرمایش فاز تتراگونال به فاز منوکلینیک تبدیل شود و میکروترک‌ها در پوشش تشکیل شوند. علاوه بر این، با توجه به زیتر شدن پوشش در دمای‌های بالا، تخلخل پوشش کاهش می‌یابد در حالی که مدول یانگ و تنش کششی افزایش می‌یابد. این امر منجر به کاهش عمر مفید پوشش تحت چرخه‌های حرارتی می‌شود. از سوی دیگر، این پوشش‌ها دارای غلظت بالایی از جای خالی یون اکسیژن هستند، که در دمای‌های بالا از طریق تشکیل پوسته اکسیدی محافظ پایدار (TGO-اکسیدی که در اثر حرارت رشد می‌کند) در سطح لایه واسط به انتقال اکسیژن و اکسیداسیون لایه واسط در فصل مشترک سرامیک‌لایه واسط کمک می‌کنند. این امر منجر به جدایش و شکست TBC‌ها خواهد شد [۱۴،۱۵].

در پژوهش‌های انجام شده طی سالهای اخیر، روش‌های مختلفی برای غلبه بر مشکلات YSZ بررسی شده است [۱۴]. گزارش شده که پوشش‌های سد حرارتی بر پایه زیرکونات، به علت هدایت حرارتی پایین‌تر و پایداری فازی بالاتر و مقاومت بیشتر در برابر زیترینگ در دمای بالا گزینه مناسبی برای کاربردهای آینده در موتور هوایپیماها، توربین‌ها و دیگر قطعات دمای بالا باشند. (LZ) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ اخیراً به عنوان ماده مورد استفاده در پوشش‌های سد حرارتی، پیشنهاد گردیده است [۱۵،۱۶].

سد حرارتی بر پایه زیرکونات انجام نشده است. از این‌رو، در این تحقیق شبیه‌سازی عددی توزیع دما و تنش‌های پسماند در پوشش سد حرارتی سه لایه ترکیبی $(La_2Zr_2O_7/8YSZ/NiCrAlY)$ تحت یک چرخه حرارتی ترکیبی و واقعی، شامل گرمایش از دمای محیط تا دمای سرویس، نگهداری در دمای سرویس و سپس سرمایش تا دمای محیط مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

هنده‌سه پوشش موردنظر مشکل از یک ساختار چندلایه است که از زیرلایه، لایه واسط، لایه سرامیکی اولیه و نهایتاً لایه سرامیکی ثانویه تشکیل شده است. جنس لایه‌های نامبرده به ترتیب اینکونل ۷۳۸، ترکیب $MCrAlY$ ، ترکیب سرامیکی زیرکونیای تعویت شده با ایتریا و نهایتاً ترکیب سرامیکی $La_2Zr_2O_7$ می‌باشد که لایه واسط دارای ضخامت ۱۰۰ میکرومتر و سایر لایه‌ها دارای ضخامت ۲۰۰ میکرومتر هستند. نمایش گرافیکی شکل اصلی موتور توربوون و مجموعه سیستم زیرلایه و پوشش، برش عرضی از مقطع دیواره و نمای سه بعدی مورد استفاده در شبیه‌سازی به ترتیب در شکل‌های (۱) و (۲) آمده است. تمامی اجزای سیستم اعم از زیرلایه و پوشش‌ها، دو بعدی و شکل‌پذیر و باندسه پوسته‌ای در نظر گرفته شده است. ضخامت لایه‌ها مناسب با نوع پوشش و نیز نوع لایه سطحی متفاوت است و از این رو در شکل (۲) بصورت شماتیک معین شده است. در این تحقیق، ضخامت هر لایه ۲۰۰ میکرون است.

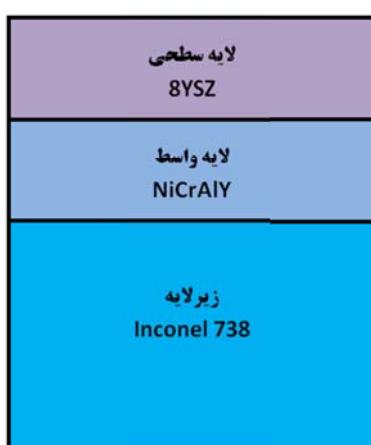
با توسعه صنایع جدید، تقاضا برای پوشش‌های سد حرارتی با عملکرد عالی به یک ضرورت تبدیل شده است. در این زمینه، ارزیابی و پیش‌بینی طول عمر پوشش‌های سد حرارتی اهمیت بیشتری یافته است. عموماً طول عمر و دوام پوشش‌های TBC، با تنش پسماند تعیین می‌شود. با توجه به آن که پوشش‌های سد حرارتی از چند لایه، شامل لایه فلزی و لایه سرامیکی، تشکیل شده‌اند تنش پسماند ناشی از عدم تطابق بین ضرایب انبساط حرارتی فلز و لایه سرامیکی، هنگامی که پوشش تحت چرخه حرارتی مابین گاز داغ و هوای خنک‌کننده قرار می‌گیرد، اجتناب ناپذیر خواهد بود [۱، ۱۷، ۱۸]. تنش پسماند منجر به جوانه‌زنی، رشد و گسترش ترک می‌شود [۸، ۱۳، ۱۹] و می‌تواند بر مدل شکست پوشش سد حرارتی تاثیر بگذارد. از این‌رو، ارزیابی و پیش‌بینی الگوی توسعه تنش در پوشش سد حرارتی هنگام قرار گرفتن در معرض شوک حرارتی مهم و ضروری است [۱، ۱۷].

روش‌های شبیه‌سازی عددی به ویژه روش‌های المان محدود، در ارزیابی رفتار پوشش‌ها و لایه فصل مشترک تحت بارگذاری‌های حرارتی و مکانیکی از طریق محاسبه میدان‌های تنشی و کرنشی کاربرد فراوانی دارد و به منظور درک توزیع تنش در فصل مشترک فلز- سرامیک، مکانیزم گسترش تنش پسماند در لایه‌های مختلف و همچنین الگوی توسعه ترک و فرآیند شکست TBC کاربرد فراوانی دارد [۱، ۱۷، ۱۹، ۲۵].

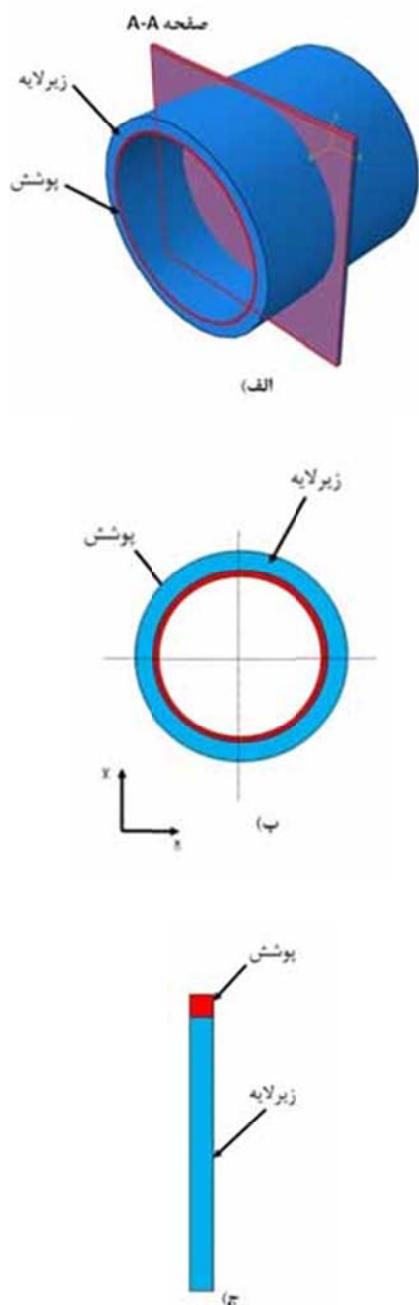
با توجه به مطالعه ذکر شده، یافتن یک ترکیب جدید جهت جایگزینی با YSZ به منظور بهبود خواص و دوام پوشش‌های سد حرارتی ضروری به نظر می‌رسد. لذا پوشش‌هایی بر پایه $La_2Zr_2O_7$ (LZ) به عنوان کاندیدای جدید جهت ارتقای سطح کارایی این پوشش‌ها در کانون توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. لیکن تاکنون پژوهش جامعی در ارتباط با پیش‌بینی رفتار حرارتی و توزیع تنش‌های پسماند در پوشش‌های

دانسیته تئوری ترکیبات سرامیکی حین تحلیل استفاده شده است (از تخلخل موجود در لایه های سرامیکی صرفنظر شده است). در تحلیل حاضر از المانهای مثلثی درجه دوم با شش گره در رئوس و وسط اضلاع استفاده شد. این نوع المان امکان بالاتر بردن صحت انتگرال-گیری برای محاسبات جابجاییهای مربوط به کرنش و تنش پسماند را فراهم می سازد. از طرف دیگر برای کاهش زمان حل از روش انتگرالگیری کاهشی از نوع کرنش صفحه ای بهره برده شده است.

هنگام اختصاص دادن خواص حرارتی و مکانیکی به لایه های مختلف، فرض همسانگردی خواص در هر دو بعد لحاظ شده است زیرا از حضور عیوب ناشی از فرایند پوشش دهی صرفنظر شده است. جدول (۱) خواص مورد استفاده در تحلیل کوپل حرارتی و مکانیکی مورد استفاده را بصورت تابعی گستته از دما نشان می دهد، شایان ذکر است که نرم افزار اباکوس داده های بیشتر را با بروزیابی استخراج و استفاده می کند. با توجه به بزرگ و قابل ملاحظه بودن حوزه محاسبات در قیاس با ابعاد عیوب بلوری حاضر در ساختار سرامیکها، فرض همسانگردی لایه های پوشش قابل قبول است.



شکل ۲ ترتیب لایه های پوشش سد حرارتی موردنظر در شبیه سازی

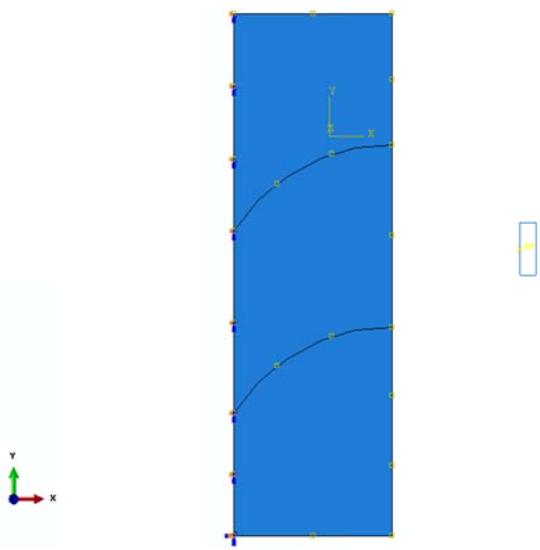


شکل ۱ حوزه محاسبات انتخابی با توجه به هندسه واقعی جسم موردنظر

برای ساده سازی محاسبات و جلوگیری از اعوجاج بیش از حد المانها، فصل مشترک بین تمامی لایه های سرامیک/فلز و سرامیک/سرامیک تخت و بدون زبری فرض شده است. همچنین، فرض شده است که هیچگونه مقاومت حرارتی بین لایه ها وجود ندارد و از

شکل (۳) حوزه محاسبات را بصورت مشبندی شده نمایان می‌سازد. برای انجام تحلیل ساختاری و محاسبه تنش پسماند، اعمال شرایط مرزی مناسب مکانیکی ضروری است. شرایط مرزی مختلفی بر روی نواحی کناری پوشش اعمال می‌گردد و در این تحقیق نیز بر اساس استراتژی غالب، شرایط مرزی مکانیکی متناسب با شرایط واقعی به طرفین قطعه اعمال گردید. با اعمال قیود مناسب می‌توان از حرکت قطعه در جهات مقید شده جلوگیری نمود و نیز تفسیر صحیحی از تنش‌های پسماند درون ماده به دست آورد. از اینرو، گوشه‌های افقی ساختار پوشش در جهت عمودی مقید شده و گوشه‌های عمودی از حرکت در جهت افقی بازداشت شده‌اند (شکل ۴).

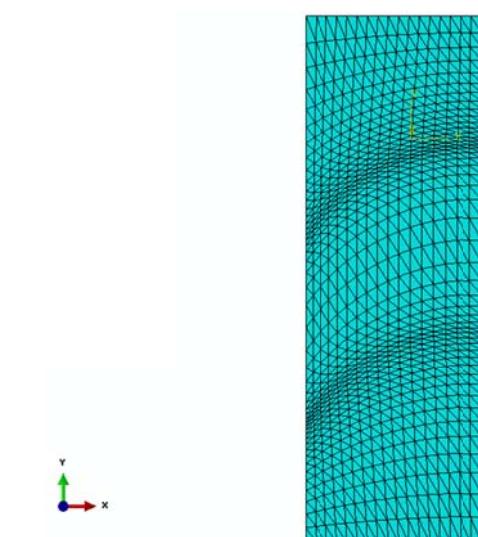
سیکل بارگذاری حرارتی بدین صورت است که ابتدا در مرحله گرم شدن مجموعه در مدت زمان ۳۰۰ ثانیه تا دمای مورد نظر سرویس گرم می‌شود و در مرحله سرویس به مدت یک ساعت در آن دما باقی می‌ماند. در آخرین مرحله با صرف زمان ۳۰۰ ثانیه سیستم حرارت خود را از دست خواهد داد. نمودار شماتیک بارگذاری حرارتی در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۴ اعمال شرایط مرزی مکانیکی به سیستم پوشش سد حرارتی

جدول ۱ خواص فیزیکی و مکانیکی اجزای پوشش سد حرارتی

$\frac{\text{گذ}}{\text{گذ}}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	$\frac{\text{E}}{\text{E}}$	$\frac{\text{GPa}}{\text{GPa}}$	$\frac{\text{Lay}_{\text{Lay}}}{\text{Lay}_{\text{Lay}}}$	$\frac{\text{NICO}_{\text{CRAV}}}{\text{NICO}_{\text{CRAV}}}$	$\frac{\text{Inconel}_{\text{738}}}{\text{Inconel}_{\text{738}}}$	$\frac{\text{لايه واسطه}}{\text{لايه واسطه}}$
۲۷۶		۲۷۶		۱۷۵	۲۱۰	۲۲۵	۲۰۰
۶۷۳				۱۶۷	۲۰۵	۱۸۶	۱۷۹
۱۰۷۳				۱۵۰	۱۸۱	۱۴۷	۱۴۹
۱۴۷۳				۱۳۵	۱۶۲	۱۳۴	۱۴۰
$\frac{\text{دانسيته}}{\text{(kg/m}^3)}$	۵۴۰۰	۷۳۲۰	۸۲۲۰	۴۸۱۰			۲۷۶
							۶۷۳
							۱۰۷۳
							۱۴۷۳
$\frac{\text{ضرير پواسون}}{}$	۰/۱۲	۰/۲	۰/۳	۰/۳			۲۷۶
							۶۷۳
							۱۰۷۳
							۱۴۷۳
$\frac{\text{ضرير انبساط حرارتی}}{(\times 10^{-6} \cdot \text{k}^{-1})}$	۹/۱	۱۱/۶	۱۴/۴	۲۷۶	۴/۵	۹/۱	۲۷۶
	۱۰/۵۸	۱۴	۱۴/۴	۶۷۳	۹/۸۵	۱۰/۵۸	۶۷۳
	۱۱/۱۳	۱۶	۱۵/۶	۱۰۷۳	۸/۲۱	۱۱/۱۳	۱۰۷۳
	۸/۵	۲۰/۸	۱۵/۸	۱۴۷۳	۱/۱۷	۸/۵	۱۴۷۳
	۱۰				۲۱۹	۵۰۰	۲۷۶
$\frac{\text{گرمای ویژه}}{(J \cdot (kg \cdot k)^{-1})}$	۵۰۱	۴۳۱	۴۳۱	۶۷۳	۴۵۵	۵۷۶	۵۹۲
		۵۲۴	۵۲۴	۱۰۷۳	۴۷۵	۶۳۷	۷۸۱
		۶۲۷	۶۲۷		۵۱۵	۶۵۰	۷۶۴
		۷۱۲	۷۱۲		۰/۸۱	۱/۰۶	۴/۳
		۱۱/۵	۱۱/۵		۰/۷۸	۰/۸	۶/۴
$\frac{\text{هدایت حرارتی}}{(W/m \cdot ^\circ C)}$	۱۰/۷۳	۱۷/۵	۱۷/۵	۶۷۳	۰/۷۴	۰/۶۵	۱۰/۲
		۲۳/۸	۲۳/۸		۱۰/۷۳		



شکل ۳ محیط مشبندی شده مجموعه زیرلایه، لایه واسطه و لایه سرامیکی پوشش سد حرارتی

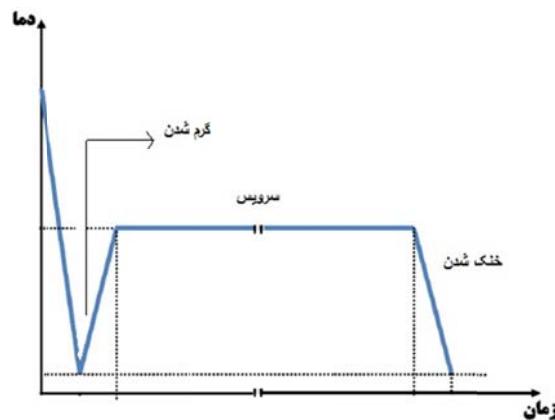
شرط لازم است با استفاده از روش هایی این گام زمانی پایدار را افزایش داد، به گونه ای که علاوه بر زمان حل، دقت مساله نیز تحت تاثیر قرار نگیرد. با توجه به معادلات (۱) و (۲)، مشخص می گردد که افزایش چگالی المان می تواند سرعت موج را در آن کاهش دهد.

$$dt = \frac{L_e}{C} \quad (1)$$

$$C = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{0.5} \quad (2)$$

با توجه به فرمولهای بالا، با افزایش میزان چگالی ماده به میزان مورد نظر، سرعت حرکت صوت درون جسم به میزان جذر آن مقدار کاهش می یابد و به همان میزان، نمو حلی افزایش می یابد. این افزایش نموهای حلی، کل زمان حل را به بازه های زمانی کوچکتری تقسیم می کند. حلگر ضمنی نرم افزار با استفاده از همین اصل، روشی را برای کاهش زمان شبیه سازی ارائه می دهد که به مقیاس دهی به جرم معروف است. در این روش به طور مجازی، جرم کل مدل یا قسمتی از آن افزایش یافته و به این ترتیب گام زمانی پایدار افزایش می یابد. در صورتی که مقیاس دهی به جرم به درستی انجام شود می تواند علاوه بر این که زمان حل را کاهش دهد، دقت حل را نیز در حد قابل قبولی حفظ کند. در صورتی که شبیه سازی شبیه استاتیک باشد، کار انجام شده توسط نیروهای خارجی تقریباً برابر با انرژی داخلی سیستم خواهد بود. در این حالت انرژی ویسکوز تلف شده شبیه استاتیک انتظار می رود، به دلیل سرعت بسیار کم ماده درون مدل، نیروهای اینرسی بسیار کوچک و قابل صرف نظر کردن هستند. به همین دلیل انرژی جنبشی ماده قابل تغییر فرم نیز بسیار کوچک خواهد بود. لذا طبق یک قانون عمومی، انرژی جنبشی ماده تغییر شکل پذیر نباید از بخش کوچکی (معمولأ ۵ تا ۱۰ درصد) از انرژی داخلی آن، در هین فرآیند تجاوز کند.

هین حل عددی از قانون کلی ذکر شده برای بررسی صحت شبیه سازی شبیه استاتیک استفاده می شود. در ابتدای تحلیل از یک مقیاس بندي جرم نسبتاً بزرگ استفاده شده و شبیه سازی انجام می شود. پس از دستیابی



شکل ۵ بارگذاری حرارتی اعمالی روی سیستم پوشش سد حرارتی

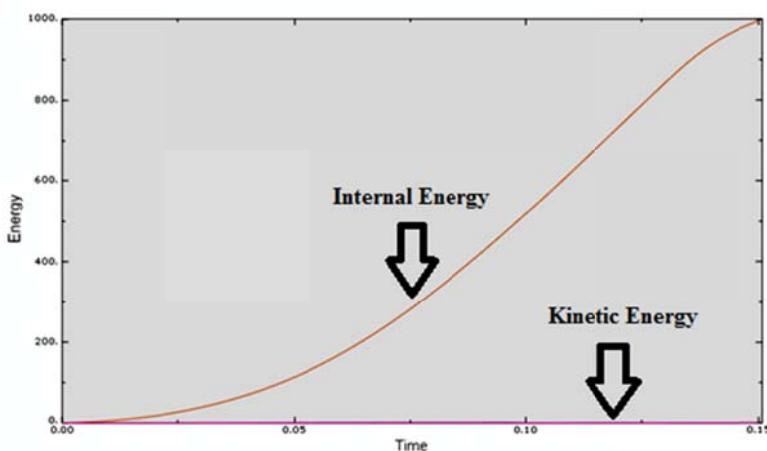
نتایج و بحث

برای دستیابی به یک حل اقتصادی (با دقت مناسب و در کوتاه ترین زمان ممکن) معمولاً می توان به روش های مختلف زمان لازم برای حل مساله را کاهش داد. یک روش کارا و موثر، افزایش مصنوعی ابعاد المان ها به گونه ای است که حد پایداری افزایش یابد و تحلیل در تعداد گام های کمتری صورت پذیرد. این روش، تکنیک مقیاس دهی به جرم (mass scaling) نامیده می شود. در اکثر مساله ها از روش مقیاس دهی به جرم با مقیاس بالا برای کاهش زمان حل مساله بدون ایجاد خطای جواب استفاده می شود. مقایسه نمودارهای انرژی داخلی و جنبشی معیاری برای ارزیابی عدم ایجاد خطای مساله با استفاده از این روش است. میزان گام زمانی پایدار در نرم افزار به وسیله تخمین آن بر روی تک تک المان ها و سپس انتخاب کوچک ترین گام زمانی تعیین می گردد. به همین دلیل در صورتی که در مدل از المان های بسیار کوچک استفاده شده باشد یا به هر دلیل قسمتی از مدل به دلیل تغییر شکل های پیچیده، طول مشخصه کوچکی را به حل تحمیل کند، مقدار گام زمانی بسیار کوچک می گردد و در نتیجه تعداد گام زمانی مورد نیاز برای کل زمان شبیه سازی و به دنبال آن زمان صرف شده برای شبیه سازی بسیار طولانی می شود. گاهی اوقات این المان های کوچک تعدادشان بسیار اندک بوده و در قسمت کوچکی از کل مدل متumerکز هستند به صورتی که تاثیر چندانی در دقت حل نداشته ولی به شدت باعث کم شدن حد پایداری می گردند. در این

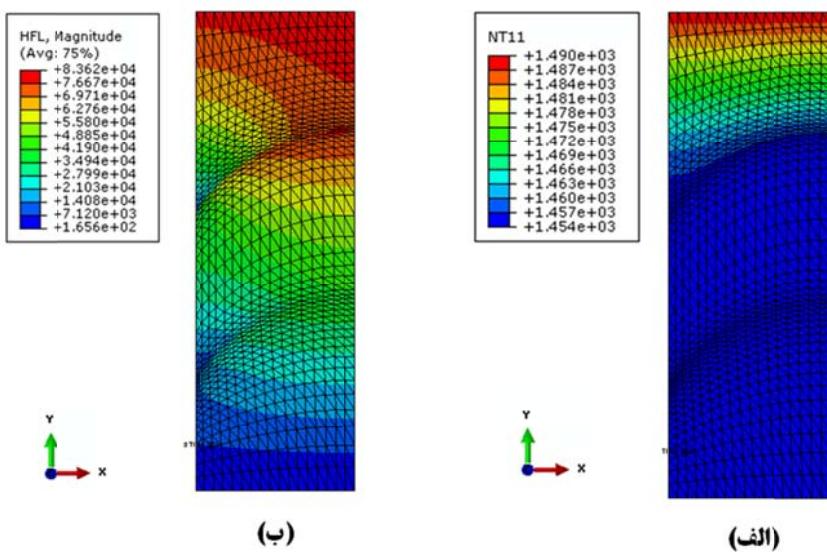
اعوجاج مش‌ها در مدل کوپله المان محدود تا جایی ادامه می‌یابد که مش از به دست آوردن نتایج دقیق عاجز است و در نتیجه تحلیل به دلایل زیادی خاتمه می‌یابد. در چنین مسائلی ضروری است که از ابزار مش‌بندي هوشمند و تغییریافته‌ای برای کاهش موثر تغییرشکل و اعوجاج مش‌ها و مشکلات ناشی از آن استفاده گردد. مش‌بندي تطبیق‌پذیر ابزاری است که باقی ماندن مش با کیفیت را حتی با وجود تغییر فرم‌های شدید در طول تحلیل امکان پذیر می‌سازد. نرم‌افزار المان محدود قابلیت‌های بسیار زیاد و قوی مش‌بندي تطبیق‌پذیر را برای تحلیل مسائل به شدت غیرخطی، در دامنه مسائل شبه استاتیکی تا مسائل دینامیک فراهم کرده است. در این تحقیق از تنظیم دو رابطه فرکانس و میزان تغییر گره‌ها در هر نمو حلی برای حداقل نمودن میزان اعوجاج مش‌بندي و همچنین حداقل نمودن زمان حل مدل استفاده شد.

فرکانس بیانگر این مساله هست که بعد از چندین نمو حلی گره‌ها به مکان اصلی بازگردانیده شوند. این امر با امکان دادن به مش برای حرکت نسبتاً مستقل از حرکت ماده انجام می‌پذیرد که باعث می‌گردد مش با هندسه جدید قطعه کار تطبیق‌یابد، با این وجود مش‌بندي تطبیق‌پذیر تعداد المان‌ها و اتصال بین آن‌ها را تغییر نمی‌دهد.

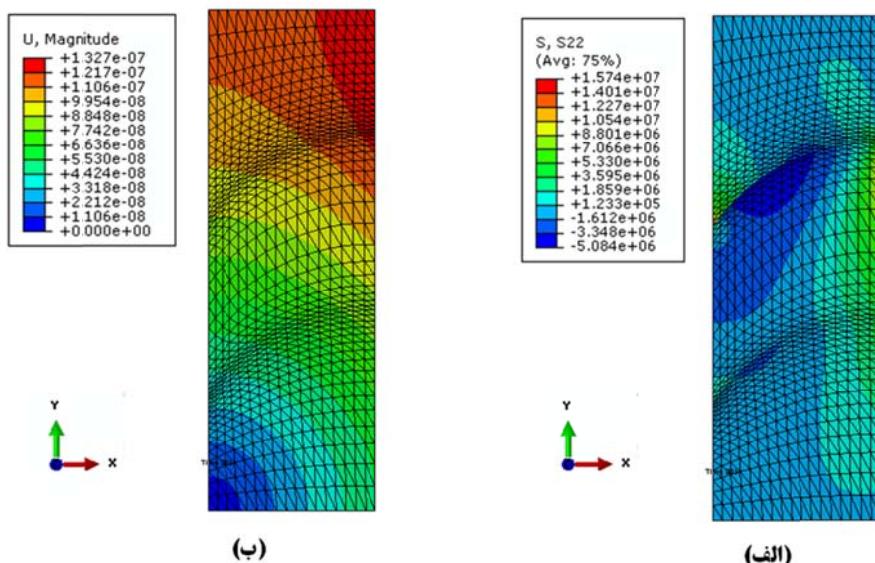
به نتایج بايستی نسبت انرژی جنبشی به انرژی داخلی ماده رسم و بررسی شود. در صورتی که نسبت این دو انرژی از مقدار گفته شده تجاوز نکرده باشد، می‌توان اطمینان حاصل نمود که نتایج مربوط به یک فرآیندش به استاتیک است. در غیر این صورت مقدار مقیاس دهی به جرم کاهش داده می‌شود و دوباره مساله حل می‌گردد و این فرآیند تا جایی ادامه می‌یابد که نسبت مذکور در بیشتر زمان فرایند به حد مورد نظر برسد و در عین حال اختلاف پاسخ‌ها بین دو شبیه‌سازی متوازن ناچیز گردد. افزایش انرژی جنبشی یه مقداری بیش از مقدار ذکر شده بیانگر این است که مقداری از انرژی صرف شده برای غلبه به اینرسی ماده و در نتیجه شتاب دادن به جسم صرف شده است. شکل (۶) نمودارهای تغییرات انرژی جنبشی و داخلی را در محدوده معینی از فرآیند که تغییرات دما به حد پایا می‌رسد، نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است، انرژی جنبشی کسر بسیار اندکی از کل انرژی درون سیستم را صرف می‌کند و حالت شبه استاتیک سیستم قابل دسترسی است. روند تغییرات در ۳۰ ثانیه حرارتدهی رسم شده است و این روند در بقیه فرایند ادامه دارد که در این شگل برای نشان دادن بهتر مقایسه، فقط همان مرحله اول نشان داده شده است.



شکل ۶ مقایسه تغییرات انرژی جنبشی و داخلی حین فرایند



شکل ۷ کانتورهای (الف) توزیع دمایی؛ (ب) شار حرارتی در سیستم پوشش سد حرارتی



شکل ۸ کانتورهای (الف) توزیع تنش پسماند؛ (ب) اعوجاج لایه‌ای در سیستم پوشش سد حرارتی

احتمال صفرشدن جرم المان را از بین می‌برد.

شکل (۷) توزیع حرارت و شار حرارتی جاری درون لایه‌ها و شکل (۸) توزیع تنش پسماند و میزان اعوجاج الاستیک درون مجموعه سیستم پوشش سد حرارتی را نشان می‌دهد.

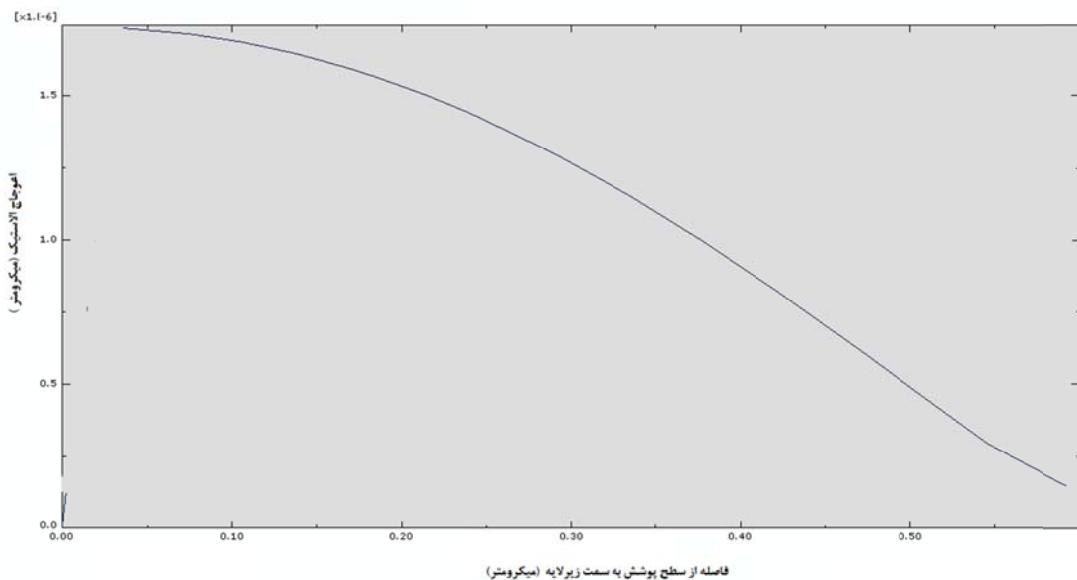
همانطور که در شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) دیده می‌شود بیشترین میزان تمرکز حرارتی در دو لایه پوشش‌های سد حرارتی فوقانی دیده می‌شود که با فلسفه طراحی و زمینه کاربرد این دسته از سیستم‌های

بعد از چندین بار تکرار حل مساله، کمترین میزان تغییرات هندسه مش و بیشترین میزان کاهش زمان حل به ازای فرکانس ۱ و ۹ (تعداد دفعات جابجایی گره در هر فرکانس) بدست آمد. به بیان دیگر، با رعایت معیارهای همگرایی، در محدوده‌ای از حل از تحلیل لاگرانژی استفاده شده و هندسه ماده به مشبندی مقید است و در ادامه حل، دیگر ماده و مشبندی مستقل از یکدیگر خواهد شد. از جایی به بعد با ادامه حل، فضای اویلری حین پیشرفت مساله حکفرما است و

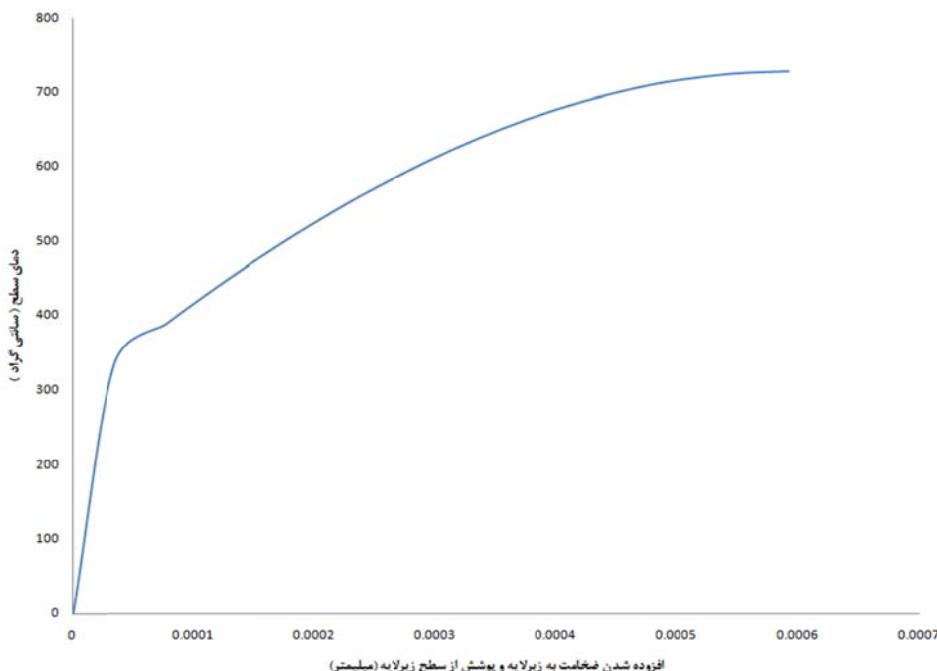
لایه بیشتر از سیستم‌های نوین ارائه شده در این تحقیق است. باید به مزایای فوق این مزیت را نیز اضافه نمود که تمرکز شارحرارتی در لایه‌های بالایی باعث حصول زودهنگام تعادل حرارتی در نیمه بالایی سیستم پوشش شده و کاهش حجم حرارت انتقالی به ترکیبات فلزی زیرین را به همراه خواهد داشت.

شکل (۹) میزان اعوجاج در راستای شعاعی را برای مجموعه سیستم زیرلایه و سه پوشش بالایی مشکل از یک لایه واسط و دو لایه سرامیکی سد حرارتی نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود، تمامی افت دمایی و انرژی حرارتی بصورت قابل ملاحظه‌ای در دو لایه سرامیکی بالایی متتمرکز شده است و حتی در لایه اتصال هم چندان بار حرارتی و تخریب ناشی از آن را مشاهده نمی‌کنیم. مقایسه این نتایج با نتایج حاصل از شبیه‌سازی پوشش‌های سد حرارتی معمولی، افت دمایی بیشتر و دمای زیرلایه پایین‌تر را برای این پوشش‌های نوین نمایان می‌سازد [۱۴، ۱۵].

محافظه در توافق است. پوشش‌های سرامیکی دو لایه با دمای ذوب بسیار بالا یعنوان سد حرارتی عمل می‌کنند و بیشترین میزان انرژی حرارتی را درون خود حفظ می‌کنند تا به لایه‌های زیرین که از جنس فلزی هستند و دماهای نرم شدن، خمیری شدن و پارگی داغ کمتری دارند، آسیب کمتری وارد گردد [۲۶]. بعلاوه همانطور که در شکل (۷-ب) دیده می‌شود زیرلایه از جنس سوپرآلیاژ نیز متحمل کمترین میزان بار حرارتی می‌گردد و حداقل عمر را برای توربوفن به همراه خواهد داشت. در شکل (۸) کارکرد مشتبه دیگر این گونه طراحی پوشش‌های ترکیبی سد حرارتی دیده می‌شود. حداقل مقادیر تنفس پسماند در درون محدوده دو پوشش سرامیکی بالایی قرار گرفته است و تقریباً تنفس‌های مخرب کاهنده عمر که ناشی از تغییرات دمایی در سیستم هستند، از لایه واسط عبور نمی‌کنند و این امر عمر زیرلایه را افزایش می‌دهد. با مقایسه تحلیل‌های مشابه که روی پوشش‌های سد حرارتی ساده تک لایه انجام شده است [۲۶] می‌توان به این نتیجه رسید که میزان تنفس ذخیره شده در زیرلایه با سیستم‌های تک



شکل ۹ الگوی توزیع اعوجاج در طول سیستم پوشش و لایه‌های پوشش سد حرارتی



شکل ۱۰ روند افزایش دمای سطح سیستم از زیرلايه به سمت پوششها

و از دست نرفتن خواص عایق حرارتی در دمای بالا، به دلیل دولایه بودن و چسبندگی مناسب، می‌تواند مقاومت بیشتری در برابر بار حرارتی از خود نشان دهد [۲۶].

نتیجه گیری

در این تحقیق شبیه‌سازی عددی توزیع دما و تنش‌های پسماند در پوشش سد حرارتی سه لایه (La₂Zr₂O₇/8YSZ/NiCrAlY) تحت یک چرخه حرارتی ترکیبی و واقعی، شامل گرمایش از دمای محیط تا دمای سرویس، نگهداری در دمای سرویس و سپس سرمایش تا دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. کانتورهای دمایی و شار حرارتی نشان داد که پوششهای نوین ترکیبی نسبت به پوششهای رایج سد حرارتی گرمایی کمتری را به زیرلايه انتقال می‌دهند و از انتقال انرژی حرارتی نیز جلوگیری می‌کنند. توزیع تنش پسماند در طول منطقه پوشش زیرلايه بصورت عمده در ناحیه پوششهای سرامیکی متمرکز شده است و بیشترین میزان اعوجاج نیز در همین ناحیه قرار دارد. این مطالب گویای این است که پوششهای دو لایه سد حرارتی دارای بیشترین میزان کاربرد در افزایش عمر

شکل (۱۰) روند افزایشی تغییرات دمایی را از زیرلايه تا پوشش زیرکوناتی بالایی نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل به وضوح مشاهده می‌شود در زیرلايه از جنس سوپرآلیاژ شاهد حداقل دماهای کاری در سیستم هستیم که این خود به افزایش عمر توربوفن کمک می‌کند. در ادامه با واردشدن به ناحیه لایه واسطه و لایه‌های دوتایی سرامیکی بعدی، در اتفاق مثبت در راستای ازدیاد بیشتر عمر زیرلايه فلزی می‌افتد. نخست اینکه، در لایه‌های فوقانی پوشش شاهد دماهای بالاتر هستیم و میزان افت دمایی از سطح پوشش سد حرارتی تا زیرلايه قابل ملاحظه می‌باشد. این امر به نوبه خود کارکرد مثبت حضور سیستم‌های سد حرارتی را در کاهش دمای زیرلايه نشان می‌دهد. مزیت دوم تمرکز بیشترین میزان بار حرارتی در محدوده ضخامت دو لایه فوقانی سرامیکی در پوشش دو لایه سرامیکی می‌باشد که این امر در مقایسه با پوشش سد حرارتی تک لایه سرامیکی نشان دهنده قابلیت عایق‌سازی قابل توجه پوشش دولایه ترکیبی پیشنهاد شده در پژوهش حاضر می‌باشد [۱۵، ۱۶]. به عبارت دیگر، این سیستم جدید لایه نشانی، علاوه بر نشان دادن مقاومت به زیستر بالاتر

تطبیق‌پذیر انتقال مش از حالت لاغرانژی به اویلری از اعوجاج بیش از حد و صفرشدن جرم المان جلوگیری کرد و در نتیجه همگرایی مساله حین حل کوپل با اطمینان بیشتری حاصل شد.

قطعات توربین ها هستند. علاوه از تکنیک افزایش مجازی جرم و دانسیته المان برای افزایش نمو حل و بدبال آن، کاهش کل زمان محاسبات با موفقیت بهره برده شد. علاوه بر آن، استفاده از سیستم هوشمند و

مراجع

1. Vaßen R., Ophelia Jarligo M., Steinke T., Emil Mack D., Stöver D., "Overview on advanced thermal barrier coatings", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 938-942, (2010).
2. Tamarin Y., "Protective Coatings for Turbine Blades", ASM International, Materials Park, Ohio, (2002).
3. Keyvani A., Saremi M., Heydarzadeh Sohi M., "Oxidation resistance of YSZ-alumina composites compared to normal YSZ TBC coatings at 1100 °C", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 509, pp. 8370-8377, (2011).
4. عرب سرهنگی س، میرحیبی ع، عربی ح، رستگاری س، "بررسی خواص ریزاساختاری و مکانیکی پوشش چند لایه سپرحرارتی کامپوزیتی زیرکونیا/آلومینا و پوشش دولایه زیرکونیابی اعمال شده به روش پاشش پلاسمایا، فصلنامه سرامیک ایران، شماره ۳۱ (۱۳۹۱).
5. Mohammadi M., Javadpour S., Kobayashi A., Jenabali Jahromi S.A., Shirvani K., "Thermal shock properties and microstructure investigation of LVPS and HVOF-CoNiCrAlYSi coatings on the IN738LC superalloy", *Vacuum*, Vol. 88, pp.124-129 (2013).
6. Cao X.Q., Vassen R., Stoever D., "Ceramic materials for thermal barrier coatings", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 1–10 (2004).
7. Lima C.R.C., Cinca N., Guilemany J.M., "Study of the high temperature oxidation performance of Thermal Barrier Coatings with HVOF sprayed bond coat and incorporating a PVD ceramic interlayer", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 6423-6429, (2012).
8. Khor K.A., Gu Y.W., "Thermal properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 372, pp.104-113, (2000).
9. Di-Girolamo G., Blasi C., Brentari A., Schioppa M., "Microstructure and thermal properties of plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings", *Studi & ricerche*, Research papers, (2013).
10. رحیمی پور م، مهدی پور م، "لایه نشانی پلاسمایی Inconel 738 بر روی سپرآلیاژ MCrAlY/YSZ و بررسی رفتار خوردگی داغ آن" نشریه علمی پژوهشی علوم و مهندسی سطح، شماره ۱۴، صفحات ۷۵-۷۷. (۱۳۹۱).
11. Wang L., Wang Y., Sun X.G., He J.Q., Pan Z.Y., Wang C.H., "A novel structure design towards extremely low thermal conductivity for thermal barrier coatings – Experimental and mathematical study", *Materials and design*, Vol. 35, pp. 505-517, (2012).
12. جمالی ح، مظفری نیا ر، شجاع رضوی ر، احمدی پیدانی ر، "ارزیابی ظرفیت عالیق سازی حرارتی پوشش های سد حرارتی پایه زیرکنیابی پاشش پلاسمایی شده"، مجله علمی پژوهشی مهندسی سطح، شماره ۱۴، صفحات ۸۷-۷۷، (۱۳۹۱).
13. زرگر ح، سرپولکی ح، رضابی ح، "آشنایی با پوشش های سرامیکی محافظ حرارت و روش های اعمال"، فصلنامه سرامیک

ایران، شماره ۵-۶، صفحات ۴۵-۵۹، (۱۳۸۵).

14. Naga S.M., "Ceramic matrix composite thermal barrier coatings for turbine parts", In book: Advances in Ceramic Matrix Composites, Woodhead Publishing Limited, Edition 1, Chapter 21, pp. 524-533, (2014).
15. Xu Z., He L., Mu R., He Sh., Huang G., Cao X., "Hot corrosion behavior of $\text{La}_2\text{Zr}_{2\text{O}_7}$ with the addition of Y_2O_3 thermal barrier coatings in contacts with vanadate-sulfate salts", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 504, pp. 382-385, (2010).
16. Wang L., Wang Y., Zhang W.Q., Sun X.G., He J.Q., Pan Z.Y., Wang C.H., "Finite element simulation of stress distribution and development in 8YSZ and double-ceramic-layer $\text{La}_2\text{Zr}_{2\text{O}_7}/8\text{YSZ}$ thermal barrier coatings during thermal shock", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 3540- 3551, (2012).
17. Zhang S., Zhao D., "Aerospace Materials Handbook", CRC Press, 1st edition, (2012).
18. Smarsly W., "Coatings for Advanced Aero Engine Materials", presented at the 8th HIPIMS Conference, University Sheffield, UK, (2009).
19. Baker M., "Finite element simulation of interface cracks in thermal barrier coatings", *Computational Materials Science*, Vol. 64, pp. 79-83, (2012).
20. Saeedi B., Sabour A., Ebadi A., Khoddami A.M., "Influence of the Thermal Barrier Coatings Design on the Oxidation Behavior", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 25-4, pp. 499-507, (2009).
21. Khoddami A.M., Sabour A., Hadavi S.M.M., "Microstructure formation in thermally-sprayed duplex and functionally graded NiCrAlY/Yttria-Stabilized Zirconia coatings", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 6019–6024, (2007).
22. Akbarpour S., Motamedian H.R., Abedian A., "Micromechanical FEM modeling of thermal stresses in functionally graded materials", 26th International congress of the Aeronautical Sciences, Anchorage, Alaska, USA, (2008).
23. Tang F., Ajdelsztajn L., Kim G.E., Provenzano V., Schoenung J.M., "Effects of variations in coating materials and process conditions on the thermal cycle properties of NiCrAlY/YSZ thermal barrier coatings", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 425, pp. 94–106, (2006).
24. Watremetz B., Baietto-Dubourg M.C., Lubrecht A.A., "2D thermo-mechanical contact simulations in a functionally graded material: A multigrid-based approach", *Tribology International*, Vol. 40, pp. 754–762, (2007).
25. Zhang X.C., Xu B.S., Wang H.D., Wu Y.X., "Modeling of the residual stresses in plasma-spraying functionally graded $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ coatings using finite element method", *Materials and Design*, Vol. 27, pp. 308-315, (2006).
26. Ranjbar-far M., Absi J., Mariaux G., Smith D.S., "Crack propagation modeling on the interfaces of thermal barrier coating system with different thickness of the oxide layer and different interface morphologies", *Materials and Design*, Vol. 32, pp. 4961-4969, (2011).

*Al / Al₂O₃ بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال نفوذی ورق‌های آلیاژی

حمیدرضا سلیمی جزی^(۳)مرتضی شمعانیان^(۲)مونا یاراحمدی^(۱)

چکیده

امروزه کامپوزیت‌های زمینه آلمینیومی به دلیل دارا بودن خواص مطلوب فیزیکی و مکانیکی در صنایعی که به نفعی نیاز به مواد سبک و در عین حال مستحکم دارند، به طور وسیعی کاربرد یافته‌اند. این خواص مطلوب در کامپوزیت‌های با ساختار نانو بسیار چشمگیرتر و شاخص‌تر است. در تحقیق حاضر، فرایند اتصال نمونه‌های ورق آلیاژی آلمینیوم تقریت شده با ذرات میکرومتری آلمینیوم، به روش فاز مایع گلزی مورد ارزیابی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای دما و زمان بر روی خواص اتصال بررسی شد. در حوالی درز تمام اتصال‌ها، ترکیبات بین فلزی سخت، تجمع ذرات آلمینیوم، میکروترک و حفراتی دیده شد که با فاز جامد α -Al پرشده‌اند و در درون آن‌ها ذرات پراکنده و $CuAl_2$ مشاهده شد. با افزایش دماهای اتصال، به دلیل افزایش حجم مذاب ایجاد شده در درز، سطح وسیع‌تری از درز اتصال، میکروترک و حفرات توسط مذاب پر شد. از طرفی ریزساختار اتصال‌های انجام شده در دماهای بالاتر حاوی ذرات کمتری از رسوب نسبت به ریزساختار اتصال‌های انجام شده در دماهای پایین‌تر می‌باشد، همین عامل نیز موجب کاهش سختی فاز جامد α -Al با افزایش دماهای اتصال شد. در دماهای اتصال ۵۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، با افزایش زمان اتصال اتصال‌ها افزایش می‌یابد طوری که حداقل استحکام برشی در همین دما و زمان اتصال ۳۰ دقیقه، در حاده ۸۲ درصد استحکام برشی فلز پایه بدست آمد. سطوح شکست بررسی شده، دیمپلهای برشی و نرم و تغییرشکل پلاستیک را نشان داد که بعضاً در انتهای آن‌ها ذرات آلمینیومی شود. در دماهای اتصال پایین با افزایش زمان، استحکام اتصالات افزایش یافت. در دماهای اتصال بالاتر که انجامد هم‌دما کامل شد، افزایش زمان موجب کاهش مقادیر مس و کاهش ذرات رسوبی در زمینه‌ی نرم فاز جامد α -Al شد و در نتیجه استحکام اتصال‌ها کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت زمینه آلمینیومی، فاز مایع گذر، لایه واسطه، ذرات آلمینیوم، انجامد هم‌دما.

Study of Microstructure and Mechanical Properties of Transient Liquid Phase bonded of Al / Al₂O₃

M. Yarahmadi

M. Shamanian

H. R. Salimijazi

Abstract

Todays, aluminum matrix composites are widely used in many industrial applications due to their superior properties such as high strength to weight ratio. However, joining problems of these composite materials is a challenge which limits their applications. Consternation of alumina particles, micro-cracks and porosity were found in the joint areas that were filled from α -Al solid phase and fine $CuAl_2$ precipitated particles. The filled areas increased as the joint temperature increase. It is due to a higher amount of the molten material produced during joining. Moreover, the amount of $CuAl_2$ precipitated particles reduced as the joining temperature increased, resulting in reduction of the hardness of the α -Al solid phase in the joint area. The shear strength of the bonded joints was also evaluated using a tension test system. The maximum shear strength (82% of the base metal shear strength) was achieved at the bonding temperature of 590°C and process duration of 30 minutes. Analysis of the fractured surfaces showed plastic deformation, shear dimples and partially ductile failure. Some alumina particles were observed on the fractured surface. At low joining temperatures, the joint strength improved by increasing bonding time, while at high joining temperatures, the joint strength decreased due to reduction of $CuAl_2$ particles in the α -Al solid phase.

Key Words Aluminum Matrix Composite, Transient Liquid Phase, Interlayer, Alumina Particles, Isothermal Solidification.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۰۴/۲ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۴/۰۵/۱۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی اصفهان Email: m.yarahmadi.ma@iut.ac.ir

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

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی اصفهان

بر پایه نفوذ حالت جامد است) نامیده می‌شود. فرایند اتصال TLP شامل فراهم کردن شرایط اتصال، حرارت دادن تا رسیدن به درجه حرارت اتصال مشخص برای تولید یک ناحیه مذاب در منطقه اتصال، نگهداری مجموعه در دمای اتصال تا زمان انجام ایزوترمال مذاب تحت اثرنفوذ، همگن سازی اتصال با انجام عملیات حرارتی مناسب است. فراهم کردن شرایط اتصال معمولاً شامل قرار دادن یک لایه واسطه نازک بین زیرلایه‌ها است. اما مواد لایه واسطه گاهی اوقات در خارج از محل اتصال قرار می‌گیرد تا به کمک نیروهای مؤثیه همانند فرایندهای لحیم کاری به سمت اتصال برود. مواد لایه واسطه می‌تواند در بسیاری از فرمتهای مختلف باشند: فویل نازک (ورق نورد شده)، فویل آمورف (ذوب ریسی)، پودر ریز (با یا بدون عامل اتصال)، پودر فشرده (ساخته شده توسط سیترینگ، HIP)، خمیر لحیم کاری، فرایند رسوب فیزیکی بخار مانند کند و پاش، آبکاری الکتریکی و تبخیر یک عنصر از مواد زیرلایه برای ایجاد یک سطح «لعاد». معمولاً فشار به مجموعه اتصال برای تراز نگه داشتن قطعات و برای ایجاد اعمال می‌شود. گاهی اوقات، زیرلایه‌ها در یک فاصله ثابت از هم (به جای اعمال فشار) نگه داشته می‌شوند. اما این کار باعث ایجاد تخلخل در پیوند نهایی می‌شود. حرارت مجموعه همگن سازی آن پس از اتصال، با بسیاری تجهیزات مختلف قابل انجام بوده و می‌تواند توسط روش‌های تابش، هدایت، القایی با فرکانس رادیویی، مقاومتی، لیزر و مادون قرمز اجرا شود. این فرایند اتصال معمولاً در خلاء و یا اتمسفرهای بی اثر مانند آرگون، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در موارد نادر، اتصال TLP در اتمسفرهای متفاوت، مانند نیتروژن، هیدروژن، نیتروژن و هیدروژن و یا در فضای باز انجام می‌گیرد. فشار خلاء مورد استفاده در آزمایش‌های اشاره شده در بالا به طور معمول در حدود ۰/۱ میلیمتر جیوه به ترتیب با مقادیر حداقل و حداقل ۰/۰۰۰۱۵ و ۳۴ میلیمتر جیوه است [۳-۱].

این فرایند که یک روش اتصال به کمک نفوذ است و در آن یک فاز مایع یوتکنیکی برای کمک به نفوذ و پر کردن محل اتصال ایجاد می‌شود سالهای است که در

مقدمه

امروزه کامپوزیت‌های زمینه‌ی آلومینیومی به دلیل دارا بودن خواص مطلوبی از قبیل نسبت استحکام به وزن بالا، چگالی پایین، سختی بالا و مقاومت بالا به اکسیداسیون و سایش، در صنایع هوا فضا، اتمیل سازی، الکترونیک و به طور کلی صنایعی که به نوعی نیاز به مواد سبک و در عین حال مستحکم دارند، به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، عدم وجود و یا فقدان روش مناسب، اقتصادی و قابل اعتماد برای اتصال این گونه مواد، موجب شده که کاربردهای این مواد پیشرفت‌هه به شدت محدود شود، لذا بررسی و پژوهش در زمینه اتصال این گونه مواد، مفید بوده و گامی مهم و مؤثر در جهت کاربردی کردن این مواد برای استفاده در صنایع محسوب می‌شود. فرایندهای اتصال ذوبی به دلیل واکنش‌های نا مطلوب بین زمینه و ذرات تقویت کننده، سیالیت پایین مذاب در حوضچه‌ی جوش و عیوبی از قبیل تخلخل، برای اتصال این گونه مواد پیشرفت‌هه ناکارآمد بوده است. لذا استفاده از روش‌های اتصال نفوذی برای اتصال این مواد، اخیراً مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است. از میان انواع روش‌های اتصال نفوذی، فرایند اتصال نفوذی (liquid phase diffusion bonding) در این مواد بیشتر مورد توجه بوده و در اتصال گستره وسیعی از مواد مورد استفاده واقع شده است. اتصال نفوذی با فاز مایع گذرا یک فرایند اتصال حالت مایع (مذاب) است که در جهت بهبود فرایندهای اتصال موجود توسعه داده شد است. به طور ویژه، این فرایند توسط پالونیس (Paulonis) و همکارانش در سال ۱۹۷۱ برای غله بر نقاط ضعف تکنیک‌ها یا اتصال سوپرآلیاژهای پایه نیکل توسعه داده شد و ثبت اختراع شده است. مزیت اصلی اتصال TLP این است که در نتیجه اتصال ایجاد شده با این روش ناحیه اتصال دارای نقطه ذوب بالاتر از دمای اتصال می‌باشد. این فرایند با توجه به ویژگی‌های اتصال بین اتصال نفوذی و لحیم کاری است، به همین دلیل معمولاً لحیم کاری نفوذی نامیده می‌شود. البته این فرایند تحت عنوانی نظری اتصال ورود فلز مذاب انتقالی و گاهی اوقات به اشتباه به عنوان اتصال نفوذی (که صرفا

فرایند فاز مایع گذرا، استحکام اتصالات نیز افزایش می‌یابند و در پایان نیز لایه‌ی مذکور با ترکیب استوکیومتری $Al_{0.9}Ni_{1.1}$ به عنوان منشأ ایجاد ترک گزارش شده است. در تحقیقی دیگر اتصال نانو کامپوزیت Al/Al_2O_3 تقویت شده با ذرات نانو آلومنیا، با لایه‌ی واسطه مس مورد بررسی قرار گرفته است [۵]. طبق تحقیقات انجام شده در زمینه اتصال TLP کامپوزیت‌های زمینه آلومنیومی، لایه واسطه‌های متفاوتی از قبیل: نیکل، نقره، روی و مس [۶، ۷]، برای اتصال این‌گونه مواد مورد استفاده قرار گرفته است که هرکدام ویژگی‌های خاص خود را دارا می‌باشند. از آنجایی که از این میان، لایه‌ی واسطه‌ی مسی رایج‌تر بوده و می‌توان به راحتی آن را تهیه نمود، در این تحقیق هم مس به عنوان لایه‌ی واسطه جهت اتصال استفاده شد. فرایند اتصال در دمای ۵۵۰ تا ۶۱۰ درجه‌ی سانتی-گراد و در زمان‌های ۴۰، ۲۰ و ۶۰ دقیقه انجام شده است. در دمای اتصال ۵۸۰ درجه‌ی سانتی-گراد، با افزایش زمان اتصال، استحکام اتصال‌ها به دلیل کاهش ساختارهای ترد یوتکنیکی، افزایش می‌یابد طوری که حداقل استحکام برشی در همین دما و زمان اتصال ۶۰ دقیقه و در حدود ۸۵ درصد استحکام برشی فلز پایه بدست آمده است. از آنجایی که در خصوص اتصال‌های نفوذی TLP انجام شده اتصال کامپوزیت‌های زمینه آلومنیومی با ذرات تقویت‌کننده، مطالعات و تحقیقات زیادی صورت نگرفته است، لذا سعی بر آن است تا قابلیت اتصال ورق آلیاژی زمینه آلومنیومی تقویت شده با ذرات میکروومتری آلومنیا، به روش اتصال نفوذی TLP، مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش تحقیق

مواد مورد نیاز برای تولید ورق‌های کامپوزیتی مورد نظر، شامل پودر آلومنیا و ورق آلومنیوم خالص ($Al1100$) با ضخامت ۱ میلی‌متر می‌باشد. پودر آلومنیا تهیه شده با درجه خلوص ۹۸/۵ درصد دارای اندازه ذراتی حدود ۲۰ میکرون می‌باشد که تصویری از

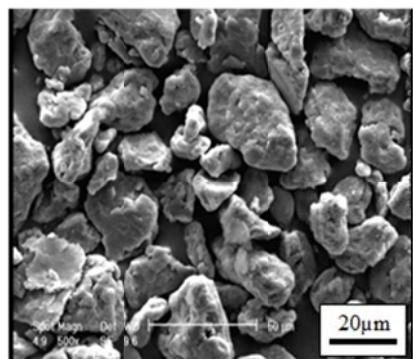
صناعی هواپضا برای انجام اتصالات و تعمیرات مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عنوان مثال در تحقیقات اخیر، اتصال کامپوزیت‌های زمینه آلومنیومی با لایه واسطه‌ی مس و حتی لایه‌های واسطه چند لایه‌ای مس/نیکل/مس، انجام شده است که در برخی با بهینه کردن دما و زمان اتصال و در برخی دیگر با بکارگیری لایه‌های واسطه متفاوت، سعی در رسیدن به بالاترین استحکام اتصال بوده است. اتصال نفوذی TLP برای کامپوزیت زمینه آلومنیومی با ذرات تقویت‌کننده‌ی آلومنیا، تحقیقی در این راستا می‌باشد. هدف از این تحقیق، طراحی لایه واسطه‌ی مناسب جهت اتصال بوده است که بدین منظور از لایه واسطه‌های متفاوتی به صورت ورقی نازک، استفاده شده است. لایه واسطه‌های مورد استفاده در این تحقیق، مس خالص، آلومنیوم-مس و مس-تیتانیوم بوده است.

نتایج آزمایشات انجام شده نشان داده که لایه واسطه مس خالص، باعث جدایش و آگلومرۀ شدن ذرات تقویت‌کننده و همچنین اتصال ضعیف در فصل مشترک ذرات تقویت‌کننده و زمینه، شده است. در حالی که استفاده از لایه واسطه مس-تیتانیوم، به دلیل دارا بودن عنصر فعال تیتانیوم، اتصال قوی‌تری ایجاد کرده است طوری که در سطح شکست اتصال، شکسته شدن ذرات تقویت‌کننده نیز دیده شده است [۱]. اتصالات ایجاد شده با لایه‌ی واسطه‌ی آلومنیوم-مس، اتصالاتی بدون جدایش و آگلومرۀ شدن ذرات تقویت‌کننده را نشان داده ولی گزارش شده که در ناحیه‌ی اتصال، نواحی متخلخل و اتصال نیافته دیده می‌شود. در تحقیق دیگری، اتصال کامپوزیتی با زمینه‌ی $Al\ 6061$ و ذرات تقویت‌کننده‌ی آلومنیا، با لایه‌ی واسطه چند لایه‌ای به صورت مس/نیکل/مس، مورد بررسی قرار گرفته است [۴]. فرایند اتصال در دمای ۵۸۰ درجه‌ی سانتی-گراد و در زمان‌های ۳۰ تا ۹۰ دقیقه انجام شده است. در ناحیه‌ی اتصال، محلول جامد آلومنیوم، نیکل و لایه‌ای با ترکیب استوکیومتری $Al_{0.9}Ni_{1.1}$ ، دیده شده است. همچنین گزارش شده است که با افزایش زمان در

است. به دلیل اینکه اتصال در دمای بالا صورت می‌پذیرد و امکان پیجیدگی ابعادی در نگهدارنده وجود دارد. از کوره خلا جهت اتصال نمونه‌ها بهره گرفته شد. این کوره با المنت‌های گرافیتی قابلیت امکان انجام عملیات حرارتی تحت خلا 10^{-2} میلی بار و تا دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در پاس‌های گرمایش کنترل شده را دارد. بررسی تغییرات سختی در اطراف درز اتصال از دستگاه ریزسختی سنج ساخت شرکت Buehler استفاده شد. استحکام برشی اتصالات، توسط فیکسچر مخصوصی که در شکل (۲) نشان داده شده، با ماشین آزمون کشش Hounsfield مدل H50KS، و با سرعت اعمال بار ۱ میلیمتر بر دقیقه، ارزیابی شد. به منظور بدست آوردن میزان استحکام برشی درز اتصال، نگهدارنده‌ای از جنس فولاد کربنی Ck45 با شرایط خاص طراحی شده است و بعد از ساخت تحت عملیات حرارتی کوئنچ و تمپر قرار گرفته است تا بتواند نیروی اعمالی کششی را به طور برشی دقیقاً به درز اتصال اعمال کند. استحکام برشی اتصال‌ها با تقسیم نمودن حداقل نیروی اعمال شده بر سطح مقطع اتصال قابل محاسبه است [۸,۹].

به منظور جلوگیری از ایجاد تخلخل در لایه‌ی مذاب ایجاد شده در درز اتصال، برای اعمال لایه‌ی واسطه‌ی مسی از روش آبکاری الکتریکی استفاده شد. زیرا در این روش اتم‌های مس به صورت اتم به اتم روی سطوح فلز پایه می‌نشینند و زبری و برآمدگی‌های سطوح را متعاقباً دنبال می‌کنند و لذا در منطقه‌ی وسیع تری اتم‌های لایه واسطه، در تماس نزدیک و اتم به اتم با اتم‌های فلز پایه می‌باشند. اعمال لایه‌ی واسطه به طرق مختلفی امکان‌پذیر است و غالباً به صورت فویل در میان فلزات پایه اعمال می‌گردد. هنگامی که لایه واسطه به صورت فویلی در بین فلزات پایه قرار گیرد، تها در نقاط خاصی، تماس‌های نزدیک و اتم به اتم بین لایه‌ی واسطه و فلز پایه ایجاد می‌گردد. محققین استفاده از لایه‌ی واسطه با ضخامت کم را توصیه کردند، در غیر این صورت لایه‌ی مذاب تشکیل شده در فصل

مورفولوژی این پودر در شکل (۱) قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از پودر آلمینیوم صرفی

همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود مورفولوژی این پودر از نظر شکل و اندازه تقریباً یکنواخت می‌باشد. فرایند اتصال نورد تجمعی در یک دستگاه نورد از مایشگاهی، از نوع Roll Ohno، مدل ۲۴۱۹ با قطر غلطک ۱۳ سانتیمتر و سرعت ۲ دور بر دقیقه انجام گرفت. برای ایجاد اتصال بین ورق‌ها، سطح ورق‌ها توسط استون چربی زدایی شده و توسط برسکاری جنس فولاد با سیم‌هایی به قطر $4/0$ میلی‌متر برسکاری شدند. سپس ورق‌ها روی یکدیگر قرار گرفته و با استفاده از سیم‌های فولادی از دو طرف محکم شدند و در چهار مرحله با استفاده از ترازوی دیجیتال، ۵ درصد وزنی پودر آلمینیما در هین نورد تجمعی اضافه شد. ورق‌های آلمینیوم تحت نورد با 50% کاهش سطح مقطع قرار گرفتند. این فرایند به تعداد ۱۱ مرحله تکرار شد. به منظور بررسی ساختار ورق‌های آلیاژ، بررسی‌های ریزساختاری فلز پایه، نواحی اتصال یافته و بررسی توزیع ذرات تقویت‌کننده از دستگاه میکروسکوپ نوری با استفاده از تجهیزات متالوگرافی از قبیل، مانت گرم و مانت سرد، دستگاه‌های پوشش اتوماتیک و دستی، کاغذ سباده، پودر پولیش، محلول اچ کلر، میکروسکوپ الکترونی رویشی و آنالیز پراش پرتو ایکس، استفاده گردید. جهت اتصال دهنده دو ماده مورد نظر برای ایجاد فشار لازم و نگهداری صحیح قطعات در کوره، نگهدارنده‌ای طراحی و ساخته شده

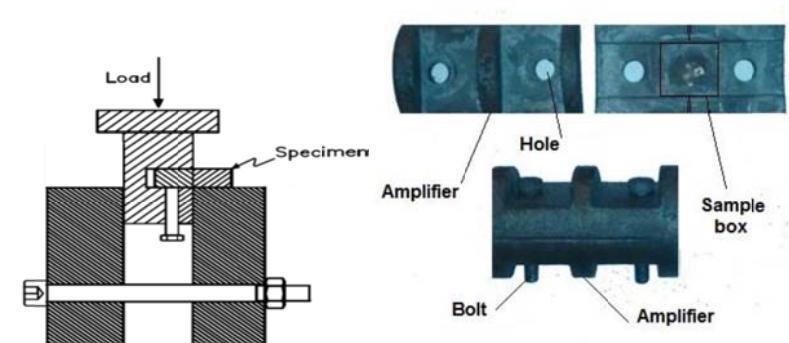
انتخاب شدند.

نتایج و بحث

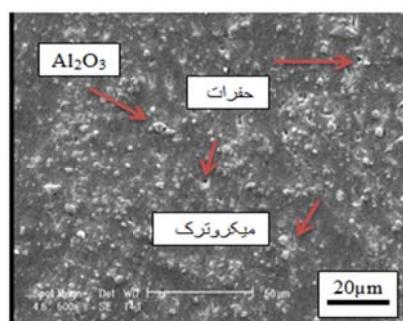
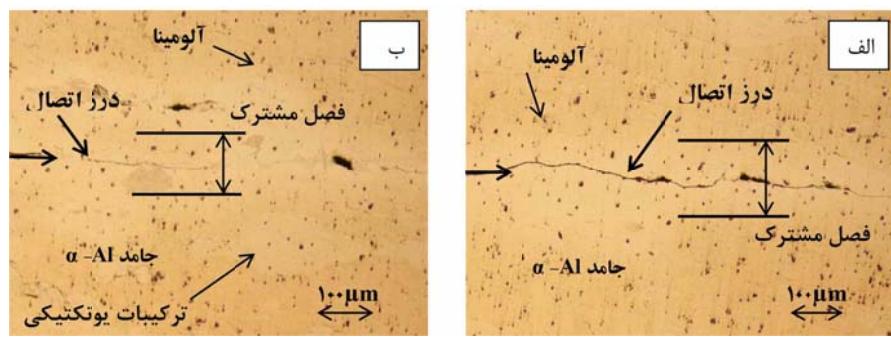
مشاهدهات ریزساختاری. تصویر میکروسکوپ الکترونی از ورق آلیاژی در شکل (۳) آورده شده است. همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود، می‌توان ساختار همگن و یکنواخت ذرات پودر که نورد شده‌اند را به خوبی مشاهده نمود. دو مکانیزم متفاوت در این فرایند نسبت به روش‌های دیگر اعمال کرنش شدید وجود دارد. در مکانیزم اول، در اثر اصطکاک بین غلطک نورد و ورق، تغییر فرم شدید پلاستیک در زیر سطح ایجاد می‌شود که با تکرار فرایند نورد تجمعی این منطقه به داخل ضخامت منتقل می‌شود، مکانیزم دیگر ایجاد فصل مشترک‌های جدید است که در اثر پاس‌های پی در پی ایجاد می‌شوند. لایه‌های اکسید سطحی به همراه ناخالصی‌ها در طول پاس‌های مختلف داخل نمونه‌ها شده و به مرور توزیع آنها یکنواخت‌ترمی شود. در ورق‌های آلیاژی تولید شده، با افزایش تعداد پاس‌ها و کرنش اعمالی به نمونه بعد از ۱۱ پاس، استحکام برشی در حدود $2/5$ برابر افزایش یافته و به ۱۴۹ مگاپاسکال رسید. همچنین تنش تسیم نمونه از ۳۴ به ۱۶۳ مگاپاسکال افزایش پیدا کرده، که حدود $4/7$ برابر شده و سختی ورق از مقدار اولیه ۲۸ به ۷۱ ویکرز در پاس‌نهایی (یازدهم) رسیده است.

مشترک اتصال صورت گرفته ضخیم بوده و ضررها بی‌از قبیل افزایش زمان لازم برای کامل شدن انجماد هم‌دما، جدایش و آگلومره شدن ذرات تقویت‌کننده در فصل مشترک اتصال را به دنبال خواهد داشت. بنابراین در این تحقیق سعی شد که لایه‌ی واسطه با ضخامت کم (۵ میکرومتر) انتخاب گردد.

به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها جهت اتصال، ورق‌ها برروی هم قرار گرفتند و برای ثابت نگه داشتن آن‌ها، به دور آن‌ها فویل آلومینیومی پیچانده شد. نمونه‌های فوق را در کوره‌ی خلاً قرار داده و به منظور اعمال فشار ثابتی بر روی قطعات، از وزنه‌ای به وزن ۲۰۰ گرم که بر روی نگهدارنده قرار می‌گرفت، استفاده شد. پس از آن تزریق گاز آرگون به درون کوره انجام شده و به دنبال آن خلاً صورت می‌گرفت تا فشاری در حدود 10^{-2} میلی‌بار، ایجاد گردد. سپس به منظور اتصال قطعات پاس‌های عملیات حرارتی در محدوده‌ی دمایی ۵۹۰-۵۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و زمان‌های ۲۰، ۳۰ دقیقه، انجام گردید. با بررسی تحقیقاتی که در زمینه‌ی اتصال TLP کامپوزیت‌های زمینه‌ی آلومینیومی، با لایه‌ی واسطه‌ی مس صورت گرفته بوده، مشاهده شد که زمان‌های اتصال مورد استفاده بسیار متفاوت می‌باشند [۶، ۷]، سعی شد که زمان‌های اتصال به‌گونه‌ای انتخاب گردد که نه خیلی طولانی باشند که ساختار این قطعات تحت تأثیر قرار گیرد و نه آنقدر کوتاه باشند که انجماد هم‌دما کامل نشود، بنابراین زمان‌های اتصال ۲۰ و ۳۰ دقیقه



شکل ۲ نمایی از فیکسچر استحکام برشی و نگهدارنده ساخته شده جهت اتصال دهی

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی ورق آلیاژی Al / 5wt.% Al₂O₃

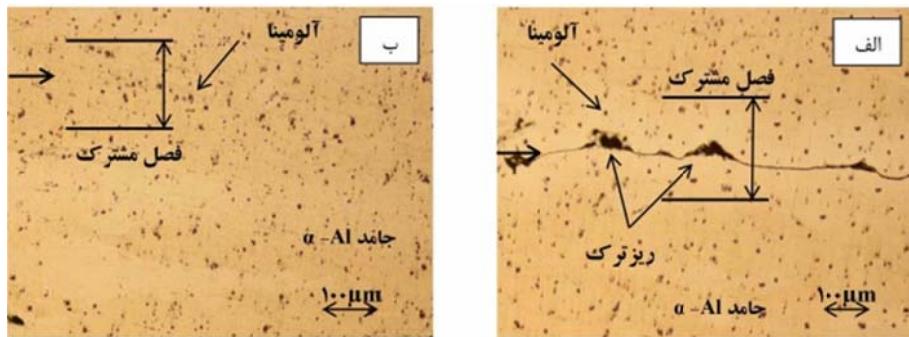
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری درز اتصال؛ (الف) دمای ۵۷۰ سانتی گراد و زمان ۲۰ دقیقه؛

ب) دمای ۵۷۰ سانتی گراد و زمان ۳۰ دقیقه

یوتکنیک، به صورت یوتکنیک منجمد می‌گردد و ساختار نهایی ایجاد شده شامل مقداری جامد α (ایجاد شده در مرحله انجماد هم‌دما) و مقداری جامد α اولیه ناشی از سرد شدن مذاب با ترکیب C^{La} از دمای اتصال تا دمای یوتکنیک و در نهایت جامد یوتکنیک $\alpha+CuAl_2$ می‌باشد. لذا تکمیل نشدن انجماد هم‌دما (شکل ۴-ب) می‌تواند در درز اتصال و دیگر نواحی که انجماد هم‌دما کامل نشده، شبکه‌ی پیوسته‌ای از $\alpha+CuAl_2$ به صورت ساختار یوتکنیکی ایجاد کند که بدلیل دارا بودن ساختارهای ترد $CuAl_2$ ، باعث کاهش استحکام اتصالات می‌گردد لذا کامل شدن انجماد هم‌دما ضروری به نظر می‌رسد. افزایش حجم مذاب یوتکنیک و افزایش سرعت نفوذ مس در آلمینیوم است که طبق رابطه‌ی زیر با افزایش دما و زمان اتصال در فرایند نفوذی افزایش می‌یابد [۸].

$$x = K\sqrt{4Dt} \quad (1)$$

بررسی ریز ساختار درز اتصال. پس از انجام فرایند فاز مایع گذرا بر روی ورق‌های آلیاژی، می‌توان تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به درز اتصال‌ها در شرایط متفاوت دمایی و زمانی را شاهده نمود. با توجه به تصاویر شکل‌های (۴) و (۵) دیده می‌شود که با افزایش زمان اتصال‌دهی از ۲۰ به ۳۰ دقیقه در دمای ثابت ۵۷۰ درجه سانتی گراد، تجمع ذرات آلمینا و ذرات رسوبی اطراف درز اتصال افزایش می‌یابد. با افزایش دمای اتصال‌دهی انجماد هم‌دما رخ می‌دهد و موجب کاهش حجم مذاب، ترکیبات بین فلزی و رسوبات می‌شود. اما اگر زمان اتصال، کافی نباشد مذاب تا زمانی که در دمای اتصال بوده، به انجماد هم‌دما خود ادامه می‌دهد و وقتی زمان اتصال به پایان رسیده و دمای اتصال افت می‌کند، مذاب از این لحظه به بعد به صورت معمولی و در اثر سرد شدن منجمد می‌گردد. لذا مذاب باقی‌مانده در بین جامدهای ایجاد شده به روش انجماد هم‌دما، با سرد شدن مطابق با دیاگرام فازی آلمینیوم-مس شکل (۶)، جامد اولیه‌ی α و در نهایت با شرکت در واکنش



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نوری درز اتصال دمای ۵۹۰ درجه سانتی گراد : (الف) زمان ۲۰ دقیقه، (ب) زمان ۳۰ دقیقه

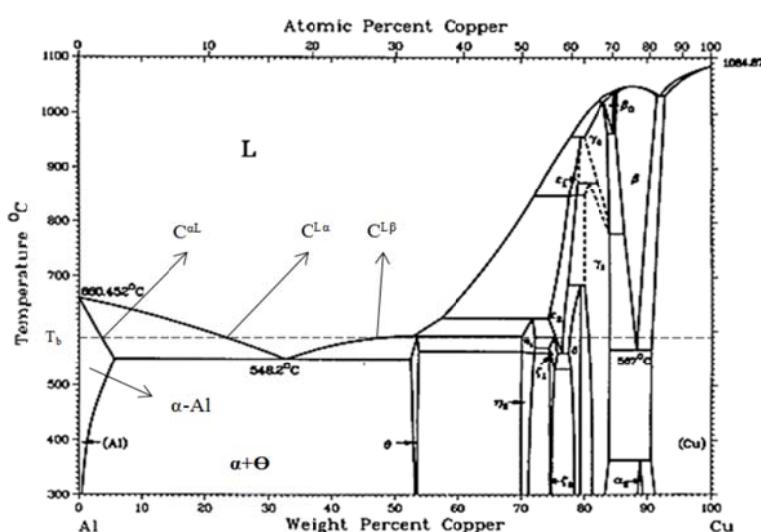
کرده‌اند. اتصال در دمای ثابت، با افزایش زمان نگهداری برای اتصال، مذاب باقی مانده و ترکیبات بین فلزی کاهش پیدا می‌کند اما می‌توان به جای افزایش زمان، افزایش دما را جایگزین کرد زیرا با افزایش دمای اتصال-دهی در زمان ثابت، میزان ترکیبات بین فلزی شکل (۵) در مقایسه با شکل (۴-ب) با کاهش چشم‌گیری روبرو می‌شود. در نمونه اتصال یافته در دمای ۵۹۰ درجه هم‌دمای گراد به مدت ۳۰ دقیقه بعد از کامل شدن انجماد هم‌دمای شکل (۵-ب)، مرحله‌ی همگن شدن بوقوع خواهد پیوست که در این مرحله با گذشت زمان کافی، ترکیب جامد ایجاد شده به روش هم‌دمای معادل C_{al} می‌باشد، با نفوذ اتم‌های مس از آن به درون فلز پایه در نواحی دورتر، رفته رفته از مقدار C_{al} کاهش یافته و به غلظت‌های بسیار کم در حدود صفر میل می‌کند. بدین ترتیب جامد حاصله، با زمینه‌ی فلز پایه از لحاظ ترکیب شیمیایی و لذا دمای ذوب فرقی ندارد و دقیقاً همانند فلز زمینه شده است. از آنجایی که این مرحله همگن شدن بسیار زمانبر است معمولاً در زمان اتصال، فرصت کافی برای کامل شدن این مرحله وجود ندارد و اغلب به صورت جزئی انجام می‌شود [۶]. همین عامل موجب می‌شود که ترکیب جامد ایجاد شده در درز اتصال و حفرات در حدود C_{al} و یا قدری کمتر از آن باشد. بعد از اتمام فرایند اتصال و قرارگیری قطعات اتصال یافته در دمای محیط (طبق نمودار فازی شکل ۶) چنانچه میزان مس موجود در فاز جامد مذکور بیشتر از حد حلالیت آن در دمای محیط باشد، با گذشت زمان، ذرات رسوبی CuAl_2 در زمینه‌ی فاز جامد مذکور

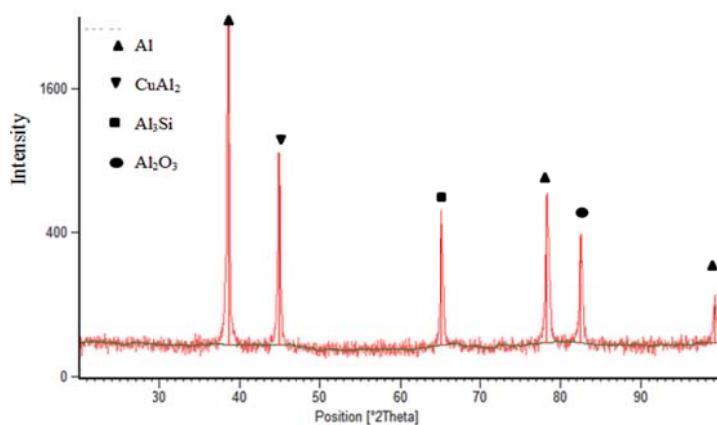
که در آن x نشان‌دهنده‌ی فاصله‌ی نفوذی مس از مرکز درز اتصال، K عدد ثابت، D ضریب نفوذ مس در آلمینیوم ($10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) و t زمان اتصال نفوذی (دقیقه) می‌باشد. همچنین، با افزایش عرض ناحیه مذاب یوتکتیک، ذرات Al_2O_3 بیشتری در فاز مذاب غوطه‌ور می‌شوند. این ذرات در فصل مشترک جامد/مذاب در انجماد هم‌دمای شوند. با توجه به پژوهش‌های پیشین در مورد ویژگی‌های انجماد کامپوزیت‌های زمینه آلمینیومی تقویت شده با Al_2O_3 ، فاز اولیه α در پس زدن Al_2O_3 و هدایت آنها به جلوی فصل مشترک جامد/مذاب بسیار موثر است (شکل ۵). فاز انجماد شامل فریت $\alpha\text{-Al}$ می‌باشد که تحت محلول جامد فوق اشباع خود را در دو طرف فلز پایه نشان داده است. با ایجاد فاز فریت مس، که همان انجماد هم‌دمای می‌باشد، مذاب باقی مانده در وسط درز اتصال از عناصر کاهنده نقطه ذوب غنی شده و به نظر می‌رسد که تشکیل یوتکتیک‌های دوتایی را باعث شده است و با توجه به آنالیز پراش پرتو ایکس به عمل آمده می‌توان ترکیب انجماد و ترکیبات بین فلزی احتمالی را حدس زد. در نمونه اتصال یافته در دمای ۵۹۰ به مدت ۲۰ دقیقه با افزایش دما، شکل (۵-الف)، فاز اولیه انجماد افزایش پیدا کرده و ترکیبات بین فلزی به مقدار بیشتری در فلز پایه به وجود می‌آیند. با توجه به الگوی پراش شکل (۷)، ترکیبات ترد بین فلزی شامل Al_3Si , Al_2O_3 و CuAl_2 به وضوح قابل تشخیص هستند، اما بعد از اتمام زمان نگهداری در دمای اتصال همچنان در وسط درز اتصال موجود بوده و خود را به صورت غیر هم‌دام منجمد

پدیدار خواهد شد [۱۰، ۱۱].

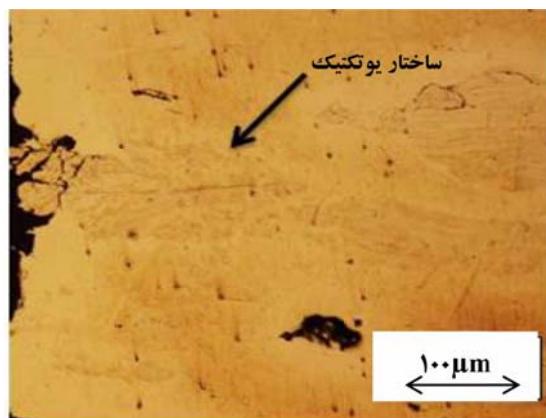
کلیه سطوح اتصال را به خوبی پوشش دهد. همچنین با افزایش زمان اتصال، مذاب ایجاد شده برای تکمیل انجامد هم‌دمای فرستاد کافی خواهد داشت، طوری که در زمان اتصال ۲۰ دقیقه هنوز می‌توان وجود ساختار یوتکنیکی در بخش‌های کوچکی از درز اتصال را مشاهده نمود شکل (۸)، ولی در زمان اتصال ۳۰ دقیقه، این ساختارها مشاهده نشدند، بنابراین می‌توان این گونه برداشت نمود که در زمان اتصال ۲۰ دقیقه، مذاب هنوز به زمان بیشتری برای تکمیل شدن انجامد هم‌دمای خود نیاز دارد و با افزایش زمان اتصال به ۳۰ دقیقه این زمان مهیا شده و مذاب به صورت هم‌دمای، انجامد خودش را کامل کرده است. در نتیجه در دمای اتصال ۵۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، استحکام اتصال‌ها از اتصال‌های انجام شده در دمای ۵۷۰، بالاتر بوده و با افزایش زمان اتصال نیز به دلیل کاهش ساختارهای ترد یوتکنیکی، استحکام اتصال‌ها زیادتر شده است. در دمای اتصال ۵۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، با افزایش زمان اتصال، استحکام اتصال‌ها به دلیل کاهش ساختارهای ترد یوتکنیکی [۱۴]، افزایش می‌یابد طوری که حداقل استحکام برتری در همین دما و زمان اتصال ۳۰ دقیقه در حدود ۸۲ درصد استحکام برتری فلز پایه بدست آمده است. شکل (۹) نمودار استحکام برتری اتصالات در شرایط مختلف اتصال را نشان می‌دهد.

استحکام برتری اتصال‌ها. عدم استحکام کافی در دمای ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد، احتمالاً به علت کم بودن حجم مذاب ایجاد شده در درز اتصال بوده است. با افزایش دمای اتصال به ۵۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، حجم مذاب بیشتری در درز اتصال ایجاد می‌گردد و می‌بینیم که در زمان اتصال ۲۰ دقیقه، در این دما نیز اتصال قوی ایجاد شده است. به دلیل حضور ذرات میکرو آلومینیم در آلیاژ، توانایی قفل‌کنندگی بهتری حاصل می‌شود [۱۱]. با افزایش زمان اتصال به ۳۰ دقیقه در دمای اتصال ۵۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، استحکام اتصال‌ها قدری بالاتر می‌رود که احتمالاً به خاطر این است که مذاب ایجاد شده در درز اتصال، با افزایش زمان اتصال فرستاد بیشتری برای انجامد هم‌دمای می‌یابد و لذا میزان انجامد یوتکنیک مذاب کمتر شده و استحکام اتصال‌ها به خاطر کمتر شدن میزان فازهای ترد ناشی از ساختار یوتکنیک، قدری افزایش می‌یابد [۱۲، ۱۳]. در دمای اتصال ۵۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، دیده می‌شود که با افزایش زمان اتصال به ۳۰ دقیقه، افزایش خوبی در استحکام اتصال‌ها نمودار می‌گردد. علت آن را می‌توان این گونه تحلیل نمود که با افزایش دمای اتصال از ۵۷۰ به ۵۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، حجم مذاب ایجاد شده به قدر کافی بوده که

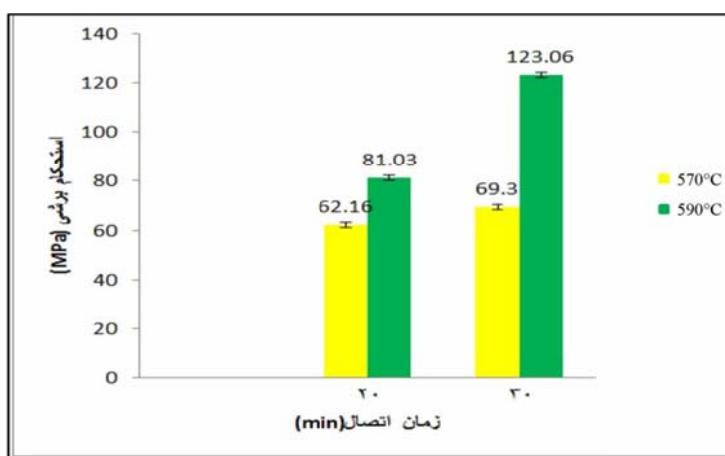




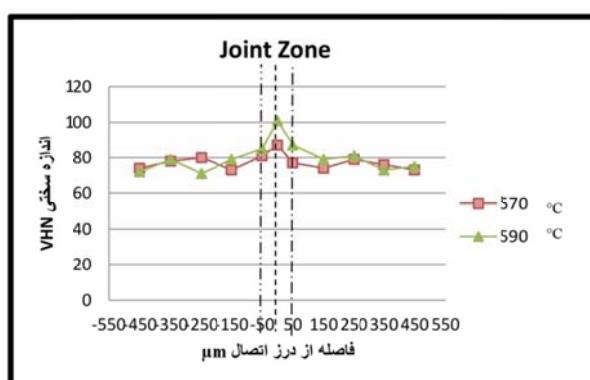
شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس سطح اتصال دمای ۵۹۰ درجه سانتی گراد و زمان ۳۰ دقیقه



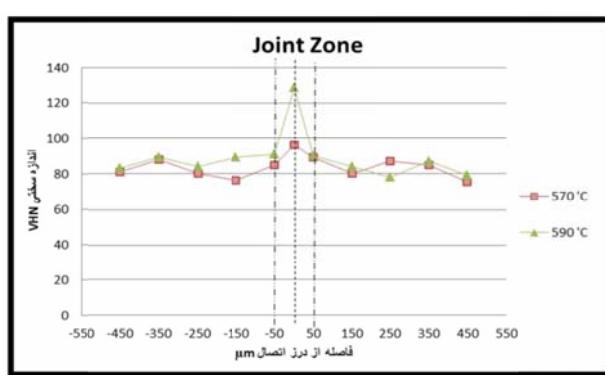
شکل ۸ ایجاد ساختار یوتکنیک در انجماد هم دما، دمای ۵۹۰ درجه سانتی گراد و زمان ۲۰ دقیقه



شکل ۹ نمودار استحکام برشی اتصالات در شرایط مختلف اتصال



شکل ۱۰ تغییرات ریزسختی در فواصل مختلف از درز اتصال در دمای اتصال ۵۷۰ و ۵۹۰ درجه سانتی گراد در زمان ۲۰ دقیقه



شکل ۱۱ تغییرات ریزسختی در فواصل مختلف از درز اتصال در دمای اتصال ۵۷۰ و ۵۹۰ درجه سانتی گراد در زمان ۳۰ دقیقه

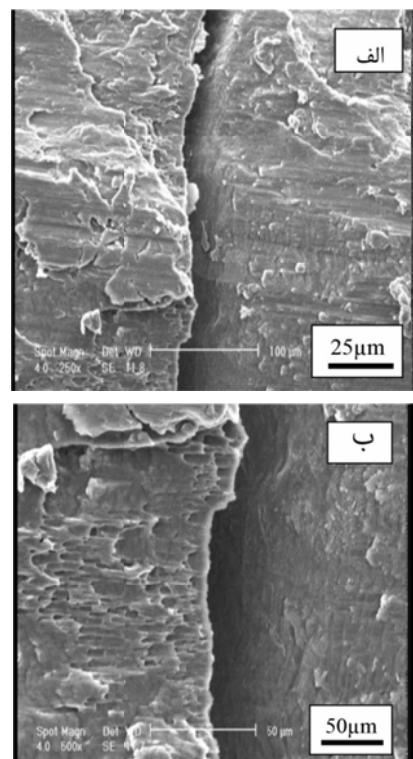
درون حفره‌ها و ریزترک‌ها خواهیم داشت. همچنین وجود فازهای نرم $\alpha\text{-Al}$ منجمد شده در حفره‌ها و بین لایه‌ها و از طرفی وجود حفره‌های پرنشده در حوالی درز اتصال، عوامل اصلی این پراکندگی در اعداد سختی بوده‌اند. آنچه در کلیه نمودارها دیده می‌شود این است که به علت پرشدن حفره‌ها و ریزترک‌های فلز پایه و تجمع ذرات آلومینا، حداقل سختی در تمام درز اتصال‌ها از حداقل عدد سختی مربوط به فلز پایه، بیشتر است و با نزدیکتر شدن به مرکز اتصال سختی افزایش می‌یابد و بیشترین سختی را در مرکز فصل مشترک $\alpha\text{-Al}$ ، پر شده اند و این فاز نرم بوده و در مقایسه با کندگی‌های سطحی، حفرات و ریزترک‌های فلز پایه و حضور فازهای سخت بین فلزی است که حداقل سختی

ریزسختی‌سنجدی درزهای اتصال. نمودارهای به‌دست آمده برای هر کدام از شرایط دمایی و زمانی اتصال، در شکل‌های (۱۰) و (۱۱)، نمایش داده شده است. با توجه به نمودارها دیده می‌شود که تغییرات سختی در اطراف درز اتصال غیریکنواخت و پراکنده بوده و روند خاصی را دنبال نمی‌کند. در ریز ساختار فلز پایه شکل (۳)، کندگی سطحی و ریزترک‌هایی دیده می‌شود که می‌توانند در پراکندگی اعداد سختی موثر باشند. در نمونه‌های اتصال یافته، به دلیل حضور ذرات میکرومتری آلومینا و ترکیبات بین فلزی سخت در درز اتصال و همچنین با ایجاد فاز مذاب در درز اتصال و تراوش این مذاب به درون حفره‌ها و ریزترک‌های فلز پایه، بخش وسیعی از کندگی‌ها و تخلخل‌های فلز پایه که به نوعی به سطح اتصال راه داشته‌اند از مذاب پر می‌شوند و پس از انجام مذاب، جامد نرم $\alpha\text{-Al}$ در

نتیجه‌گیری

- ۱- با اعمال کرشم به وسیله فرایند نورد تجمعی بر روی ورق آلومنیوم خالص و با استفاده از پودر آلومنیای میکرومتری، پس از ۱۱ پاس نورد با سرعت 2 rpm ، آلیاژ $\text{Al} / 5 \text{ wt.\% Al}_2\text{O}_3$ حاصل گردید. در آلیاژ تولید شده ساختاری یکنواخت و همگن از پراکنده‌گی ذرات پودر تقویت گشته مشاهده می‌گردد که ناشی از افزایش مداوم تعداد لایه‌ها در فرایند نورد تجمعی است.
- ۲- در حوالی درز اتصال تمام اتصال‌ها، تجمع ذرات آلومنیا و ترکیبات بین فلزی سخت وجود دارد و همچنین ریزترک‌ها و حفراتی که اکثراً با جامد α -Al پوشیده‌اند. در درون جامد α -Al ذرات پراکنده و ریز رسوبی قابل مشاهده است.
- ۳- حجم مذاب ایجاد شده در درز اتصال با افزایش دمای اتصال بیشتر شده و سطح وسیع‌تری از درز اتصال، حفرات و ریزترک‌ها توسط مذاب خیس شده و یا از مذاب پر می‌گردد.
- ۴- در دمای اتصال 590 درجه‌ی سانتی‌گراد، با افزایش زمان اتصال، استحکام اتصال‌ها به دلیل کاهش ساختارهای ترد یوتکنیکی، افزایش می‌یابد طوری که حداکثر استحکام برشی در همین دما و زمان اتصال 30 دقیقه و در حدود 82 درصد استحکام برشی فلز پایه بدست آمده است.
- ۵- در دماهای اتصال پایین، افزایش زمان به دلیل این که موجب کامل شدن انجامد هم‌دما و کاهش ساختارهای یوتکنیک می‌گردد، استحکام اتصالات را افزایش می‌دهد ولی در دماهای اتصال بالاتر که انجامد هم‌دما کامل شده و در حال وارد شدن به مرحله‌ی همگن‌شدن می‌باشد، افزایش زمان موجب همگن شدن بیشتر شده و ریزساختار اتصال را به سمت کاهش مقدار مس در آن پیش می‌برد.
- ۶- عوامل اصلی پایین بودن زمان لازم برای انجامد هم‌دما، افزایش سطح تماس واقعی مذاب با فلز پایه و بالا بودن ضریب نفوذ مس در فلز پایه، بوده است.

در حوالی درز اتصال از حداقل سختی فلز پایه بسیار بیشتر باشد. سختی فاز جامد α -Al که در حفره‌ها و ریزترک‌های فلز پایه دیده می‌شود، خود نیز به دمای اتصال وابسته است. انتقال حالت شکست از انعطاف پذیر به ترد را با افزایش دمای اتصال و با افزایش حجم مذاب یوتکنیک در درز اتصال به ترتیب در دمای اتصال پایین (570 درجه سانتی‌گراد) و در دمای اتصال بالا (590 درجه سانتی‌گراد) را در شکل (۱۲) می‌توان مشاهده نمود. در شکست ترد رشد ترک عمود بر تنش اعمالی صورت می‌گیرد [۱۴] که باعث می‌شود سطح شکست به صورت سطحی صاف باشد، از آنجایی که نیروی اعمالی به درز اتصال به صورت برشی بوده لذا شکل دیمپل‌ها نیز به صورت برشی می‌باشند [۱۵] و در بعضی از دیمپل‌ها حفرات و تخلخل‌هایی نیز دیده می‌شود به طوری که زمینه‌ی نرم α -Al اطراف حفرات کشیده شده و دیمپل‌هایی را به وجود آورده است.



شکل ۱۲ سطوح شکست اتصال؛ (الف) دمای 570 درجه سانتی-گراد؛ (ب) دمای 590 درجه سانتی‌گراد

مراجع

- Zhang G., Zhang J., Pei Y., Li S., Chai D., "Joining of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{p}/\text{Al}$ Composites by Transient Liquid Phase (TLP) Bonding and a Novel Process of Active-Transient Liquid Phase (A-TLP) bonding", *Materials Science and Engineering*, Vol. 488, pp. 146–156, (2010).
- Yan J., Xu Z., "Interface Structure and Mechanical Performance of TLP bonded Joints of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{p}/6061\text{Al}$ Composites using Cu/Ni Composite Interlayers", *Scripta Materialia*, Vol. 51, pp. 147-150, (2004).
- MacDonald W.D., Eagar T.W., "Transient Liquid Phase Bonding Processes", *The Minerals, Metals and Materials Society*, Vol. 321, pp. 93–101, (1992).
- Grant O., Cook C.D., "Overview of Transient Liquid Phase and Partial Transient Liquid Phase bonding", *Sorensen Springer Science*, Vol. 245, pp. 25–34, (2011).
- Nakagawa H., Lee C.H., North T.H., "Modelling of Base Metal Dissolution Behavior During Transient Liquid Phase Brazing", *Metallurgical Transactions*, Vol. 22A, pp. 543-555, (1991).
- Tuah-Poku I., Dollar M., Massalski T.B., "A Study of the Transient Liquid Phase Bonding Process Applied to a Ag/Cu/Ag Sandwich Joint", *Metallurgical Transactions*, Vol. 19A, pp. 675-686, (1988).
- AlHazaa A., Khan T.I., Haq I., "Transient Liquid Phase (TLP) Bonding of Al7075 to Ti-6Al-4V alloy", *Materials Characterization*, Vol. 61, pp. 312-317, (2010).
- Kuntz M.L., "Quantifying Isothermal Solidification Kinetics During Transient Liquid Phase Bonding using Differential Scanning Calorimetry", *Materials and Design*, Vol. 44, pp. 1-12, (2006).
- Dinkel M.K., Heinz P., Pyczak F., Volek A., Ott M., Affeldt E., Vossberg A., Goken M., "Proceedings of the International Symposium on Superalloys", *Materials Science and Engineering*, Vol. 211, pp. 23-35, (2008).
- Abdelfattah M., "An experimental and theoretical study of transient liquid phase bonding of nickel based materials". *Materials and Design*, Vol. 39, pp. 893-899, (2008).
- Kavian O., Cooke Tahir I., Khan Gossettd O., "Nanostructure Particle-Reinforced Transient Liquid Phase Diffusion Bonding", A Comparative Study The *Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, Vol. 6, pp. 79-91, (2011).
- Wikstrom N.P., "The Effect of Process Parameters on Microstructure of Transient Liquid Phase Bonded Super Alloys Inconel 738 and Waspaloy", *Materials Science and Engineering*, Vol. 35, pp. 456-467, (2006).
- Lugscheider E., Ferrara S., Janssen H., Reimann A., Wildpanner B., "Progress and Developments in the Field of Materials for Transient Liquid Phase Bonding and Active Soldering Processes", *Materials Science and Engineering*, Vol. 30, pp. 87-94, (2006).
- Zhang G., Zhang J., Pei Y., Li S., Chai D., "Joining of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{p}/\text{Al}$ Composites by Transient Liquid Phase (TLP) Bonding and a Novel Process of Active-Transient Liquid Phase (A-TLP) Bonding", *Materials Science and Engineering*, Vol. 488, pp. 146–156, (2008).

بررسی مقایسه‌ای اثر افزودن نانو ذرات اکسید آهن و زیرکونیم بر ریزساختار و خواص

*دیرگدازهای MgO-CaO

(پادداشت پژوهشی)

علی نعمتی^(۱) سلمان قاسمی کهریزسنگی^(۲) حسن قیصری ده شیخ^(۳)

چکیده

استفاده از دیرگدازهای منیزیا-دولومایی به دلیل مقاومت به هیدراته شدن ضعیف در صنایع مختلف با محدودیت روبه رو شده است. در فعالیت حاضر اثر افزودن نانو ذرات اکسید آهن و زیرکونیم بر ریزساختار و مقاومت، به هیدراته شدن دیرگدازهای منیزیا-دولومایی سوردمبررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی‌های ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی و به منظور بررسی‌های فاز از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شده است. نتایج نشان داد که استفاده از نانو ذرات اکسید آهن منجر به تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین از قبیل C_2F ، C_3A و CAF می‌شود. این فازها در دمای پخت نمونه‌ها به صورت فازماقیع در آمده و دانه‌های منیزیا، کلسیا و مرزدانه‌ها را احاطه کرده و منجر به افزایش دانسیتی، کاهش تخلخل‌ها و در نتیجه بهبود مقاومت به هیدراته شدن نمونه‌ها شده است. استفاده از نانوذرات اکسید زیرکونیم به واسطه تشکیل فاز زیرکونیات کلسیم که در دمای زیست نمونه‌ها به صورت جامد حضور داشته، منجر به افزایش مقاومت به هیدراته شدن نمونه‌ها شده است. نتایج نشان داد که نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید زیرکونیم در مقایسه با نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید آهن از مقاومت به هیدراته شدن بالاتری برخوردار می‌باشند. نمونه $(\text{MC}_{35}\text{F}_4\text{Z}_2)$ دارای مقاومت به هیدراته شدن بالاتری نسبت به تمام نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید آهن و نمونه‌های شامل ۲، ۴، ۶٪ همچنین وزنی نانو ذرات زیرکونیا می‌باشد و به عنوان ترکیب بهینه انتخاب شده است.

واژه‌های کلیدی دیرگداز منیزیا-دولومایی، هیدراته شدن، نانو ذرات اکسید زیرکونیم، نانو ذرات اکسید آهن.

A Comparative study of the Effect of Adding Iron and Zirconium Oxide Nanoparticles on Microstructure and Properties of MgO-CaO Refractories

S. Ghasemi-Kahrizsangi

A. Nemat

H. Gheisari Dehsheikh,

Abstract

The use of magnesia-doloma refractories is restricted due to their poor hydration resistance in variety industrial applications. In this investigation the effect of nano- Fe_2O_3 and nano- ZrO_2 addition on the microstructure and hydration resistance of magnesia-doloma refractories was investigated. SEM and XRD analysis were used to investigate the microstructure and phases. Results show that the using nano- Fe_2O_3 causes the formation of low melting phases such as C_2F , C_3A and CAF surrounding CaO , MgO grains and grain boundaries at the working temperature which increased the hydration resistance, density, and decreased the porosity. Using nano- ZrO_2 led to the formation of CaZrO_3 phase in solid state at the working temperature which increased the hydration resistance. The results also show that the samples containing nano- ZrO_2 have high hydration resistance compared to samples with nano- Fe_2O_3 . The $\text{MC}_{35}\text{F}_4\text{Z}_2$ sample, showed the highest hydration resistance than all nano- Fe_2O_3 samples and samples which contained 2, 4 and 6 wt. % nano- ZrO_2 .

Key Words Magnesia-Doloma Refractory, Hydration, Nano- ZrO_2 , Nano- Fe_2O_3 .

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۷/۶ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۴/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

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

(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

(۳) کارشناس ارشد، گروه مکانیک، واحد خمینی شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، خمینی شهر، اصفهان، ایران.

دیرگدازها بررسی شده است تا ضمن دستیابی به ترکیبی مناسب با مقاومت به هیدراته شدن بالا، این افزودنی‌ها حداقل اثر منفی (کاهش دیرگدازی بواسطه حضور نانو ذرات اکسید آهن) و صرفه اقتصادی نیز داشته باشد.

فعالیت‌های تجربی

برای تهیه مینیزیا و دولومای مورد نیاز از مینیزیت معدن بیرجند و دولومیت زفره اصفهان، که پس از خردایش، به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد کلسمینه شدند، استفاده شده است. آنالیز شیمیایی مینیزیا و دولومای مورد استفاده در جدول (۱) آورده شده است. همچنین از نانو ذرات اکسید آهن و از نانو ذرات زیرکونیا تثبیت نشده آفریقای جنوبی با ساختار مونوکلینیک (بادلیت) (اکسید آهن CAS=1309-37-1 ، اکسید زیرکونیوم 4-CAS=1314-23-4) به عنوان افزودنی در تهیه و ساخت نمونه‌ها استفاده شده است (شکل (۱) و (۲)، جدول (۲) و (۳)). دانه بندی استفاده شده برای پودرهای اصلی (مینیزیا و دولوما) در محدوده (۰/۲-۰/۰، ۰/۷-۰/۰، ۰-۱۰ میلیمتر) مورد استفاده قرار گرفته است. عملیات مخلوط کردن به کمک مخلوط کن آزمایشگاهی و با افزودن ۵٪ وزنی رزین فنولیک به عنوان چسب به نمونه‌ها انجام شد. سپس نمونه‌ها در قالب استوانه‌ای با ابعاد 30×30 میلیمتر تحت فشار ۹۰ مگاپاسکال تهیه و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک و با سرعت ۵ درجه بر دقیقه به دمای ۱۶۵۰ درجه سانتیگراد رسیده و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداری شدند. به منظور بررسی‌های فازی از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) ساخت شرکت زیمینس تحت ولتاژ ۳۰ کیلوولت و جریان ۲۵ میلی‌آمپر و جهت بررسی ریزساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز نقطه‌ای (EDX) ساخت شرکت Cambridge مدل Sterio scan-S360 استفاده شده است. همچنین آزمون مقاومت

مقدمه

علی‌رغم مزایای زیاد دیرگدازهای مینیزیا-دولومایی (MgO-CaO) از جمله مقاومت به خوردگی بالا در مقابل سرباره بازی، عملکرد دمایی بالا (دیرگدازی بالا)، توانایی تولید فولاد مذاب تمیز و صرفه اقتصادی (به دلیل وجود منابع فراوان از دولومیت و مینیزیت در ایران)، کاربرد این نوع دیرگداز به دلیل مقاومت به هیدراته شدن ضعیف آن‌ها در صنایع مختلف با محدودیت روبه‌رو شده است. در این نوع از دیرگدازها آهک آزاد (CaO) و مینیزیا (MgO)، به راحتی توانایی جذب رطوبت و بخار آب را داشته و با آن واکنش می‌دهند، که انبساط حجمی حاصل می‌تواند منجر به متلاشی شدن این نوع از دیرگدازها شود [۱-۴]. در سال‌های اخیر به منظور بهینه سازی خواص دیرگدازهای مینیزیا - دولومایی (MgO-CaO) تحقیقاتی برروی این نوع دیرگدازهای انجام شده است. در این نوع دیرگدازها، مینیزیای تفجوشی شده به منظور افزایش مقاومت دیرگداز در برابر خوردگی و افزایش دیرگدازی به کار می‌رود [۵]. درصد بالای مینیزیا باعث بوجود آمدن خواص مناسبی از قبیل افزایش مقاومت به خوردگی توسط سرباره، افزایش استحکام سرد و گرم و افزایش مقاومت به سایش در دیرگدازهای مینیزیا - دولومایی می‌شود [۶-۸]. از جمله روش‌های استفاده شده برای افزایش مقاومت به هیدراته شدن این نوع دیرگدازها عبارتند از پوشش با قیر و قطران [۹]، استفاده از ترکیبات اکسیدی [۱۰-۱۳] و پوشش-دهی کربناتی و فسفاتی این نوع دیرگدازها [۹]. روش‌های فوق اگرچه با موفقیت هایی همراه بوده است اما به دلیل وجود برخی مشکلات از قبیل آلودگی‌های زیست محیطی، ورود برخی ناخالصی‌های از قبیل فسفر به داخل مذاب فولاد [۹-۱۱]، کاهش دیرگدازی [۱-۳] و غیره استفاده از آنها با محدودیت روبه رو شده است. در فعالیت حاضر اثر افزودن نانو ذرات اکسید آهن و اکسید زیرکونیم بر مقاومت به هیدراته شدن این نوع

جدول ۲ مشخصات نانو ذرات مصرفی

اکسید	اندازه دانه (nm)	خلوص (%)
نانو اکسید آهن	۴۰-۵۰	> ۹۹/۹۰
نانو اکسید زیرکونیم	۳۰-۳۵	>۹۶

جدول ۳ کدگذاری نام نمونه‌ها

کد نمونه	نانو اکسید آهن	نانو اکسید زیرکونیم
MC35	0	0
MC35F2	2	0
MC35F4	4	0
MC35F6	6	0
MC35F8	8	0
MC35Z2	0	2
MC35Z4	0	4
MC35Z6	6	6
MC35Z8	8	8
MC35F2Z4	2	4
MC35F3Z3	3	3
MC35F4Z2	4	2

بحث و نتیجه‌گیری

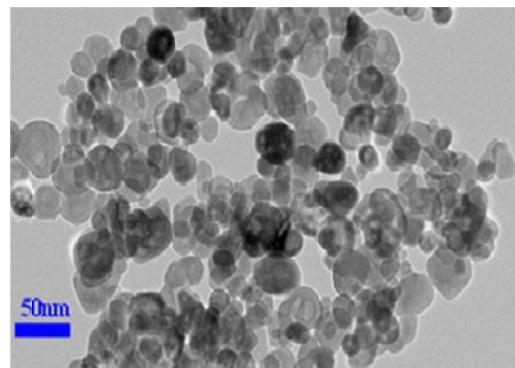
نتایج آزمون تخلخل و دانسیته ظاهري

نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات اکسید آهن. شکل‌های (۳) و (۴) روند تغییرات دانسیته ظاهري (BD) و تخلخل ظاهري (AP) نمونه‌های فاقد و شامل درصدهای مختلف از نانو ذرات اکسید آهن (۰، ۶، ۴، ۲، ۰٪) را نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، کمترین میزان دانسیته ظاهري (۲/۸۸ گرم بر سانتیمتر مکعب) و بیشترین میزان تخلخل ظاهري (۱۱/۴۰ درصد) مربوط به نمونه فاقد افزودنی می‌باشد. اما با افزایش میزان نانو ذرات اکسید آهن روند تغییرات دانسیته ظاهري به صورت افزایشی و روند تغییرات تخلخل ظاهري به صورت کاهشی بوده به طوری که بیشترین میزان دانسیته ظاهري و کمترین میزان تخلخل ظاهري مربوط به نمونه دارای ۸ درصد وزنی نانو ذرات اکسید آهن به ترتیب به میزان (۳/۱۳ گرم بر سانتیمتر

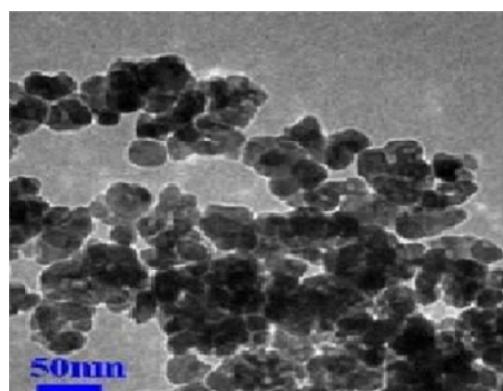
به هیدراته شدن بر مبنای استاندارد ۹۲ ASTM C544 انجام شد و اندازه‌گیری تخلخل و دانسیته ظاهري نمونه‌ها با روش غوطه وری با استفاده از مایع نفت مطابق استاندارد ASTM C20-87 انجام گرفته است.

جدول ۱ آنالیز شیمیایی منیزیا و دولومای مصرفی

اکسید	منیزیا (درصد وزنی)	دولوما (درصد وزنی)	کد نمونه	نانو اکسید آهن	نانو اکسید زیرکونیم
MgO	۹۳/۲	۳۷/۲	MC35	0	0
CaO	۲/۷	۵۷/۷	MC35F2	2	0
TiO ₂	۰/۲	۰/۲	MC35F4	4	0
MnO	۰/۴۵	۰/۱۸	MC35F6	6	0
Fe ₂ O ₃	۰/۶	۰/۶	MC35F8	8	0
Al ₂ O ₃	۱/۶	۲/۸	MC35Z2	0	2
SiO ₂	۰/۸	۰/۷	MC35Z4	0	4
L.O.I	۰/۳	۰/۴۴	MC35Z6	6	6
			MC35Z8	8	8
			MC35F2Z4	2	4
			MC35F3Z3	3	3
			MC35F4Z2	4	2



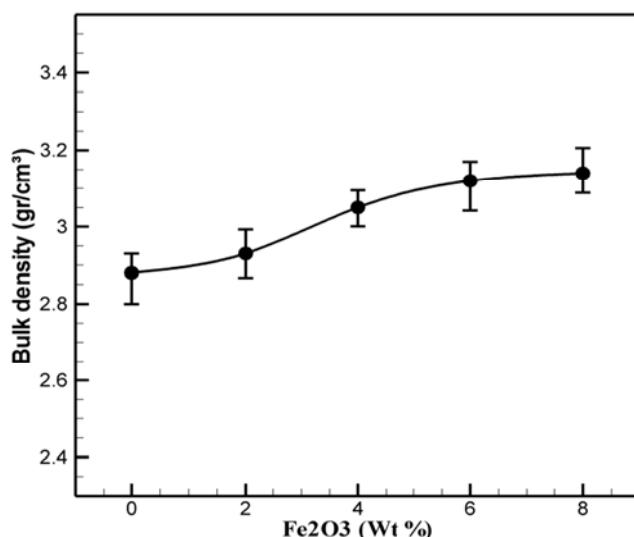
شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات اکسید آهن مصرفی



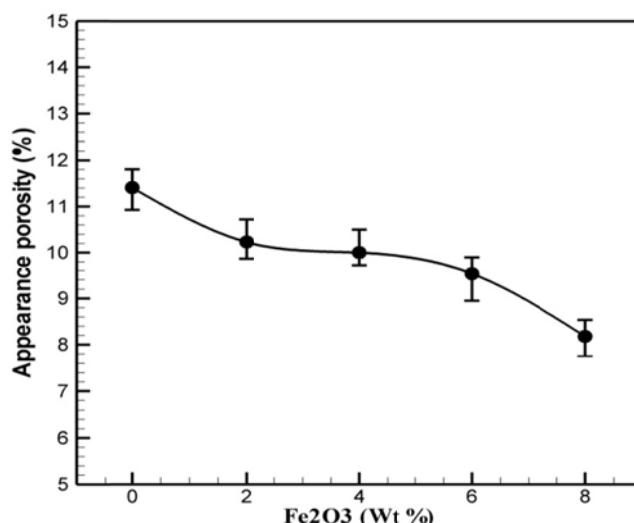
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات اکسید زیرکونیم مصرفی

ساختار متراکم تر و دانسیته ظاهری بالاتر برای نمونه‌های شامل افزودنی در مقایسه با نمونه فاقد افزودنی شده است. تشکیل فاز مذاب بیشتر برای نمونه شامل درصد وزنی نانو ذرات اکسید آهن (شکل ۷-د) دانسیته بالاتر و تخلخل کمتر را برای این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها شامل نانو ذرات اکسید آهن به وجود آورده است.

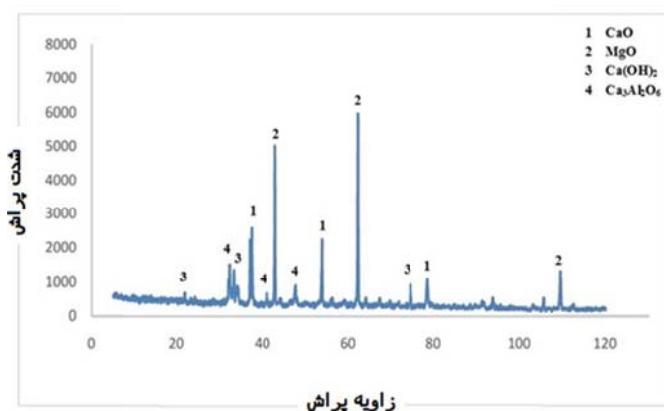
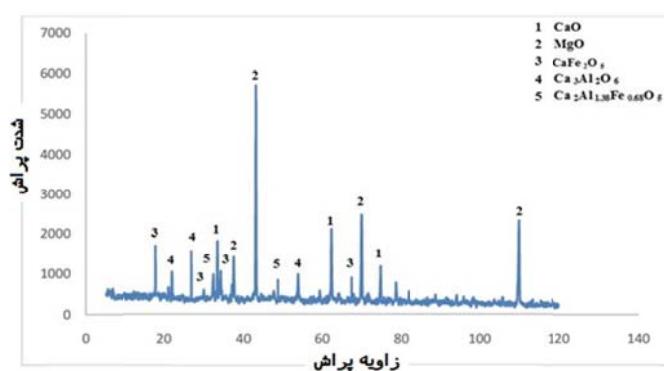
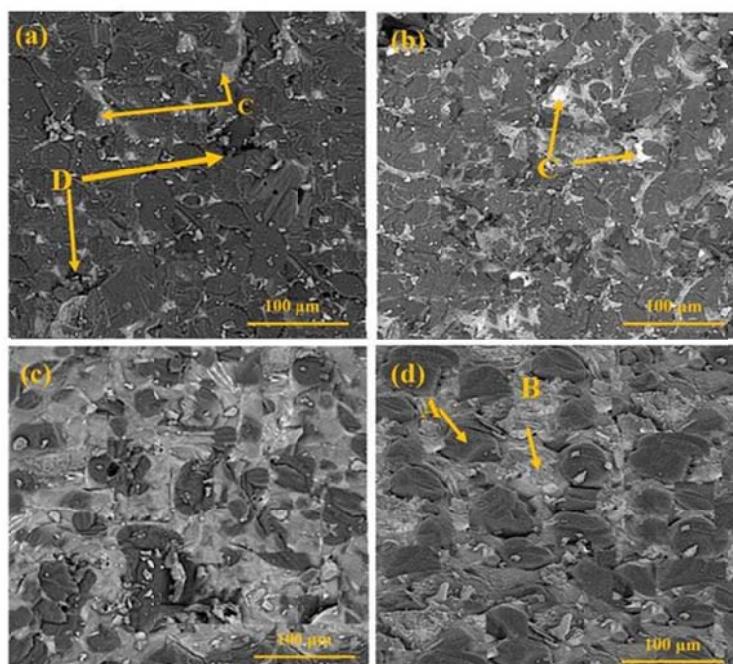
مکعب) و (۸/۲۰ درصد) می‌باشد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی و الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها (شکل‌های ۵-۷) و جدول (۴) مشاهده می‌شود که افزودن نانو ذرات اکسید آهن با تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین باعث بهبود زیترینگ نمونه‌ها از طریق مکانیزم فاز مایع و در نتیجه کاهش تخلخل‌ها و رشد بیش‌تر دانه‌ها شده است که همین امر منجر به ایجاد



شکل ۳ نمودار تغییرات دانسیته ظاهری برای نمونه‌های شامل ۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی نانو ذرات اکسید آهن و زیتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C



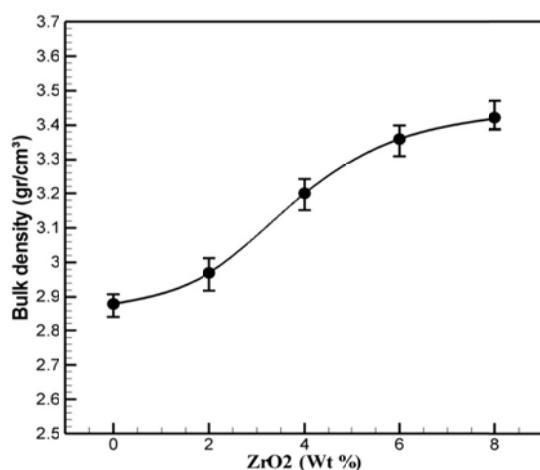
شکل ۴ نمودار تغییرات تخلخل ظاهری برای نمونه‌های شامل ۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی نانو ذرات اکسید آهن و زیتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C

شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه MC₃₅F₂ زیتر شده در دمای ۱۶۵۰°Cشکل ۶ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه MC₃₅F₈ زیتر شده در دمای ۱۶۵۰°C

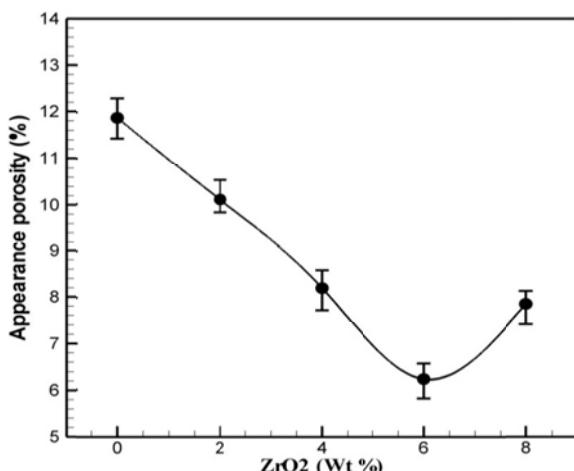
شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های (الف) MC35F4، (ب) MC35F6، (ج) MC35F8 و (د) MC35F6 زیتر شده در دمای ۱۶۵°C

(EDX) (جدول ۵) نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید زیرکونیم مشاهده می‌شود تشکیل فاز انبساطی زیرکونات کلسیم (CaZrO_3) منجر به کاهش تخلخل‌ها و تراکم بیش‌تر نمونه‌ها شده است. تشکیل این فاز باعث ایجاد یک اتصال قوی در زمینه دیرگداز میان ذرات منیزیا و کلسیا شده و در نتیجه تراکم بیش‌تر بدنه را در پی دارد. از طرف دیگر دانسیته نمونه تابع دانسیته هر یک از اجزا سیستم می‌باشد. با افزایش نانو ذرات زیرکونیا و جایگزین شدن در سیستم، به دلیل دانسیته بالاتر زیرکونیا ($5/68$ گرم بر سانتیمتر مکعب) [۷] نسبت به منیزیا ($3/59$ گرم بر سانتیمتر مکعب) و کلسیا ($2/8$ گرم بر سانتیمتر مکعب) [۱۰] وزن مخصوص افزایش به تدریج افزایش می‌یابد. اما همان‌گونه که مشاهده می‌شود نمونه شامل ۸ درصد وزنی نانوذرات زیرکونیا دارای تخلخل ظاهری بیش‌تری نسبت به نمونه شامل ۶ درصد وزنی اکسید زیرکونیم می‌باشد. دلیل این افزایش تخلخل، تشکیل میکروترکهایی هستند که به خاطر انبساط حجمی فاز زیرکونات کلسیم و یا به دلیل عدم تطابق رفتار حرارتی فازهای اصلی زمینه یعنی منیزیا ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) و کلسیا ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) با فاز زیرکونات کلسیم ($7 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) وجود آمده در شبکه، تشکیل شده‌اند [۵].

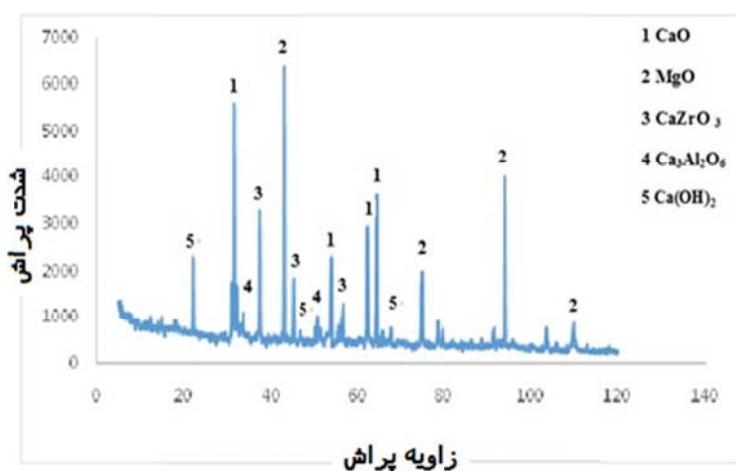
نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات زیرکونیا. شکل-های (۸) و (۹) روند تغییرات دانسیته ظاهری و تخلخل ظاهری را برای نمونه‌های فاقد و شامل درصدهای مختلف (۰،۲،۴،۶ و ۸wt.%.) نانوذرات زیرکونیا را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود تفاوت زیادی بین تخلخل ظاهری و دانسیته ظاهری نمونه‌های فاقد و شامل نانوذرات زیرکونیا وجود دارد. با افزایش میزان افزودنی نانو ذرات زیرکونیا تا ۶٪ وزنی، دانسیته ظاهری نمونه‌ها روند افزایشی و تخلخل ظاهری روند کاهشی داشته است. اما با افزایش بیش‌تر نانو ذرات زیرکونیا تا ۸ درصد وزنی روند تغییرات تخلخل ظاهری به مقدار اندکی افزایش داشته است و در بین نمونه‌ها، نمونه شامل ۸ درصد وزنی زیرکونیا (MC_{35}Z_8) دارای بیش ترین مقدار دانسیته ظاهری و نمونه شامل ۶ درصد وزنی زیرکونیا (MC_{35}Z_6) دارای کمترین مقدار تخلخل ظاهری می‌باشد. به طور کلی در سیستم‌های دیرگداز با اتصال سرامیکی تخلخل ظاهری و دانسیته ظاهری از یک سو تابع توزیع اندازه ذرات و دانسیته هریک از اجزا و از سوی دیگر به فرآیند زیترینگ و انجام واکنش‌های در حین فرآیند پخت که با تغییرات حجمی همراه هستند، وابسته می‌باشد [۳]. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس (شکل‌های (۱۰) و (۱۱)) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکل (۱۲)) و آنالیز نقطه‌ای



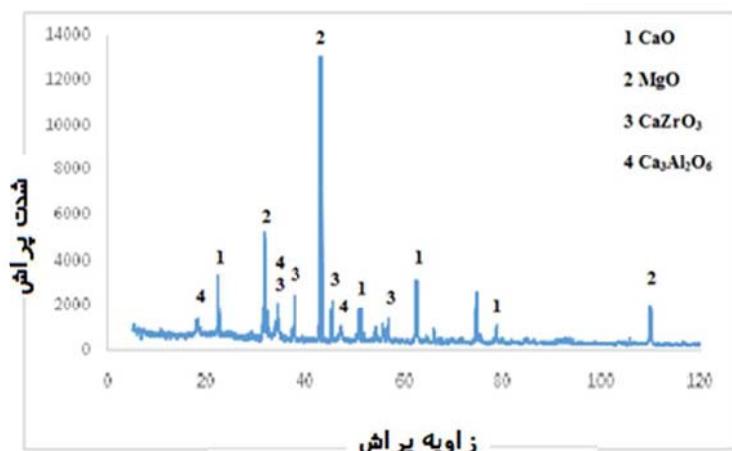
شکل ۸ نمودار تغییرات دانسیته ظاهری برای نمونه‌های شامل ۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی نانوذرات زیرکونیا و زیتر شده در دمای 1650°C



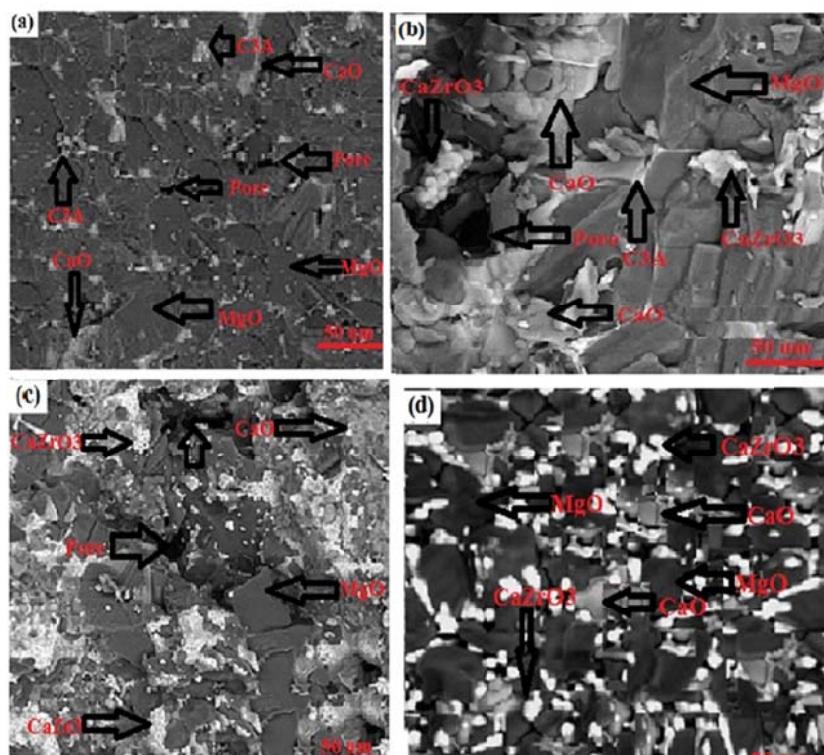
شکل ۹ نمودار تغییرات دانسیته ظاهری برای نمونه‌های شامل ۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی نانوذرات زیرکونیا و زیتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C



شکل ۱۰ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه MC₃₅Z₂ و زیتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C



شکل ۱۱ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه MC₃₅Z₈ و زیتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C



شکل ۱۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های (a) فاقد افروزنی (b) ۸٪ وزنی نانو ذرات اکسید زیرکونیم و زینتر شده در دمای 1650°C

جدول ۴ آنالیز نقطه‌ای از نقاط A، B و C

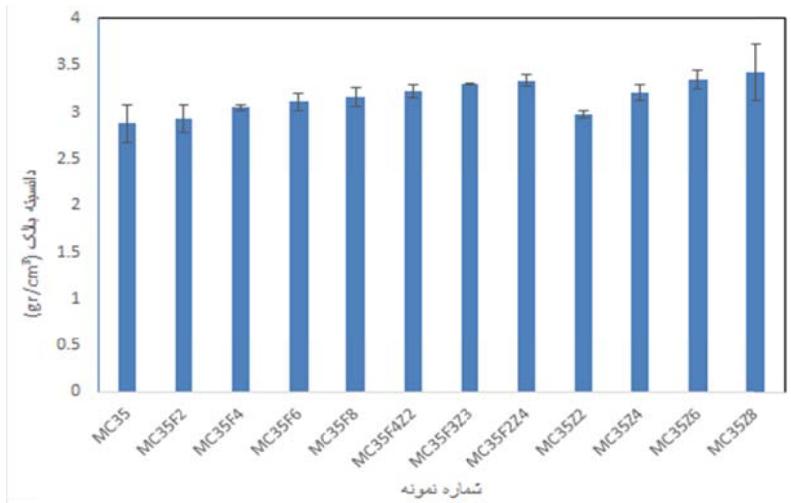
عنصر	(Wt.%) A	(Wt.%) B	(Wt.%) C
O	۳۸/۲۰	۲۲/۴۲	۶۹/۳۵
Mg	۶۱/۵۶	-	۱/۵۶
Si	-	-	۲/۹۶
Ca	-	۵۷/۱۹	۱۵/۱۵
Fe	-	۱۹/۸	۱/۷
Al	-	-	۹/۱
Au	۰/۲۴	۰/۰۹	۰/۱۸

جدول ۵ آنالیز عنصری از نقاط A (MgO)، B (CaZrO₃) و C (CaO)

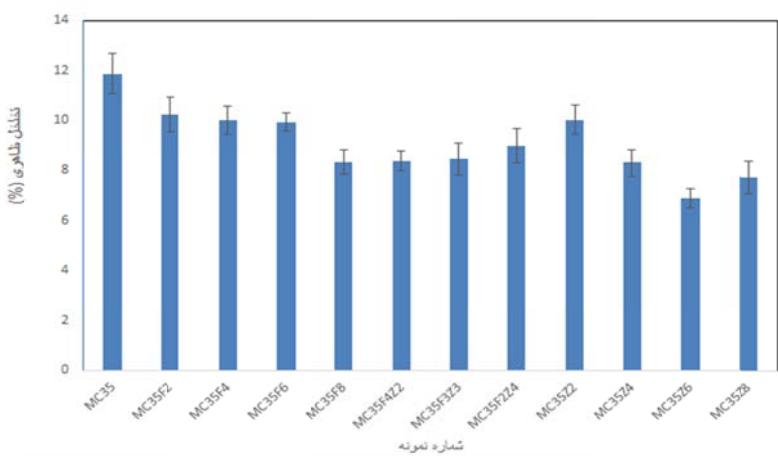
عنصر	(wt%) A	(wt%) B	(wt%) C
Mg	۵۷/۱۹	-	-
Ca	-	۱۱/۲	۵۵/۵۶
O	۴۲/۲۱	۲۰/۲۲	۴۴/۲۰
Zr	-	۵۸/۵	-
Au	۰/۰۹	۰/۱۵	۰/۲۴

تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین میزان تخلخل کاهش یافته است. اما در نمونه شامل ۲ درصد وزنی اکسید آهن و ۴ درصد وزنی اکسید زیرکونیم مقدار تخلخل اندکی افزایش یافته است. این میزان افزایش به دلیل انبساط ناشی از ایجاد فاز زیرکونات کلسیم و همچنین عدم انطباق حرارتی فازهای منیزیا، کلسیا و زیرکونات کلسیم می‌باشد که منجر به ایجاد میکروترکها و افزایش تخلخل سیستم شده است. در نمونه‌های شامل هر دو افزودنی حضور هم‌مان فازهای با نقطه ذوب پایین و همچنین فازهای با دانسیته بالا، منجر به افزایش دانسیته کلی سیستم شده است.

نمونه‌های فاقد و شامل نانوذرات اکسید آهن و زیرکونیم، مطابق نمودار شکل (۱۳) و (۱۴)، نمونه‌های دارای هر دو افروزنی قانو ذرات اکسید آهن و اکسید زیرکونیم، دارای دانسیته بیشتری نسبت به نمونه‌های دارای نانو ذرات اکسید آهن می‌باشند. همچنین میزان دانسیته آن‌ها از نمونه شامل ۴ و ۲ درصد وزنی نانو ذرات زیرکونیا نیز بیشتر است. با اضافه کردن نانو ذرات زیرکونیا به سیستم، به دلیل بالاتر بودن دانسیته زیرکونیا نسبت به منیزیا، کلسیا و اکسید آهن و همچنین به دلیل ایجاد فاز زیرکونات کلسیم دانسیته سیستم افزایش یافته است. در نمونه‌های شامل هر دو افروزنی به دلیل



شکل ۱۳ روند تغییرات دانسیته ظاهری نمونه‌های فاقد و شامل نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات زیرکونیا زیتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C



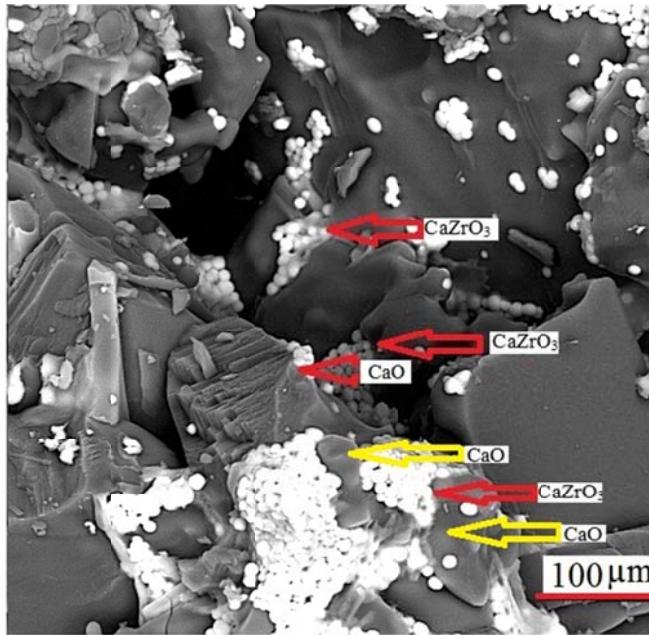
شکل ۱۴ روند تغییرات تخلخل ظاهری نمونه‌های فاقد و شامل نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات اکسید زیرکونیم زیتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C

تخلخل‌های موجود و همچنین احاطه ذرات اصلی زمینه دیرگداز یعنی CaO و MgO توسط فاز ایجاد شده و کاهش میزان CaO (به دلیل بزرگتر بودن شعاع اتمی Ca^{2+} از Mg^{2+} و در نتیجه ضعیفتر بودن استحکام CaO) پیوند $\text{Ca}-\text{O}$ از $\text{Mg}-\text{O}$ تمایل واکنش Zr^{4+} با CaO بیشتر از MgO بوده است) سبب بهبود مقاومت به هیدراته شدن شده است. مطابق تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۱۶) یون‌های Zr^{4+} بیشتر در مناطق غنی از کاتیون Ca^{2+} مشاهده می‌شوند. کاتیون-های Zr^{4+} ترجیح می‌دهند با CaO موجود در بدنه دیرگداز تشکیل محلول جامد دهند. در حقیقت مقدار پارامتر شبکه مربوط به CaO نسبت به MgO کاهش بیشتری دارد. اما در نمونه شامل نانو ذرات اکسید آهن به دلیل تشکیل فازهای زود گذار و قرار گرفتن در CaO مرزدانه‌ها و تخلخل‌ها، منجر به افزایش اندازه دانه MgO می‌شود که این رشد دانه برای اکسید کلسیم (CaO) نسبت به منیزیم (MgO) بیشتر می‌باشد. تشکیل جاهای خالی، سیستم $\text{MgO}-\text{CaO}$ را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با تشکیل سطوح جدید به خاطر ایجاد جاهای خالی کاتیونی و آنیونی در سیستم در اثر نیروی جاذبه الکتراستاتیکی آنیون‌ها در جاهای خالی، انرژی سطوح کاهش یافته و با تسهیل فرآیند نفوذ، زیترینگ مقاومت می‌یابد. این تاثیرات دانسیته سیستم و در نتیجه بهبود می‌یابد. این نتایج اثبات دانسیته سیستم و در نتیجه مقاومت به هیدراته شدن آن را افزایش می‌دهد.

نتایج آزمون مقاومت به هیدراته شدن
نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات اکسید آهن و زیرکونیم. با بررسی نمودار شکل (۱۵)، که درصد تغییرات وزن را بر حسب زمان نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که نمونه‌های دارای نانو ذرات اکسید آهن از نسبت به نمونه‌های دارای نانو ذرات اکسید آهن مقاومت به هیدراته شدن بالاتری برخوردار می‌باشند. استفاده هم زمان از نانو ذرات اکسید آهن و نانو ذرات زیرکونیا منجر به بهبود مقاومت به هیدراته شدن دیرگدازهای منیزیا-دولومایی شده است. مکانیزم بهبود مقاومت به هیدراته شدن این نمونه‌ها شامل استفاده از نانو ذرات اکسید آهن در کنار کلسیای موجود در دولومای مصرفی با تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین ($\text{CAF}, \text{C}_3\text{A}, \text{C}_2\text{F}$) حول دانه‌های منیزیا و کلسیا را پوشانده و با ایجاد ممانعت فیزیکی هیدراته شدن آن‌ها را به تأخیر انداخته است. همچنین با تشکیل فازهای زودگداز نام برده از میزان فاز CaO آزاد در سیستم، که از تمایل شدید به هیدراته شدن دارد، کاسته می‌شود. اما استفاده از نانو ذرات زیرکونیا در دیرگدازهای منیزیا-دولومایی با تشکیل فاز CaZrO_3 با نقطه ذوب ۲۴۳۵ درجه سانتیگراد در دمای پخت نمونه‌ها باعث تشکیل فاز مایع نمی‌شود ولی در اثر تشکیل این فاز انرژی آزاد شده و سبب تشویق فرآیند زیتر خواهد شد (زیتر واکنشی) [۵, ۷] که به دلیل کاهش میزان و اندازه



شکل ۱۵ نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان نمونه‌های MC_{35}Z_8 و $\text{MC}_{35}\text{F}_4\text{Z}_2$, $\text{MC}_{35}\text{F}_3\text{Z}_2$, $\text{MC}_{35}\text{F}_3\text{Z}_3$, $\text{MC}_{35}\text{F}_4\text{Z}_3$, MC_{35}Z_6 , MC_{35}F_8 و $\text{MC}_{35}\text{F}_4\text{Z}_2$ زیتر شده در دمای 165°C

شکل ۱۶ تصویر حضور فاز CaZrO_3 در مجاورت فاز کلسیا (CaO)

تخلخل‌ها و مرزدانه‌ها منجر به افزایش مقاومت به هیدراته شدن شده است.

۲. در اثر افزودن نانوذرات زیرکونیا، فاز سفید رنگ زیرکونات کلسیم (CaZrO_3) با نقطه ذوب (۲۴۳۵ درجه سانتیگراد) تشکیل شده است، به دلیل بزرگتر بودن شعاع اتمی CaO از MgO و در نتیجه کمتر بودن استحکام پیوند Ca-O از Mg-O تمایل جایگزینی کاتیون‌ها در CaO نسبت به MgO بیشتر بوده، این فاز (CaZrO_3) در دمای زیتر نمونه‌ها (۱۶۵۰ درجه سانتیگراد) به صورت جامد حضور داشته اما انرژی آزاد شده در اثر تشکیل این فاز، سبب تشویق فرآیند زیتر و در نتیجه بهبود تراکم و در نتیجه افزایش مقاومت به هیدراته شدن شده است.

۳. بیشترین مقاومت به هیدراته شدن در بین نمونه‌های شامل نانوذرات اکسید آهن نمونه شامل ۸ درصد وزنی (MC_{35}F_8) می‌باشد که به دلیل تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین و کاهش دیرگذاری مناسب استفاده در صنعت نمی‌باشد.

به طور کلی نمونه‌های شامل نانوذرات زیرکونیا از مقاومت به هیدراته شدن بالاتری نسبت به نمونه‌های شامل نانوذرات اکسید آهن، و نمونه‌های شامل هر دو افزودنی از تمام نمونه‌های شامل نانوذرات اکسید آهن (۲،۴،۶۸ درصد وزنی) و از نمونه‌های شامل ۲،۴،۶ درصد نانوذرات زیرکونیا، برخوردار می‌باشند. همچنین در بین نمونه‌های شامل هر دو افزودنی $\text{MC}_{35}\text{F}_4\text{Z}_2$ و $\text{MC}_{35}\text{F}_3\text{Z}_3$ و $\text{MC}_{35}\text{F}_4\text{Z}_4$ ($\text{MC}_{35}\text{F}_2\text{Z}_2$ نمونه به دلیل مقاومت به هیدراته شدن بیشتر به عنوان ترکیب بهینه انتخاب شد.

نتیجه‌گیری

۱. افزودن نانوذرات اکسید آهن به نمونه‌های منیزیا-دولومایی (MgO-CaO) شامل ۳۵ درصد وزنی کلسیا (CaO) باعث تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین از C_2A و C_3A شده است که تشکیل این فازها در دمای زیتر نمونه‌ها باعث بهبود مکانیزم زیترینگ از طریق فاز مایع می‌شود و با پوشش دانه-های منیزیا (CaO) و کلسیا (MgO)، کاهش

۴ درصد وزنی نانو ذرات اکسید آهن و ۲ درصد وزنی نانو ذرات زیرکونیا ($MC_{35}F_4Z_2$) دارای مقاومت به هیدراته شدن بالاتری نسبت به تمام نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید آهن و نمونه‌های شامل ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی نانو ذرات زیرکونیا می‌باشد. این نمونه با توجه به اثر گدازآوری نانو ذرات اکسید آهن و قیمت بالای نانو ذرات زیرکونیا، به عنوان ترکیب بهینه شناسایی شد.

۴. ترکیبات شامل نانو ذرات زیرکونیا در مقایسه با ترکیبات شامل نانو ذرات اکسید آهن از مقاومت به هیدراته شدن بالاتری برخوردار می‌باشند.

۵. بیشترین مقاومت در برابر هیدراته شدن در بین نمونه‌های شامل نانو ذرات زیرکونیا نمونه شامل ۸ درصد وزنی ($MC_{35}Z_8$) می‌باشد که به دلیل عدم صرفه اقتصادی مناسب استفاده در صنعت نمی‌باشد. در بین نمونه‌های شامل هر دو افروزنی نمونه شامل

مراجع

1. Kashaninia F., Sarpoolaky H., Naghizadeh R., Bagheri A.R., Zamanipour M., "Improving Hydration Resistance Of Magnesia-Doloma Refractories By Iron Oxide Addition", *Iranian Journal Of Materials And Science & Engineering*, Vol. 8, Issue 4, (2011).
2. Zhang H., Zhao H., Zhen J., Yu J., Nie J., "Defect Study of MgO-CaO Material doped With CeO₂". *Journal of the Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 20, pp. 1-5, (2013).
3. Pang C., Li N., Han B., "Effect of zircon on sintering, composition and microstructure of magnesia powder". *Journal of Science of Sintering*, Vol. 41, pp. 11-17, (2009).
4. Yin H., Ma Y., Yan J., "Effect of MgO coating on hydration resistance of MgO-CaO clinkers". *Journal of Materials Science Forum*, Vol. 695, pp. 324-327, (2011).
5. Chen M., Lu C., Yu J., "Improvement in performance of MgO-CaO refractories by the addition of nano-sized ZrO₂". *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 4633-4638, (2007).
6. Ghosh A., Tripathi H.S., "Sintering behavior and hydration resistance of reactive dolomite". *Journal of Ceramic International*, Vol. 38, pp. 1315-1318, (2012).
7. Lee J., Cole H., Lee S., "Effect of Fe₂O₃ additions on the hydration resistance of CaO", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 13, Issue 5, pp. 646-650, (2012).
8. Suvorov S.A., Nazmiev M.I., Polovinkina R.S., Maryasev I.G., "Water- resists lime-magnesia clinker". *Journal of Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 47, Issue 5, pp 38-40, (2006).
9. Chen M., Wang N., Yu J., Yamaguchi A., "Effect of Porosity on Carbonation and Hydration of CaO Material". *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 1953-1959, (2007).
10. Khlebnikova Y., Zhukovskaya A.E., Selivanova A.N., "Methods for determining hydration resistance of refractories". *Journal of Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 48, pp. 2-6, (2007).
11. Yeprem, " Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 1651-1655, (2007).
12. Chester J. H., "Refractories production and properties", the metals society, (1983).

13. Ghosh A., Bhattacharay T.K., Mukherjee B., Das S.K., "The effect of CuO addition on the sintering of lime", *Journal of Ceramic International*, Vol. 27, pp. 201-203, (2011).
14. Ghosh A., Bhattacharay T.K., Mukherjee B., Das S.K., "Densification and properties of lime with V₂O₅ additions", *Journal of Ceramic International*, Vol. 30, pp. 2117-2120, (2004).

significant amount of alumina particles and intermetallic compounds within the joint zone as indicated by Fig. 3.

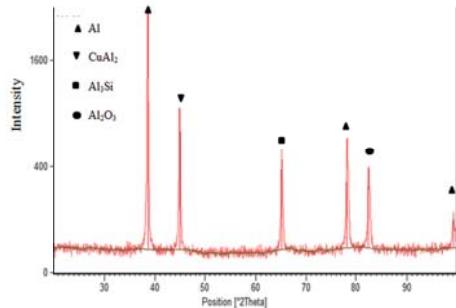


Figure 3 X-ray diffraction analysis of bonded fractured surface made at 590°C for 30 min

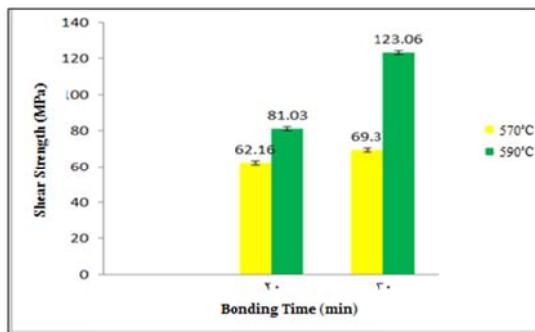


Figure 4 Effects of bonding time and temperature on joint shear strength

Fig. 4 shows that the shear strength increases with the holding time because of an increased homogenous bonding zone and higher interfacial bonding strength between the base material and bonding zone. An increase in bonding time to 30 min leads to the formation of a metallurgical bond by isothermal solidification. The results indicate a high concentration of intermetallic compounds such as CuAl₂ and Al₂O₃ at the fractured surface as indicated by Fig. 4. The increase in strength was attributed to the presence of micro-sized Al₂O₃ particles and reduced amount of brittle copper aluminide phases within the joint region.

To determine the cause of failure the fractured surfaces were examined using SEM. It was found for a bonding temperature of 570 °C, partially ductile and shear dimples were seen with many alumina particles visible on the surface and a ductile–brittle mixed mode of failure. Fig. 6 shows the hardness profile as a function of distance from the joint center in samples bonded at 570 °C and 590 °C for 20 min.

The hardness changes uniformly, is scattered around the joint region and does not follow a pattern. The microstructure of the bonded interface shows porosity, micro-cracks and the precipitation of hard

intermetallic compounds. When the bonding temperature was increased the average hardness value was observed to increase and the hardness value was highest in the joint center and decreased with increasing distance from the edge of the bonding zone into the base metal. The fluctuation in hardness value within the joint zone was attributed to the random distribution of ceramic particles within the soft aluminum matrix.

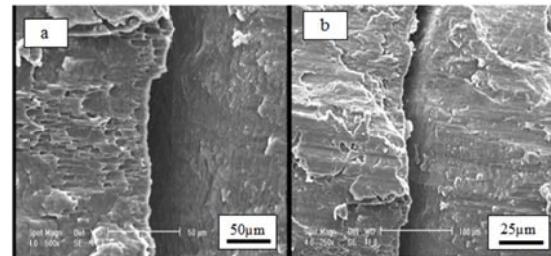


Figure 5 SEM images of joint fractured surfaces bonded at a) 570 °C; b) 590 °C

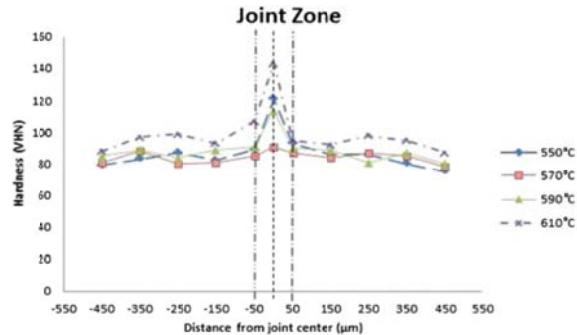


Figure 6 Temperature effects on joint micro-hardness across the joint

4- Conclusions

The nanostructure of the base metal was very effective to achieve the short time isothermal solidification in TLP bonding. It was found that raising the bonding temperature up to 590 °C benefits both the composition uniformity and interface bonding, resulting in strong joints and improved strength up to 123 MPa equal to 82% of the base metal average strengths. The results indicate that alumina reinforcements microparticles increase the joint strength and shorten the bonding time required to achieve a good joint strength. Analysis of the fractured surfaces showed plastic deformation, shear dimples and partially ductile failure with many alumina particles visible on the fractured surface. At low bonding temperature (570 °C), joint strength increases directly by holding time, whilst at high temperatures (610 °C), it has a decrease due to reduction of CuAl₂ particles in the α -Al solid phase.

Study of Microstructure and Mechanical Properties of Transient Liquid Phase bonded Al / Al₂O₃

M. Yarahmadi¹ M. Shamanian² H. R. Salimjazi³

1- Introduction

Transient liquid phase (TLP) bonding is a relatively new bonding process that joins materials using an interlayer. When heating the interlayer, it will melt and the interlayer elements diffuse into the substrate materials, causing an isothermal solidification. The result of this process is a diffusion bond which has a higher melting point than the bonding temperature. A continuous thin layer of liquid may be formed at the joint interface through eutectic or peritectic reaction between the interlayer and the base metal. This reaction has the advantage of being able to remove the surface oxides. The liquid film wets the contact zone on the metallic substrates and solidifies isothermally, followed by the homogenization of the joint region. Hence, reinforced particles are incorporated into the bond region either by a particle-reinforced insert layer or melting back the substrate metal as a result of the eutectic reaction between the interlayer with the aluminum alloy. The composition of the interlayer can significantly affect the quality of the joints produced. Heating rate, interlayer composition and thickness have been reported as the most important parameters to reduce melt-back during TLP bonding in previous researches. These parameters also determine the width of the liquid phase, removal of surface oxide film, and particulate redistribution in the bonded region.

2- Experimental Procedure

Commercially pure aluminum sheets of 150×150×1 mm were used as base metal and Al₂O₃ powder with grain size of 20 μm was used as reinforcing component. Thereby, an Al-1100 alloy with grain size of 92 nm was produced by accumulative roll bonding (ARB) containing 5 wt-% of alumina (Al₂O₃) particles. Fig. 1 illustrates the homogenous dispersion of Al₂O₃ particles within the composite microstructure.

3- Results and Discussion

The effects of T_B on the microstructure of the joint areas are shown in Fig. 2 with the bonding temperatures ranging from 570 to 590 °C.

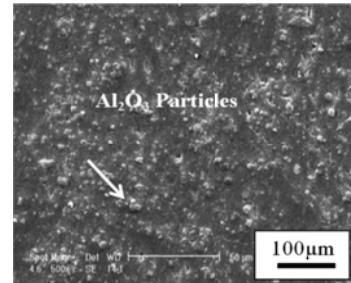


Figure 1 Microstructure of Al 1100/5 wt-%Al₂O₃ alloy

The microstructure of the bonding zone illustrated in Fig. 2a and 2b indicates that it contains homogenous particles by a sufficient inter-diffusion between the copper as an interlayer and aluminum nanostructured as a base metal. The bonding time of 20 min was not sufficient to complete the isothermal solidification of the melt. Increasing the duration time to 30 min was sufficient to complete the isothermal solidification. The final microstructure consisted of soft α-Al phase and micro particle of alumina, due to the absence of the brittle eutectic in the joint zone. An isothermal solidification was obtained for over 20 min at bonding temperature of 590 °C shown in Fig. 2c and 2d. Further increase in bonding temperature to 590 °C resulted in the elimination of micro-cracks and porosity of the interface and widening of the segregated zone as shown in Fig. 2.

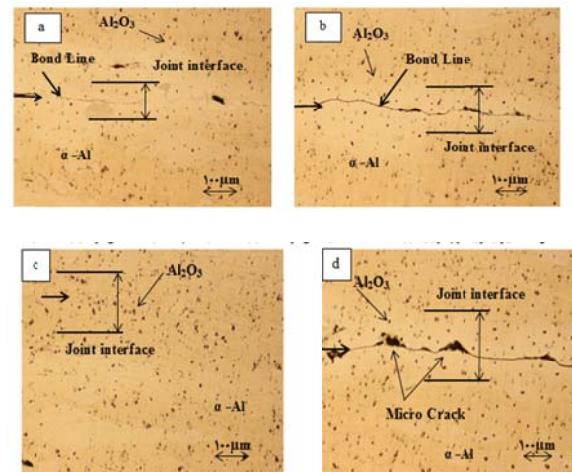


Figure 2 Optical micrographs of joint microstructure at bonding temperature of a) 570°C for 20 min; b) 570°C for 30 min; c) 590°C for 20 min; d) 590°C for 30 min

X-ray diffraction analysis of the polished cross-section of a bonded interface made at 590 °C gives a

¹*Corresponding Author, Ms. C Student, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan.

Email: m.yarahmadi@ma.iut.ac.ir.

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

³ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan.

and subsequently, combined in one graph and is compared. Fig. 4 indicates both energies with respect to each other.

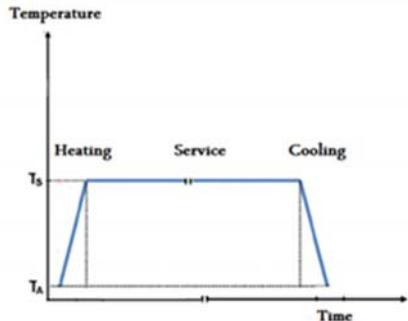


Figure 3 Thermal cycle regime applied to the top ceramic coating

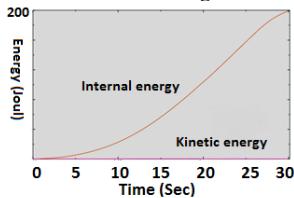


Figure 4 Evaluation of kinetic and internal energy

Comparing the process internal and kinetic energy, it is obvious that in all steps of forming, internal energy is quite higher than kinetic energy where kinetic energy takes up a small fraction of total consumed energy. Therefore, it can be concluded that the performed analysis can be taken into account as a quasi-static type and a mass scaling method to reduce the solving time without any problematic error. Furthermore, the kinetic graph reaches its maximum at the middle stage of the process where this indicates that the consumed energy at these times was used for accelerating the process.

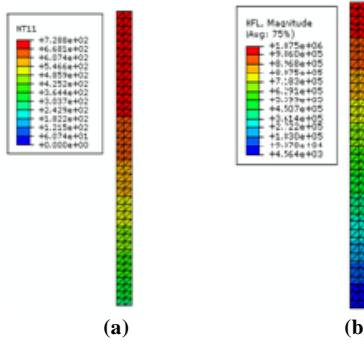


Figure 5 a) Temperature distribution b) Heat flux in TBC

As can be seen in Fig. 5a, concentration of heat is located in the upper section of the coating system where this means that all lower parts, especially the substrate, are shielded from thermal damages which is in agreement with the results achieved by similar studies. In this matter, utilizing this coating, heat transfer is limited to the heat resistive ceramic parts and the bond coat and the substrate experience lower temperatures and because of this, higher working

temperatures can be experienced especially in aerospace turbine applications.

Having protected the substrate from thermal load and keeping it at relatively lower temperatures lead to superior fatigue life and also lower protection cost. Fig. 5b shows the heat flux dissipation in the thermal barrier coating. Just like the temperature distribution, the co-existences of the double ceramic layer keep thermal load and thermal energy on itself and as a consequence, thermal equilibrium of upper hot parts with hot outside air is achieved in a shorter time period.

Fig. 6 shows the stress distribution and distortion in the TBC system. Because of higher value of thermal expansion in the bond coat with respect to the ceramic layer, compressive strength is induced in peak regions and tensile strength in valley and a slow transition is seen while approaching from peak to valley. More similarities in thermal expansion of FGM layers lead to better adhesion between layers and less stress concentration in interfaces which are weak regions of the coating. This may cause delay of crack initiation and fatigue crack growth rate in the interface.

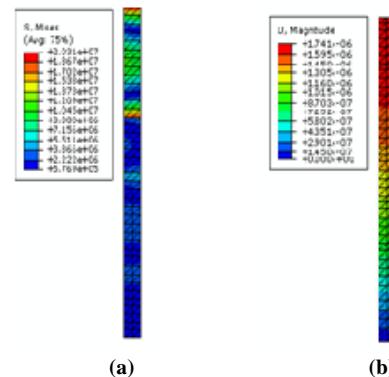


Figure 6 a) stress distribution and b) distortion in TBC system

4. Conclusion

The temperature and stress distribution in a novel three-layer (La₂Zr₂O₇/8YSZ/NiCrAlY) TBC during a heating regime was studied. Results revealed that most of the damaging and harmful thermal load and residual stresses concentrate on the ceramic top coats and this lead to less harm and enhanced life improvement in the substrate. FGM strategy reduced the stress values in the coating to half of its value in conventional coating. Less difference in thermal expansion improves the adhesive bonding between different ceramic/ceramic and ceramic/metal interfaces and also decreases the risk for crack initiation and propagation. Mass scaling method reduces the running time while satisfying convergence and accuracy criteria and the approval of using such method was tested by comparing internal and kinetic energy during the process.

Finite Element Simulation of Temperature Distribution and Residual Stresses in New Thermal Barrier Coating $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$

N. Nayebpashaei¹, H. Vafaeenezhad²
S.H. Seyedein³, M. R. Aboutalebia,⁴
H. Sarpoolakya⁵, M.M. Hadavi⁶

1- Introduction

In aerospace industry, achieving higher efficiency for aircraft engines operating at high temperatures has always been an important case to focus. Thermal barrier coatings (TBCs) are extensively used as insulation materials protecting the underlying metallic structure of a gas turbine blade.

The typical TBC is composed of double layers including the bond coat and top coat. The bond coat is MCrAlY (where M = Ni and/or Co). The top coat is often composed of yttria stabilized zirconia (YSZ). The major disadvantages of YSZ are the limited operational temperature of 1473K for long-term application due to phase transformation, sintering induced volume shrinkages and changes in the elastic modulus.

To overcome these drawbacks, the search for new materials has been intensified in recent years and since then, zirconate-based TBCs are expected to be the candidate materials for the future application in aircraft, turbine and other high temperature components due to their low thermal conductivity, high stability and high resistance to sintering at high temperature. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) is one of the candidate materials.

Functionally graded materials (FGMs) have been attracting a great deal of attention as thermal barrier coatings (TBCs) for aerospace structures working under super high temperatures and thermal gradients. In this study, an attempt was made to investigate the thermal and residual stress distribution in a novel three-layer ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}/\text{NiCrAlY}$) TBC during a real-like heating regime which includes heating, service time and final cooling.

¹*Corresponding Author, Ph. D Student, Department of Material & Metallurgy Engineering., Iran University of Science and Technology.

Email: nayebpashaei@iust.ac.ir

² Ph. D. Student, Department of Material & Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology.

³ Associate Professor, Department of Material & Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology.

⁴ Professor, Department of Material & Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology.

⁵ Associate Professor, Department of Material & Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology.

⁶ Professor, Department of Material & Metallurgy Engineering, Malek Ashtar University of Technology.

2- Experimental

Finite element numerical method was used in this study to investigate residual stress in the double layer ceramic layer (DCL) thermal barrier coating shown in Fig. 1. The selected functionally graded TBC system used in this research possess the following layers with thickness of 100 mm for each: an Inconel 738 substrate, a NiCoCrAlY bond-coat (BC), 50% BC + 50% YSZ, Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) top-coat as first ceramic layer, 50% YSZ + 50% LZ and Lanthanum zirconate (LZ) as second ceramic layer (Fig. 2).

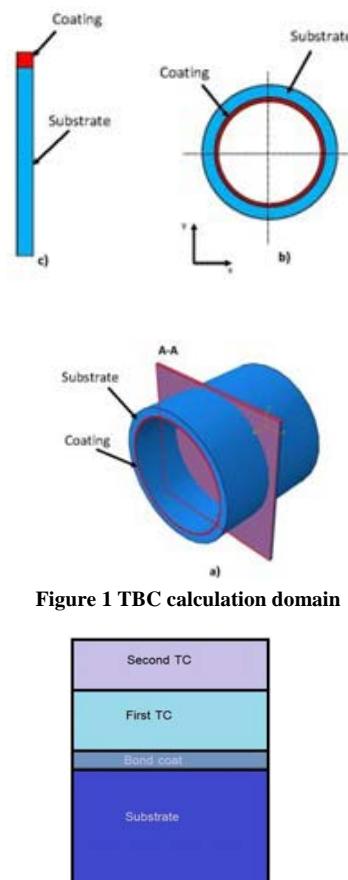


Figure 1 TBC calculation domain

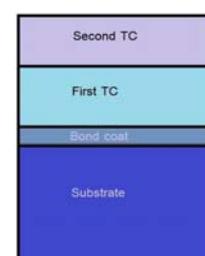


Figure 2 Modern double layer ceramic layer

The thermal cycle on the top-coat surface consists of three stages which are shown in Fig. 3, i.e. the heating stage from 25 to 1400 °C in 300 s, followed by a service at 1300 °C and finally, a cooling stage from 1300 to 25 °C in 300 s. On the opposite side, convective transfer by the surrounding air is utilized with a coefficient of convection equal to 18 W/m² K.

3- Results and Discussion

For solving a quasi-static problem, the values of internal and kinetic energy should be compared. In this regard, the fraction of kinetic energy to internal energy should stay approximately less than 5 to 10 percent throughout the process. History output for internal and kinetic energy was plotted

1100 rpm- 15 s was observed before and after etching. Referring to Fig. 4, intermetallic layers are also observed on the separation location of the Al part from the steel side. This reveals that fracture of specimens during tensile testing has occurred mainly from the interface of the hook and the Al sheet where continuous intermetallic layers were formed.

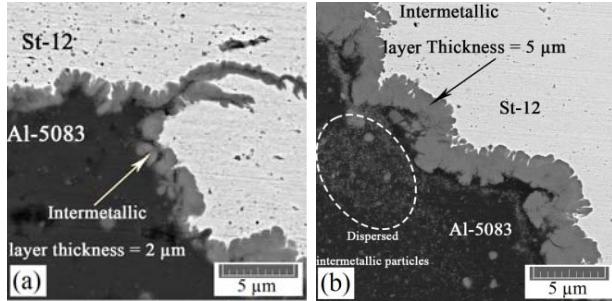


Figure 3 SEM micrographs presenting the intermetallic layers at the joint interface of specimens with the welding conditions of: (a) 900 rpm- 5s; (b) 1100 rpm- 15 s

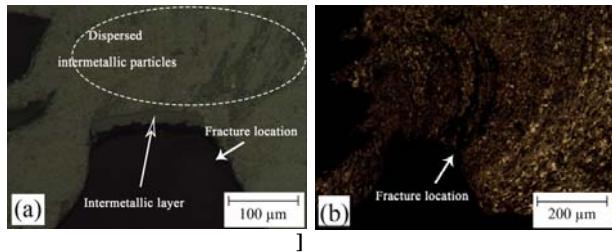


Figure 4 Optical micrographs indicating cross-section of the fractured Al part at the joint interface: (a) before; (b) after etching

In addition to the intermetallic layers, very fine and dispersed intermetallic particles were observed in the Al part of welds (Figs. 3(b) and 4(a)). In fact, as the tool pin penetrates into the lower sheet, it passes the interface of Al and steel which contains intermetallic layers. The tool pin breaks the intermetallic layers and disperses them in the surrounding Al which results in the formation of a composite structure. Microstructural observation of this region revealed that it contained very fine and equiaxed grains which are the characteristic of the stirred zone. The dynamic recrystallization caused by pin stirring and friction heating during the welding process is considered as the reason for the formation of this zone.

The failure load results are presented in Fig. 5 as a function of welding parameters. The welds with the dwell time of 5 s had the lowest failure loads. Enhancement of dwell time from 5 to 10 and then to 15 s resulted in continuous increasing of failure load. Furthermore, for a given dwell time, higher rotational speeds were associated with higher failure loads.

Increase in the failure load with enhancement of the rotational speed and dwell time may be attributed to the generation of higher heat input which provides

better interdiffusion of Al and Fe atoms at the joint interface to form the intermetallic layers with greater thicknesses. These intermetallic layers act as strong metallurgical bonds and increase the joint strength.

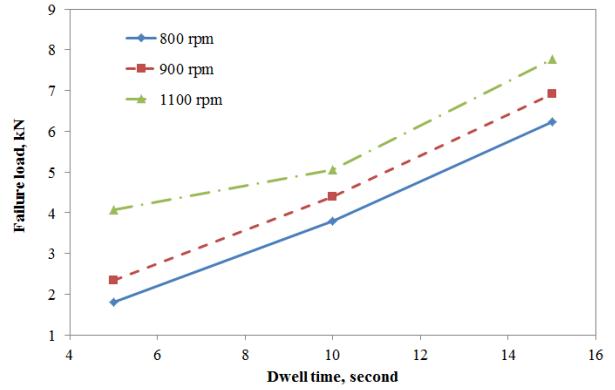


Figure 5 Failure load results as a function of welding parameters

As shown in Fig. 2, the fracture of welds occurred mainly from the continuous intermetallic layers at the joint interface while a portion of the fracture was related to the Al adjacent to the hooks. The observed fracture feature may be described as follows:

- (i) The continuous intermetallic layers adjacent to the hook are susceptible to crack initiation and propagation due to their brittleness.
- (ii) Strengthening of Al directly adjacent to the hook due to the grain refinement as well as the formation of composite structure prevents the fracture to be occurred totally from the Al part of welds.

Referring to the failure load results as well as the microstructural observations of the joint interface, increasing of the intermetallic layer thickness up to 5 μm in the present work improved the joint strength.

4- Conclusions

In the present study, the effect of tool rotational speed and dwell time on the structure-mechanical properties relationship of dissimilar friction stir spot welded Al/steel joints was explored. The main findings could be summarized as the following:

- (1) For all of the applied rotational speeds, the joint failure load increased with the enhancement of dwell time.
- (2) Higher rotational speeds showed higher failure loads at similar dwell times.
- (3) The thickness of intermetallic layers formed at the joint interface was in the range of 2-5 μm.
- (4) Increasing of the intermetallic layer thickness improved the joints failure load.
- (5) The fracture of specimens occurred mainly from the intermetallic layers at the joint interface while a portion of that was from the Al part of welds adjacent to the hook.

Effect of Intermetallic Compounds on the Strength of Dissimilar Friction Stir Spot Welded Al/Steel Joints

E. Fereiduni¹ M. Movahedi^{2*} A. H. Kokabi³

1- Introduction

Aluminum (Al) to steel joints are attractive from application point of view since they provide simultaneous use of both materials in a hybrid part. While the steel part provides the required strength, the presence of Al decreases the final weight and improves the corrosion resistance of these structures.

Due to different physical, chemical and mechanical properties of Al and steel alloys, application of fusion welding processes such as resistance spot welding (RSW) encounter some problems during welding.

Friction stir spot welding (FSSW) process is a solid-state welding process which is able to solve some problems of RSW such as the preferential melting of Al as well as the formation of thick and brittle intermetallic phases at the joint interface.

FSSW has various parameters including tool geometry, tool rotational speed, tool penetration rate, dwell time and tool penetration depth. In the present study, the effect of two main parameters of rotational speed and dwell time on the formation of intermetallic compounds and consequently the strength of the welds has been studied.

2- Experimental

The materials used in the present study are Al-5083 aluminum and annealed St-12 steel sheets with the thickness of 3 and 1 mm, respectively. The Al-5083 alloy sheet was placed on the St-12 alloy sheet with an overlapped area of $35 \times 35 \text{ mm}^2$ and the welds were located at the center of the overlapped area. The shoulder diameter, pin diameter and pin length of the tool were 20, 5 and 3.2 mm, respectively. Rotational speeds of 800, 900 and 1100 rpm were applied with the dwell times of 5, 10 and 15 s to weld the samples. Tensile test was carried out using an Instron tensile testing machine with a crosshead speed of 5 mm/min. In the tensile-shear testing procedure, fixtures were used to reduce the eccentricity of the loading path. The interfacial microstructure, formation of

intermetallic compounds at the joint interface and the fracture locations were studied using stereo, optical and scanning electron microscopy (SEM). Accordingly, the relationship between the joint interface microstructure and the joint strength was studied.

3- Results and Discussion

Fig. 1 presents a typical cross-section of the weld. As can be seen, the tool penetration in the lower steel sheet resulted in the material flow from the steel sheet towards the Al at the periphery of the exit-hole which paved the way for the formation of macroscopic mechanical locks called "hooks".

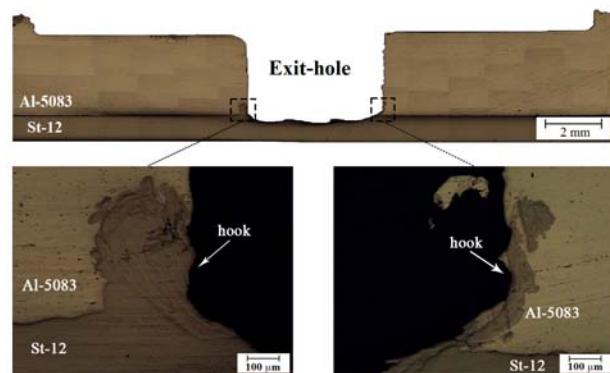


Figure 1 Macroscopic view of the FSSW joints in association with the enlarged micrographs of the hooks

A representative cross-section of the steel part of the welds after tensile testing fracture is displayed in Fig. 2. This figure shows that the welds experienced fracture from the hook periphery.

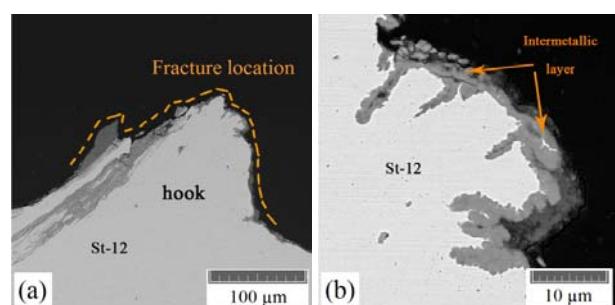


Figure 2 (a) SEM micrograph of the fracture location on the steel side; (b) enlarged SEM micrograph of the fracture location indicating continuous intermetallic layers at the fracture location

As indicated in Fig. 2(b), continuous intermetallic layers exist at the hook periphery. The formed intermetallic layers had different thicknesses depending on the applied welding parameters (Fig. 3).

In addition to the continuous intermetallic layers, some welds showed fracture from the Al part directly adjacent to the hook. Accordingly, microstructural observation of the Al part of welds adjacent to the hooks seems necessary. For this purpose, the fractured Al part of the specimen with the welding condition of

¹ MS.c. Student, Department of Material Science & Engineering Sharif University of Technology.

²*Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Material Science & Engineering Sharif University of Technology.

Email: m_movahedi@sharif.edu

³ Professor, Department of Material Science & Engineering Sharif University of Technology.

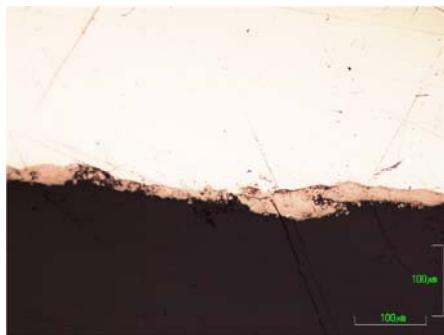


Figure 2 Optical images of the cross-section of the Ni ball for 10 h sample of group 1

Fig. 2 is related to the cross-section of coated ball which is prepared by optical microscope. According to this picture, the whole surface was coated with relatively uniform thickness.

EPMA analysis was used to study the distribution of elements of nickel and copper in the powder particles and the coating on the balls. According to the results of this analysis, the following issues are concluded:

1. By increasing milling speed, the concentration of nickel in the crystal structure of copper was enhanced.
2. In almost all cases, coarse particles of nickel were observed within the powder which indicates the isolation of nickel layers from ball's surface in different milling conditions.
3. Nickel concentration was greater in 400 rpm samples of group 2 and 500 rpm samples of group 1 than copper concentration. So that, Nickel concentration was shifted in powder particles from 15% in 200 rpm sample to 70% in 500 rpm sample of group 1 and from 15% in 200 rpm sample to 70% in 400 rpm sample of group 2.

4. Conclusions

1. Based on results obtained from XRD analysis of powder samples, the formation of solid solution was complete for 400 rpm sample in group 1 and 300 rpm sample in group 2.
2. According to the reduction of particle size from 200 rpm sample to 300 rpm in group 1 and from raw sample to 200 rpm in group 2, it is concluded that failure phenomenon of particles was dominant in SMC process of nickel-copper system, from the beginning to middle stages of the process.
3. Increasing milling energy leads to improvement of uniformity of particle morphology, coating surface, as well as, enhancement of the coating thickness and its uniformity in terms of the distribution of elements. Increasing the milling time has the same impact at lower speeds.
4. In terms of appearance, the smoothest surface was found in the 500 rpm sample in group 1 and the thickness coating to the 400 rpm sample in group 2 (about 220 μm).

Developments in Microstructure and Composition of Copper-Nickel System Based on Milling Speed in Surface Mechanical Coating (SMC) Process

I. Farahbakhsh^{1*}

A. Zakeri²

1- Introduction

In most industries, failure of engineering materials imposes various problems and financial expenditures. Improvement of the structure, surface properties, and production of new alloys may play a significant role in solving this crucial issue. Materials with nanostructures, these days, have attracted many researchers' attention due to improvement of the quality and enhancement of the physical and chemical properties such as strength, hardness, resistance against corrosion and oxidation at high temperatures and pressures, electrical conductivity, etc. Thus, if these materials are created with nanocrystalline structure on the surface, surface properties will be improved. There are several ways to create nanocrystal surfaces like: severe plastic deformation, electrical deposition, chemical and mechanical alloying methods. Recently, surface coating through mechanical alloying process, as an attractive way, is taken into consideration for manufacturing a nanostructured homogeneous alloy in the solid state at room temperature. During this process, consecutive encounters of high speed balls with the powder and sample surface leads to cold welding, breaking, and recurrent welding of powder particles to each other and to the surface. In other words, the impact force of the balls in a high-energy milling creates a coating with nanocrystalline structure.

2- Methodology

Mechanical alloying in a high-energy planetary ball-mill with a single chamber was carried out in a chamber of hardened steel with a capacity of 125 ml. 15 nickel balls with 95/99% purity and a diameter of 9 mm and copper powder with greater than 99/99% purity and particle size of about 200 micrometers were used as charging materials. Nickel powder was not used in this study. While milling, nickel particles were separated from the surface of the nickel balls due to failure phenomenon and entered the copper powder which eventually led to the formation of the Ni-Cu solid solution. In this paper, in order to maintain a balance between cold welding and fracture, as well as preventing the agglomeration of the powder particles, one weight percentage of stearic acid was added to raw powders, as a process controller.

3- Results and Discussion

Fig. 1 shows X-ray diffraction patterns for group 1 and 2 samples in quick scan mode (angles of 30 to 100 degrees) and slow scan (5/41 to 5/45 degree angles). In samples at a speed of 200 rpm a small amount of nickel was isolated from the surface of the balls and entered the powder. In samples at a speed of 300 rpm, the nickel peak in the XRD patterns increased which was because of the increased applied energy to the ball and consequently isolation of larger amount of nickel layers from ball's surface. The formation of Ni-Cu partial solid solution was witnessed for both samples of 200 rpm and 300 rpm. In sample at a speed of 300 rpm, main peak intensity was dropped and widened which indicates the decrease in grain size or partially amorphous structure. Reduction of the grain size, itself, is a favorable factor for enhanced diffusion of nickel atoms in crystal structure of copper. For samples of 400 and 500 rpm, the main peak was shifted toward greater angles that indicates dissolving of larger amounts of nickel atoms in the copper network, and eventually, formation and completion of Ni-Cu solid solution. The x-ray diffraction pattern for samples of group 2 are presented in Fig. 2 (c, d). It is observed that formation of Ni-Cu full solid solution is possible at 300 rpm speed.

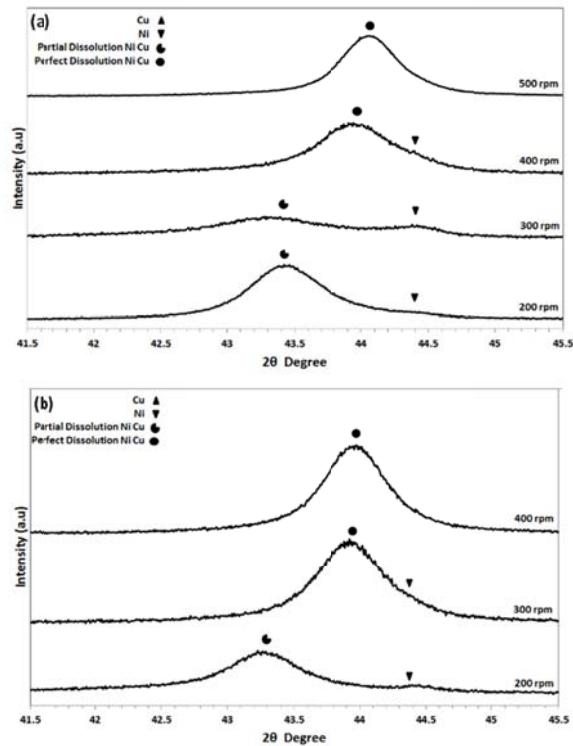


Figure 1 X-ray diffraction patterns of the remaining powder in the milling chamber in terms of milling speed at two modes of fast and slow scan a. for group 1 samples b. for group 2 samples

^{1*} Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran

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

Table 2 Chemical analyses of the solution before and after using lime with various CaO_{act} content

CaO _{act} %	Na ₂ O _c	Na ₂ O _t	Na ₂ O _u
	g		
Initial solution	72.12	63.5	1.38
86	69.57	73.5	3.93
75.9	67.8	73.5	5.7
63.4	66.55	73.5	6.95
CaCO ₃ (0)	66.06	73.5	7.44

To study the effect of temperature on the removal efficiency of carbonate, calcium aluminate was separately used to remove 25 g of carbonate (in terms of Na₂O) at various temperature (20, 70 and 90 °C).

The results indicate that the sodium phosphate-lime method has higher efficiency than the calcium aluminate method. In addition, better removal efficiency of carbonate was obtained from the experiment with the output solution of stages of wet grinding and alumina hydrate precipitation and filtration. Investigation of alumina concentration in both methods shows that in addition to removing carbonate, the sodium phosphate-lime method leads to removal of alumina and the rate of alumina removal increases in proportion to the alumina concentration in the initial solution. However, using calcium aluminate causes to release alumina and increase its concentration in the solution phase.

These results also imply even though the reaction of purifying carbonate has higher efficiency, lower amounts of Al₂O₃ are removed from the sodium aluminate solution. The results indicate that the concentration of Na₂O_c in the initial solution is also effective on removing of carbonate solution and the efficiency of the operation declines by increasing its content. According to the reaction formula of carbonate removing, that is associated with producing sodium hydroxide, the presence of the caustic soda in the solution phase can be an interruptive factor in performing this operation.

To study the effect of additives on the removal efficiency of carbonate and oxalate, sodium phosphate-lime, calcium aluminate and barium aluminate were used with different structures. Based on the stoichiometry of the reaction, these additives were added to the spent liquor for removing 5.5 g of sodium carbonate (in terms of Na₂O).

The reactions show that, the carbonate removing process is associated with caustic soda recovering. The relation of the reaction for removing oxalate was similar to the reaction of carbonate except that instead of carbonate; there were oxalate ions (C₂O₄⁻²).

The results indicate that barium aluminate with the structure of Ba₂Al₄(OH)₁₆ has the highest efficiency compared to other additives in removing

carbonate. The use of sodium phosphate - lime and barium aluminate with the structure of Ba₂Al₂O₅ has a good yield in the operation. Barium aluminate with the structure of BaAl₂O₄ and calcium aluminate have the lowest removal efficiency of carbonate. In terms of oxalate removal, the highest and lowest efficiency have been related to phosphate and lime and calcium aluminate, respectively. The results also show that alumina in the liquid phase is reduced only by using sodium phosphate-lime, while its value is increased in other methods.

4- Conclusions

In this study, several methods were applied to remove carbonates and oxalate from Bayer process. Results show 66.9% of carbonate pollutant and 99.9% of oxalate are coming from lime and bauxite, respectively. To remove impurities from the sodium aluminate solution, several chemical methods were applied using additives of sodium phosphate-lime, calcium aluminate and barium aluminate. In addition to carbonate and oxalate removal, these methods led to recovery of soda from these materials which is a major advantage for this method because it does not require an additional stage for causticization. The results showed that using barium aluminate with the structure of Ba₂Al₄(OH)₁₆ with the removal efficiency of carbonate equal to 80.2 % and oxalate removing by the heating method with the separation of 72.2% have the highest efficiency compared to other methods. Results also indicate increasing of temperature enhanced the removal efficiency.

Experimental Study of Pollutant Removal Chemical Techniques in the Bayer Process

M. Mahmoudian¹ A. Ghaemi^{2*} Sh. Shahhosseini³

1. Introduction

In the Bayer process, bauxite is mixed with lime and concentrated caustic soda solution at high temperature to dissolve alumina in caustic liquor. The produced sodium aluminate solution is sent to the precipitation stage. The bauxite is the main source of organics in the Bayer process. In addition to organic compounds, there are inorganic materials such as sodium carbonate and sulfate. Carbonate and oxalate pollutants enter into the Bayer process through bauxite, lime and sodium hydroxide solution and cause a number of problems in the alumina production cycle. Therefore, development of new techniques for removing these impurities from Bayer liquor is of great interest to the alumina refining industry. Several methods have been presented to remove carbonate and oxalate pollutions. Selecting an appropriate method depends on various parameters including operational and economic conditions. The method of chemical elimination by the use of additive compounds to remove carbonate and oxalate impurities from the Bayer process solution has more efficiency and flexibility due to the conditions governing the alumina refining process. The aim of this work was to indicate the role of different materials in formation of carbonate and oxalate and increase the removal efficiency of the pollutants for the Bayer process using chemicals. The removing method has been applied using phosphate-lime, calcium aluminate with the structure of $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ and barium aluminate with the structures of BaAl_2O_4 , $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$. In addition, experimental data were obtained from Iran Alumina Company under different operational conditions. The experiments were carried out on sodium aluminate solution in different units of this company. We tried to find a workable, effortless, versatile and accessible method with minimal adverse side effects and good efficiency in accordance with the terms governing the Bayer process.

¹ M.Sc. Student, Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University, Shahrood Branch, Shahrood, Iran.

^{2*} Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Email: aghaemi@iust.ac.ir

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

2-Experimental

For investigating the bauxite's effect on the carbonate and oxalate concentration in the Bayer process's liquor, 736 ml of sodium hydroxide solution was separately mixed with 271.8 g of two Jajarm bauxite samples at 70 °C for 1 hour. Lime is another raw material in the Bayer process which can react with sodium hydroxide solution. This reaction can increase the carbonate content in the Bayer process. In this study 32.2 g of lime with different amounts of CaOact was mixed with 740 ml of sodium hydroxide solution at 70 °C for 1 hour. Investigating the effect of temperature on removing carbonate from sodium aluminate liquor was carried out by mixing 51 g of calcium aluminate with sodium carbonate solution at various temperatures for 1 hour.

Each operational unit in Jajarm Alumina Complex has especial conditions in terms of temperature, pressure and concentrations of the compounds in sodium aluminate solution. In order to study the removal efficiency of the carbonate, the Bayer process solutions with certain chemical and physical conditions were separately mixed with 14.55, 11.6 and 11.2 g of sodium phosphate-lime and calcium aluminate, respectively.

The effect of sodium phosphate-lime and calcium aluminate with structure of $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ and barium aluminate with structures of $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$ and BaAl_2O_4 was investigated to remove the carbonate and oxalate. These substances were individually added to the spent liquor at 75 °C.

3-Results and Discussion

The XRD diffraction pattern of bauxite shows that there is calcite ore in the Jajarm's bauxite. The results of the bauxite effect on concentration of carbonate and oxalate in Bayer process liquor are shown in Table 1. These results indicate an increase in Al_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}_{\text{t}}$, SiO_2 and oxalate and a decrease in $\text{Na}_2\text{O}_{\text{c}}$ and $\text{Na}_2\text{O}_{\text{t}}$. The reaction of bauxite's organic materials with sodium hydroxide solution can produce oxalate in the Bayer process.

Table 1 Chemical analyses of the solution before and after using bauxite

	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{c}}$	Al_2O_3	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{t}}$	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{u}}$	SiO_2	oxalate
					g	%
Initial solution	72.12	0.0	73.5	1.55	0.0	0.0
Sample 1	63.9	3.19	67.03	3.13	2.32	0.21
Sample 2	62.95	3.75	66.95	4.0	2.19	0.26

Investigation of the effect of the CaOact content in the lime shows that the amount of carbonate in the Bayer process decreases with increasing in lime activity (Table 2).

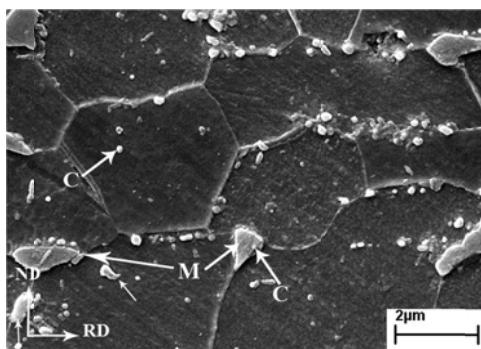
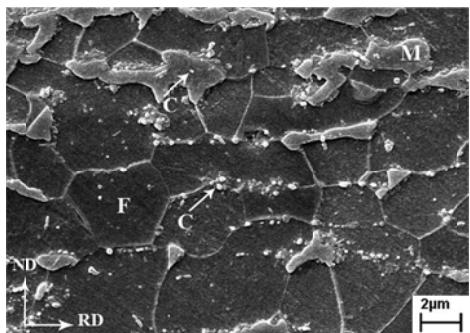


Figure 2 SEM micrographs of the microstructure of 70% cold rolled specimen after intercritical annealing at 740 °C for 3.5 min (M represents martensite phase)

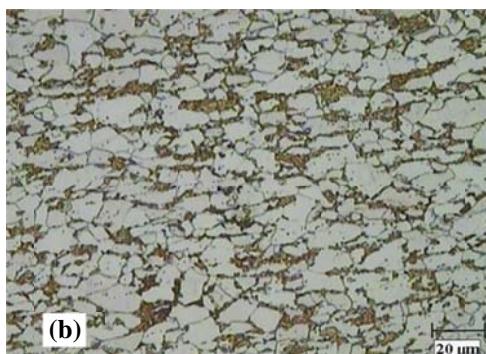
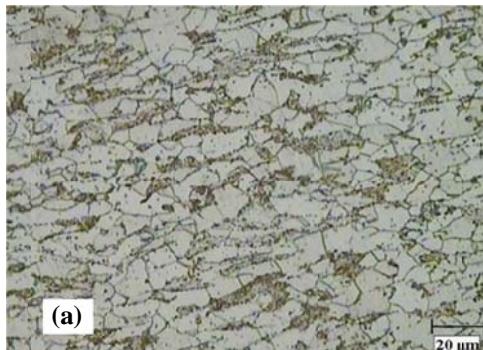


Figure 3 Optical micrographs of the microstructure of 50% cold rolled specimen after intercritical annealing at 740 °C for: a) 2.5 min, b) 4 min

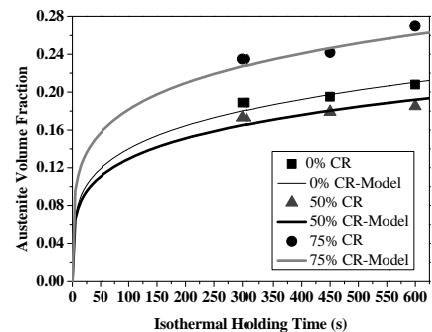


Figure 4 The kinetics of austenite formation during intercritical annealing at 740 °C

4- Conclusions

The results showed that cold rolling and other processes occurring during the formation of austenite significantly influence the initial microstructure and the nucleation and growth of austenite phase. In undeformed and 50% cold rolled specimens, austenite formed from the pre-existing pearlite colonies. However, in the 70% cold rolled specimens, cementite spheroidization within the deformed pearlite colonies caused austenite to form from a microstructure consisting of cementite particles embedded in a matrix of ferrite. In this situation, nucleation and growth of austenite phase took place mainly on the grain boundaries of ferrite matrix. Furthermore, it was found that the temperature of intercritical annealing treatment has a strong effect on the kinetics of austenite formation.

Influence of Cold Rolling on Austenite Formation in Plain Low-Carbon Steel Annealed in Intercritical Region

M.S. Mohsenzadeh¹ M. Mazinani^{2*}

1- Introduction

Due to crashworthiness performances and their good balance between strength and formability, dual-phase steels (DPS) are widely used in the automotive industry. DPS are characterized by hard martensite islands embedded in a softer ferrite matrix; and their microstructural features are mainly determined by the condition of austenite forms at the intercritical temperature. Therefore, a fundamental understanding of austenite formation is necessary for controlling and optimizing DPS microstructures. A lot of studies have been conducted on the formation of austenite in the intercritical region for both hot-rolled and cold-rolled steels. The effect of intercritical annealing parameters such as heating rate, intercritical annealing temperature, and holding time were taken into account. Since the level of cold rolling has a main influence on the kinetics of austenite formation as well as its nucleation and growth, in the present work, the effect of the level of cold rolling as well as intercritical annealing temperature on the evolution of austenite condition and final microstructure has been studied.

2- Experimental

A sheet of a medium carbon steel 4.6 mm in thickness was used in this study as the starting material. The chemical composition of this steel is given in Table 1. Samples with the size of 80×15 mm were cut from the sheet and were then cold rolled by 50% and 70% reduction in thickness using a laboratory rolling mill with the roll diameter of 57 cm and the peripheral speed of 40 revolutions/min. The cold rolled samples were intercritically annealed at 740 °C and 780 °C for 30 s to 10 min followed by quenching into an ice brine solution. In order to investigate the microstructural evolution as well as the effect of controlling parameters on the nucleation and growth processes of austenite (martensite at room temperature) formation, the samples were quenched at various time intervals during intercritical annealing; and after being etched with 3% Nital solution as well as 10% sodium metabisulfite aqueous solution, the microstructure of the steel samples was examined using the scanning

electron microscope (SEM) (type Leo 1450VP). The ferrite grain size and the size of martensite islands and cementite particles as well as the volume fractions of martensite and cementite phases were measured using Clemex image analysis software.

Table 1 Chemical composition of the steel in weight percent

Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
Bal.	0.165	1.15	0.411	0.018	0.01	0.035	0.066

3- Results and Discussion

Microstructural observations for 70% cold rolled specimen indicate that recrystallization of deformed ferrite grains completed prior to austenite formation. Spheroidization of cementite lamellae inside pearlite colonies can also be observed in the microstructure (Fig. 1). Fig. 1 and Fig. 2 represent that austenite (martensite at room temperature) nucleates mainly at cementite aggregates located along ferrite grain boundaries and its growth continues until complete consumption of the aggregates.

For the case of 50% cold rolled specimen, recrystallization of ferrite grains is completed prior to austenite formation. According to Fig. 3a, it can be said that cementite lamellae inside pearlite colonies were partially spheroidized prior to austenitization. Austenite nucleates mainly at ferrite-pearlite interfaces and then sweeps pearlite colonies (Fig. 3a).

The model predictions for austenite formation at 740°C for the three kinds of specimens have a reasonable agreement with the experimental results (Fig. 4). As can be seen in Fig. 4, austenite forms at higher rate in 75% cold rolled specimen than in unrolled and 50% cold rolled specimen. The observed trend can be attributed to the change of microstructure as a result of cold rolling.

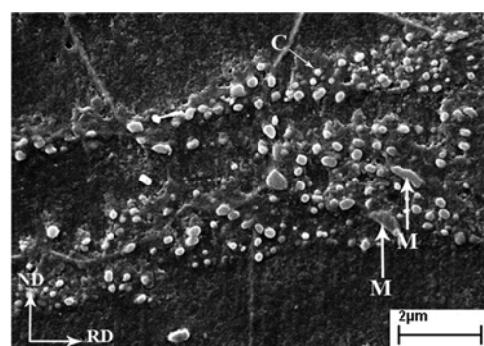


Figure 1 SEM micrograph of the microstructure of 70% cold rolled specimen after intercritical annealing at 740 °C for 2 min (M and C represent martensite and cementite phases, respectively)

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

²* Corresponding Author, Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.
Email: mazinani@ferdowsi.um.ac.ir

that the equiaxed structure prevails in Zn-27%Al cast at cooling rates less than 1K/s. Moreover, as cooling rate decreases, with an increase in the distance from the chill, the porosity, DAS and interdendritic phase percentage of the alloy increased.

Fig. 3 indicates the mean values of dendrite arm spacing as a function of distance from the chill. The primary and secondary DAS has decreased with increasing distance from the chill and decreasing cooling rate.

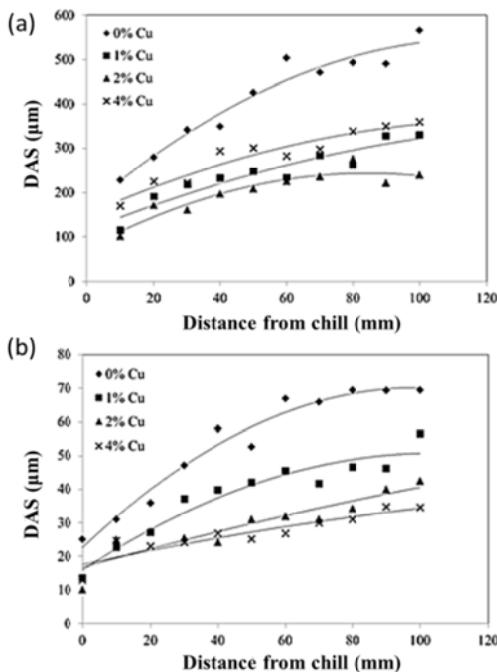


Figure 3 Mean value of dendrite arm spacing as a function of distance from the chill: (a) primary arms; (b) secondary arms

Fig. 4 illustrates the microstructure of Zn-27%Al alloys with different copper content at 20 mm from the chill. According to the Al-Zn phase diagram, solidification of Zn-27%Al alloy begins with precipitation of the Al-rich α phase with a dendritic structure at 493 °C (area marked with A in Fig. 4a). With decreasing the melt temperature the peritectic reaction ($L \rightarrow \alpha + \beta$) occurs and due to the rapid solidification condition only a thin layer of the β phase forms at the edges of the α phase. The residual liquid becomes enriched with zinc, and the solidification is frequently completed by a divorced eutectic reaction, $L \rightarrow \beta + \eta$. The eutectic β phase attaches to the peritectic β phase, and η phase distributes in the form of interdendritic layers. The β phase (area marked with B in Fig. 4a) is unstable and decomposes into α and η at the eutectoid temperature.

The microstructure of the ternary Zn-27Al-1Cu alloy in Fig. 4b illustrate that the addition of copper up to 1 wt% made no obvious change in the

structure. It is reported that addition of copper in low concentration (<1 wt %) distributes almost uniformly in a macro- and microscopic scale, presenting complete solubility in the matrix. In contrast, addition of copper greater than 1 wt% led to the formation of a new phase in the interdendritic areas. The composition of area marked with F in Fig. 4c confirms the formation of copper-rich phase in the interdendritic regions. Copper has low solubility in zinc. Therefore, when the copper content exceeds 1 wt%, the surplus copper becomes concentrated in the eutectic liquid during the final stage of solidification and as a result a metastable copper-rich ϵ phase rejects from the liquid in the form of discrete irregular particles.

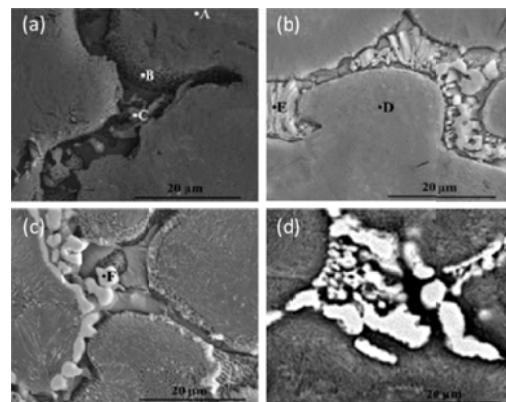


Figure 4 Microstructure of Zn-27%Al alloys with different copper content at 20 mm from the chill: (a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 4 %wt Cu

Fig. 5 shows the effects of cooling rate and Cu content on the percentage of constituents at different positions from the chill. It is clear that with increasing distance from the chill and decreasing DAS the interdendritic phases increase.

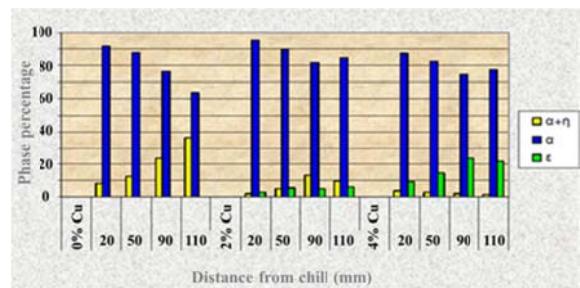


Figure 5 Effects of cooling rate and Cu content on the phase percentage at different positions from the chill

4- Conclusions

End-chill casting established different cooling rates at various distances from the chill and created different microstructures along the cast. With an increase in the distance from the chill, the porosity, DAS and interdendritic phase percentage of the alloy increased.

Influence of Cooling Rate and Copper Content on the Microstructure of Zn-27%Al Alloy under End-chill Casting

R. Arabi Jeshvaghani¹ H. Pirnejmeddin¹
H. Ghahvechian¹ H.R. Shahverdi^{2*}

1- Introduction

Zinc-based alloys have been widely used as tribological components for various machines because of their lower density, lower energy requirement for shaping and superior wear properties. However, the mechanical properties of the binary Zn-Al alloys are not suitable for most engineering applications. Studies show that the addition of alloying elements such as Si, Ni, Mg and Cu leads to improved mechanical properties. Addition of 1-3% Cu to the eutectoid Zn-Al alloys improves their mechanical properties, creep resistance and corrosion behavior. Microstructural feature is another effective factor which affects mechanical properties. Cooling rate is proved to be the most effective parameter for controlling the microstructure of the as-cast alloys. It is known that with increasing cooling rate, dendrite arm spacing (DAS) decreases and as a result leads to better mechanical properties. Furthermore, changing the cooling rate may change the percentage of porosity, as well as both the types and the amounts of phases present. Various investigations have been performed by using a number of casting techniques to induce a wide range of microstructural features; however, in most of the studies only one of the parameters (cooling rate, alloying elements, etc.), which can affect the properties of an alloy was considered. Therefore, the aim of this work is to study the effects of cooling rate and Cu content on the microstructure. The influence of cooling rate on size, morphology and percentage of Cu-rich phase is also evaluated.

2- Experimental procedure

In the present work, Zn-27%Al alloys containing different copper content were produced from pure zinc (99.99 wt%), pure commercial aluminum (99.9 wt%) and an Al-Cu master alloy. The alloys were melted in a resistance furnace and degassed with zinc chloride and poured into the end-chill sand mold in the form of cylindrical castings. The schematic illustration of the end-chill apparatus used in this work is shown in Fig.1. The chemical compositions of the produced alloys determined by atomic absorption spectroscopy are listed in Table 1.

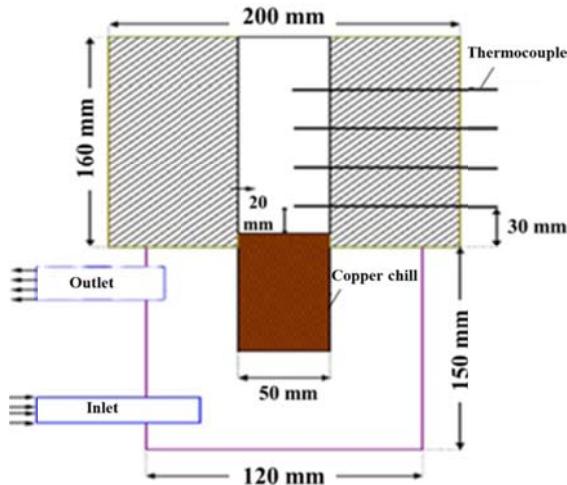


Figure 1 Schematic illustration of the end-chill apparatus used in this work

Table 1 Chemical compositions of produced alloys

Alloys	Elements (wt%)				
	Zn	Mg	Fe	Cu	Al
Zn-27Al	Bal.	0.01	0.1	-	25.5
Zn-27Al-1Cu	Bal.	0.02	0.1	1.1	26.2
Zn-27Al-2Cu	Bal.	0.01	0.1	2.2	26.9
Zn-27Al-4Cu	Bal.	0.01	0.1	4.2	27.6

To study the microstructural features, selected surfaces were polished and etched. Etching solution was composed of 5g CrO₃ and 0.5g Na₂SO₄ in 100ml H₂O. The microstructure was examined by optical microscope and scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectroscopy. The phase identification was also conducted by means of X-ray diffraction analysis. Phase percentage and dendrite arm spacing (DAS) was calculated by Aquinto Image Analyzer.

3- Results and discussion

Fig. 2 shows the microstructure of Zn-27Al-2Cu alloy at different positions from the chill.

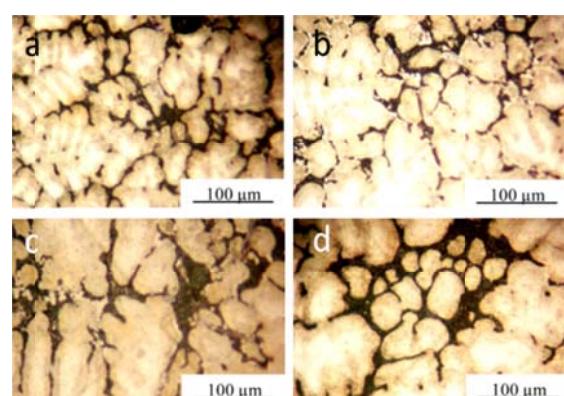


Figure 2 Microstructure of Zn-27Al-2Cu alloy at: (a) 20; (b) 50; (c) 90; (d) 110 mm from the chill

It can clearly be seen from the images that the cast has solidified in an equiaxed grain structure at all positions with respect to the chill. It is reported

¹ M.Sc., Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University.

² * Corresponding Author, Associate Professor,
Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University.
E-mail: shahverdi@modares.ac.ir

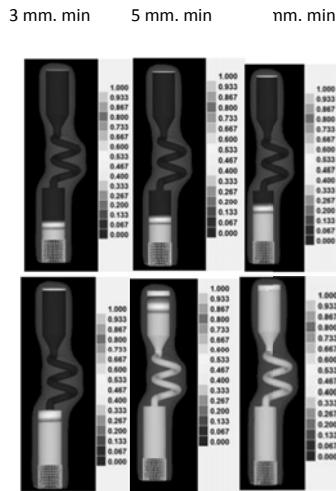


Figure 1 Variation of the solidification during directional solidification

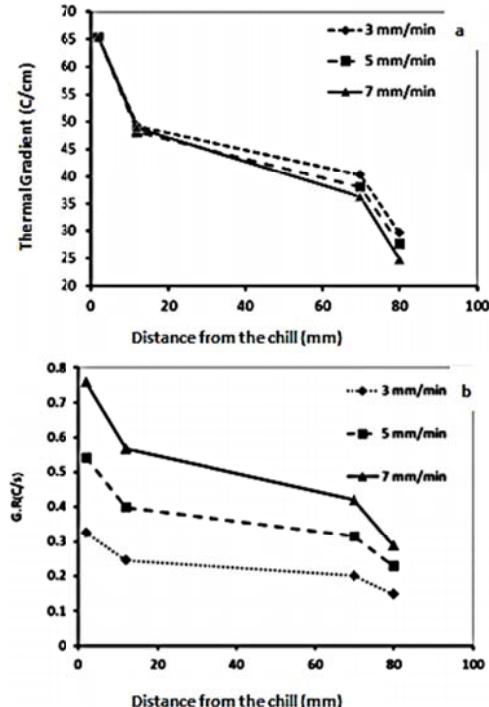


Figure 2 Variation of thermal gradient and G.R parameter vs distance from the chill plate for various growth rates

As seen in Fig. 2, the thermal gradient is decreased by increasing the growth rate and increment of the distance from the chill plate. Based on the calculations done in this study, the value of the f_g in Hunt's equation is plotted as a function of growth rate for different thermal gradients in Fig. 3 which determines the conditions suitable for the formation of stray grains.

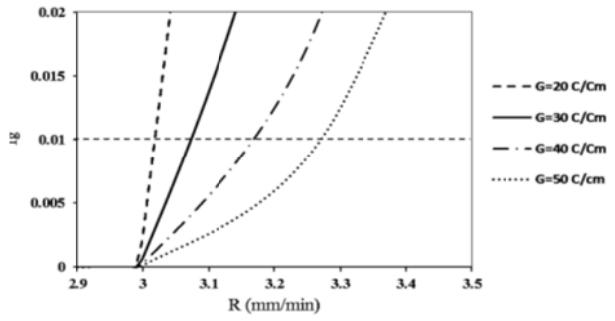


Figure 3 Variation of f_g with growth rate for various thermal gradients

To prevent the formation of equiaxed grains, f_g should be less than 0.01. For example, with the growth rate of 3 mm/min, the thermal gradient should be greater than 20 to 30 °C/cm for GTD-111 superalloy. The results of microstructural simulation using CAFE module are shown in Fig. 4. As seen here, in the conditions described above, the single grain is formed while for the sample with improper growth conditions, stray grains will form.

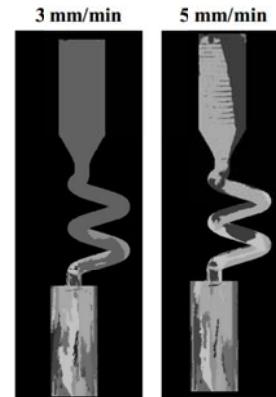


Figure 4 Grain structure of the samples for two different growth rates with thermal gradient of 30 °C/cm

4- Conclusions

To prevent the formation of stray grains in the directional solidification and single crystal growth of GTD-111 in the thermal gradient of 20 to 30 °C the growth rate should be less than 3 mm/min. There is good agreement between the experimental and simulation results in this study.

Numerical and Experimental Evaluation of Stray Grain Formation During Single Crystal Casting

M. Ghanbari^{1*} S.G. Shabestrai²
M.R. Aboutalebi³

1- Introduction

Single crystal blades are an important component in high power gas turbine engines. The production of single crystal blades improves high temperature rupture and creep resistance. This improvement is due to the elimination of high-angle grain boundaries and the formation of <001> crystal orientation. To produce a single crystal during directional solidification, a unidirectional thermal gradient is formed in the solid/liquid interface and then the interface is moved at a constant rate. Preferentially oriented grains are established in competitive growth. In materials with a cubic crystal structure, the <001> direction is known as the preferred crystal orientation.

To produce the single crystal structure, a directional solidification front should move in a thermal gradient. Therefore, grains with preferred <001> direction remain in the competitive growth mechanism. In the first stage, a preferred texture is produced during directional solidification and then a single grain is selected using a crystal selector. One of the most usual defects in the single crystal growth is stray grain formation which causes mechanical degradation in superalloys. The as-solidified structure of the cast alloys is a function of thermal gradient and growth rate during directional solidification. These parameters are affected by the furnace temperature, the moving speed of the sample during directional solidification process and the cooling rate of the sample. Columnar to equiaxed transition (CET) occurs as a result of the alloying system, casting size, heat transfer coefficient and nucleation conditions. Hunt developed a model to describe the conditions associated with the CET phenomena. Also, Wang and Beckerman developed a model to predict the position of the stray grain in the sample. According to Hunt's criterion new grains in the solidification front form in the

undercooled zone. Hunt's criterion is described as Equation 1.

$$f_g = n_g \frac{4\pi}{81} \frac{A^3}{(GR)^3} \left(\left(\frac{R}{A} \right)^2 - \Delta T_n^3 \right)^3 \quad (1)$$

According to this equation, the formation of equiaxed grains depends on the thermal gradient in the melt and the growth rate of the solidification front. So, to prevent the formation of equiaxed grains, thermal gradient and growth rate should be controlled.

2- Experimental

The goal of this study is to predict the conditions of the stray grain formation using cellular automaton finite element (CAFE) method. Procast simulation software and CAFE module were used in this study. The following energy equation is used in this software to predict the temperature in the domain:

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = \nabla(k\nabla T) + Q \quad (2)$$

Back-diffusion model was used for the solidification calculations. Radiation mechanism is the main heat transfer method during the process in the vacuum condition. Triangle surface mesh and tetrahedral volume mesh were used for the calculations. The parameters associated with the simulation process were determined using experimental techniques. Bridgman technique was used for the experimental procedure. The temperature of the hot zone was set to 1600°C. The kinetic parameters associated with the dendritic growth were set according to Kurz-Giovanolla-Trivedi (KGT) model which is described in Equation 3.

$$v = \alpha_2 \Delta T^2 + \alpha_3 \Delta T^3 \quad (3)$$

GTD-111 Ni-based superalloy was used for the experiments in this study.

3- Results and discussions

The volume fraction of the solidified portion of the samples in the Bridgman process is shown in the simulation results at growth rates of 3, 5 and 7 mm/min in Fig.1. The variation of thermal gradient and G.R is plotted as a function of the distance from the chill plate for different growth rates as shown in Fig. 2.

¹ *Corresponding Author, Ph.D Student, School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology.
Email: ghanbari@iust.ac.ir.

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

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

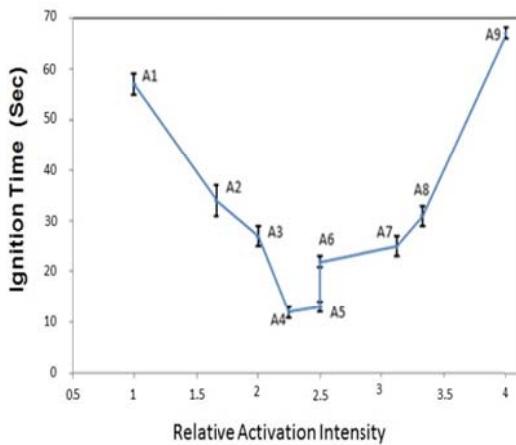


Figure 1 Variation of the ignition time of the samples with the relative activation intensity number

Mechanical activation would increase the interfaces between the starting materials. This would facilitate nucleation of the combustion products. However, there is an optimum amount of activation that would result in the minimum ignition time. Higher intensities of mechanical activation would cause partial reaction between starting materials during the mechanical activation itself. The presence of products at the interfaces would be a barrier for direct contact of starting materials. The consequence is higher ignition times for these samples.

Fig. 2 shows the results of XRD analysis of the samples. It is seen that the combustion products in all the samples consist of titanium aluminide and alumina phases. In addition to these phases, presence of TiC and Al₂Ti₄C₂ phases are observed that could be due to the presence of stearic acid as PCA in the milling process. Fig. 3 shows a representative SEM micrograph of the synthesized composites. The bright matrix is the intermetallic phase and the dark dispersed particles are Al₂O₃ particles.

4- Conclusions

In this research, TiAl/Al₂O₃ composites were synthesized using microwave heating from mechanically activated TiO₂-Al powder mixtures. The results confirmed that the obtained composites mainly consist of TiAl and dispersed Al₂O₃ particles. The results also revealed that with increasing the intensity of activation, the ignition time is first decreased and then increased. At the optimum ignition time of 27 s, the composite structure was more uniform and less porous which consisted of 23.2% TiAl and 69.6% Al₂O₃.

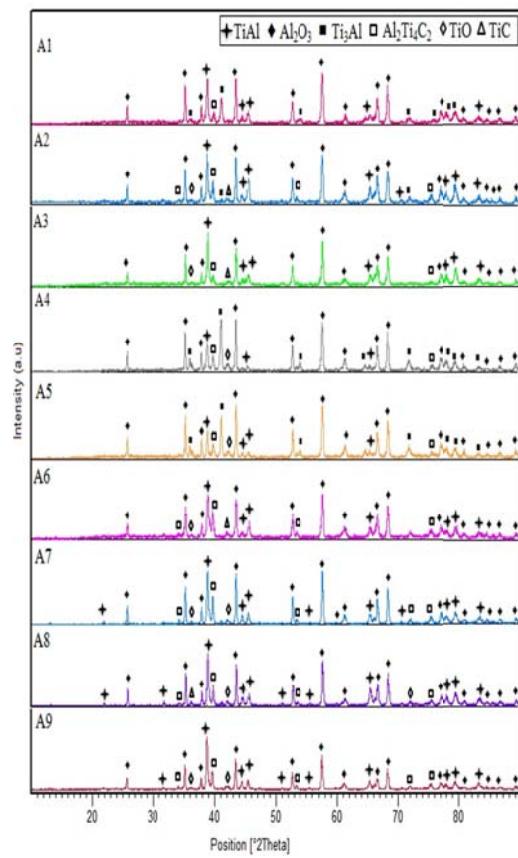


Figure 2 XRD patterns of the activated samples after microwave synthesis

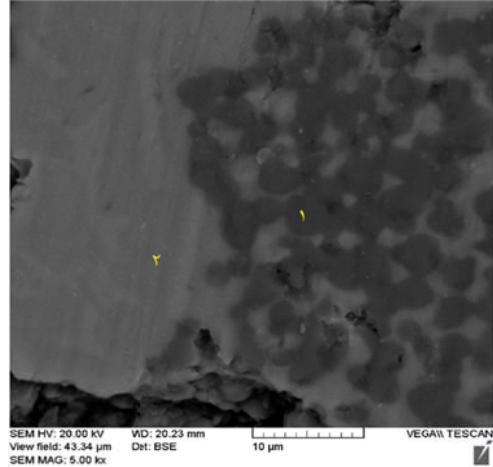


Figure 3 SEM micrograph of the synthesized composite

The Effect of Milling of TiO_2 -Al Powder Mixture on Microwave Synthesis of $\text{TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite

P. Radmehr¹ A. Zakeri^{2*} S. Alamolhoda³

1- Introduction

Titanium aluminide intermetallic compounds are good candidates for application in aerospace industries due to their high strength to weight ratio, high melting point and high oxidation resistance. Their creep resistance could also be improved by addition of Al_2O_3 particles. In-situ formation of these particles provides smaller particles with a more uniform distribution which results in higher strength and higher fatigue and creep resistance. One of the methods of in situ formation of composites is through chemical reactions for reinforcement formation. The reduction reaction of TiO_2 with Al could be used for in situ synthesis of $\text{TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite. Mechanical activation of the powder mixture would also provide a composite with a more uniform microstructure and smaller reinforcement particles. It was reported that without mechanical activation the reaction temperature would be higher than 1100 °C while after activation of the powder mixture, the reaction temperature would be reduced to 550 °C. The required activation energy would also be reduced from 208 to 33 kJ/mol after mechanical activation. The research results show that for formation of the composite, the powder mixture needs to be heat treated at 550 °C under vacuum atmosphere. By microwave heating the products would be obtained at smaller time durations than conventional heating routes. It was observed that silicon carbide and graphite are good microwave absorbers. These materials can provide temperatures of 500-1100 °C in a few seconds. Therefore the reaction would occur easily. In this research, $\text{TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite was prepared from Al and TiO_2 powder mixture by mechanical activation and microwave heating. The effect of activation intensity on combustion time and phase constituents was studied.

2- Experimental

Al and TiO_2 powders were mixed according to the

following reaction with 10 wt% of additional Al.



The powder mixture was mechanically activated in a planetary ball mill with stainless steel cup and balls (15 mm diameter). The milled powders (1 g) were pressed by 30 kN force to tablets with 12.4 mm diameter and 3.4 mm height. The pressed samples were placed on an alumina block and covered by graphite powder in a household microwave oven (GE 2370G, Samsung) and were heated for 5 minutes using 850 W of power.

The milling intensity was assumed to be proportional to a dimensionless number defined by the following equation:

$$I = \frac{m_b(\text{g})}{m_p(\text{g})} \times t \text{ (min)} \times \omega \text{ (min}^{-1}) \quad (2)$$

where I is the activation intensity number, m_b/m_p is the ball to powder weight ratio, t is the milling time and ω is the angular velocity of the sun disc of the mill. Table 1 shows the mechanical activation conditions for all the experimental runs.

Table 1 Milling conditions employed to induce different levels of mechanical activation to the samples

Sample	$(m_b/m_p) \times t \times \omega$	$I \times 10^{-4}$	I/I_0^*
A1	15×200×240	72	1
A2	20×250×240	120	1.66
A3	20×200×360	144	2
A4	15×300×360	162	2.25
A5	15×250×480	180	2.5
A6	25×300×240	180	2.5
A7	25×250×360	225	3.125
A8	25×200×480	240	3.33
A9	25×300×480	288	4

* I_0 corresponds to the smallest intensity number related to sample A1

Phase identification of the synthesized powders was performed by Philips X'pert Pro X-ray diffractometer (XRD) using $\text{Cu}-K_{\alpha}$ radiation. Scanning electron microscopy (SEM) TESCAN VEGAII was used to study the microstructure of the synthesized samples.

3- Results and Discussion

The results showed that even the highest intensity of mechanical activation (Sample A9) would not result in the formation of $\text{TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite and the samples needed thermal activation. The results also revealed that the sample without mechanical activation ignited after 140 seconds but the aimed phases ($\text{TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite) were not detected. Fig. 1 shows changes in ignition time of the samples with activation intensity number. The results show that activation would decrease the energy barrier of the reaction occurrence which accelerates reaction progress.

¹ M.Sc. Student, School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST).

² *Corresponding Author, Associate Professor, School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST).

Email: zakeria@iust.ac.ir

³ Assistant Professor School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST).

CONTENTS

Effect of Milling Intensity of TiO₂-Al Powder Mixture on Microwave Synthesis of TiAl/Al₂O₃ Composite	P. Radmehr - A.R. Zakeri S. Alamolhoda	1
Numerical and Experimental Evaluation of Stray Grains Formation During Single Crystal Growth	M. Ghanbari - S. G. Shabestari M. R. Aboutalebi	13
Influence of Cooling Rate and Copper Content on the Microstructure of Zn-27%Al Alloy under End-chill Casting	R. Arabi Jeshvaghani - H. Pirnajmeddin H. Ghahvechian - H.R. Shahverdi	27
Influence of Cold Rolling on Austenite Formation in Plain Low-Carbon Steel Annealed in Intercritical Region	M.S. Mohsenzadeh - M. Mazinani	37
Experimental Study of Pollutant Removal Chemical Techniques in the Bayer Process	M. Mahmoodian - A. Ghaemi S. Shahhosseini	49
Microstructural and Compositional Evolution of Ni-Cu Solid Solution versus Mechanical Alloying Speed during Surface Mechanical Coating (SMC)	I. Farahbakhsh - A. Zakeri	63
The Effect of Intermetallic Compounds on the Strength of Dissimilar Friction Stir Spot Welded Al/Steel Joints	E. Fereiduni - M. Movahedi A. H. Kokabi	83
Finite Element Simulation of Temperature Distribution and Residual Stresses in New Thermal Barrier Coating La₂Zr₂O₇/8YSZ	N. Nayebpashaee - H. Vafaeenezhad S. H. Seyedein - M. Aboutalebi H. Sarpoolaky -S. M.Hadavi	99
Study of Microstructure and Mechanical Properties of Transient Liquid Phase bonded of Al / Al₂O₃	M. Yarahmadi - M. Shamanian H. R. Salimijazi	113
A Comparative Study of the Effect of Adding Iron and Zirconium Oxide Nanoparticles on Microstructure and Properties of MgO-CaO Refractories	S. Ghasemi-Kahrizsangi - A. Nemati H. Gheisari Dehsheikh	123



**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 University of Technology
M. Haddad Sabzevar	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	Professor	Shiraz University
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	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: A. kamyabigol

Administrative Director: T. Hooshmand

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,

P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN

Tel: +98 51 38763301; Fax: +98 51 38806024; Email: ejour@um.ac.ir

Web site: <http://jmme.um.ac.ir>



Ferdowsi University
of Mashhad

JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING

(Journal of School of Engineering)

Serial No. 16

Effect of Milling Intensity of TiO_2-Al Powder Mixture on Microwave Synthesis of $TiAl/Al_2O_3$ Composite	1
P. Radmehr - A.R. Zakeri - S. Alamolhoda	
Numerical and Experimental Evaluation of Stray Grains Formation During Single Crystal Growth	13
M. Ghanbari - S. G. Shabestari - M. R. Aboutalebi	
Influence of Cooling Rate and Copper Content on the Microstructure of Zn-27%Al Alloy under End-chill Casting	27
R. Arabi Jeshvaghani - H. Pirnajmeddin H. Ghahvechian H.R. Shahverdi	
Influence of Cold Rolling on Austenite Formation in Plain Low-Carbon Steel Annealed in Intercritical Region	37
M.S. Mohsenzadeh - M. Mazinani	
Experimental Study of Pollutant Removal Chemical Techniques in the Bayer Process	49
M. Mahmoodian- A. Ghaemi - S. Shahhosseini	
Microstructural and Compositional Evolution of Ni-Cu Solid Solution versus Mechanical Alloying Speed During Surface Mechanical Coating (SMC)	63
I. Farahbakhsh - A. Zakeri	
The Effect of Intermetallic Compounds on the Strength of Dissimilar Friction Stir Spot Welded Al/Steel Joints	83
E. Fereiduni - M. Movahedi - A. H. Kokabi	
Finite Element Simulation of Temperature Distribution and Residual Stresses in New Thermal Barrier Coating $La_2Zr_2O_9/8YSZ$	99
N. Nayebpashaei - H. Vafaeenezhad - S. H. Seyedin M. Aboutalebi - H. Sarpoolaky- S. M. Hadavi	
Study of Microstructure and Mechanical Properties of Transient Liquid Phase Bonded of Al / Al_2O_3	113
M. Yarahmadi - M. Shamanian - H. R. Salimijazi	
A Comparative Study of the Effect of Adding Iron and Zirconium Oxide Nanoparticles on Microstructure and Properties of MgO-CaO Refractories	123
S. Ghasemi-Kahrizsangi - A. Nemati H. Gheisari Dehsheikh	

Vol. 28, No. 2
Spring & Summer 2017