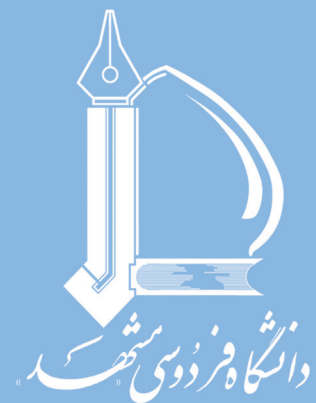




نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

(نشریه دانشکده مهندسی)

(علمی - پژوهشی)

شماره پیاپی: ۱۸

سال ۲۹، شماره ۲

بهار و تابستان، ۱۳۹۷

- ۱ اثر زمان عملیات زیر صفر عمیق روی ریزساختار و خواص کششی فولاد...
سید ابراهیم وحدت - سعید ناطق - شمس الدین میردامادی تهرانی
- ۱۹ بررسی تأثیر استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت بر رفتار سایشی ...
وحید کرمی دستنایی - سید صادق قاسمی بناد کوکی
مسعود مصالایی پور یزدی - علیرضا مشرفی
- ۲۹ تأثیر عملیات حرارتی روی رفتار الکتروشیمیایی سطح آلیاژ برنز ...
عباس عباسیان - علی داودی - بهمن کروجی
- ۴۱ ارزیابی استحکام و سختی کامپوزیت آلومینیم گرافیت تولید شده ...
حسین پاکدل نوقابی - سید عبدالکریم سجادی - ابوالفضل باباخانی
- ۵۵ تأثیر نیتروژن بر ریز ساختار و خواص مکانیکی و خوردگی فولادهای ...
سید محسن صالحی - شهرام خیراندیش - سید مهدی عباسی
- ۶۵ تأثیر واکنشگر فتون در اصلاح سطح آلیاژ حافظه دار نایتینول برای ..
رامین اصغری - جعفر خلیل علافی
- ۸۰ ارزیابی ریز ساختار، ترکیب فازی و خواص پوشش زیر کونیا اعمال شده ...
مریم جعفری - مهدی کلاتر
- ۹۱ بررسی خوردگی حفره ای فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ۴۰۳ در محیط ...
سهراب پهلوان - کیوان صفار - ایمان تاجی - محمد هادی مؤید - سحر ملازاده بیدختی
- ۱۰۴ تأثیر پارامترهای آبکاری بر ترکیب شیمیایی، راندمان جریان کاتدی ...
مهشید تفرشی - سعیدرضا اله کرم - حسن فرهنگی
- ۱۱۶ بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر فرآیند تولید داربست مهندسی بافت ...
صدیقه واعظی فر - الهام حلوانی انارکی
- ۱۲۷ بررسی تأثیر الیاف کربن بر خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB_2-SiC ...
زهره بلک - مهدی عزیزی - حسین کفاشان
- ۱۳۷ رفتار میکروتربیولوژی پوشش های الکتروفور تیک نانو کامپوزیتی ...
حمیدرضا فرنوش
- ۱۵۱ شبیه سازی اکستروژن لوله فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ و ...
محمدرضا بهمنی - خسرو فرمنش - غلامحسین برهانی
- ۱۶۷ ساختار، ریز ساختار، خواص مغناطیسی، الکترومغناطیسی و دی الکتریک ...
زهره ملک نژاد - خلیل الله قیصری - عباس هنربخش رنوف
- ۱۸۳ بررسی بافت و رفتار سیلان گرم یک فولاد میکروآلیاژی در اثر نرم شدن ...
مصطفی منصوری نژاد - بهمن میرزاخانی



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

علمی-پژوهشی

ISSN: 2008-7462

سردبیر: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: ۱۴۸۴۲۳

هیئت تحریریه:

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

ویراستار متن: دکتر عطاءاله کامیابی گل

مسئول دفتر نشریه: تکتیم هوشمند

ویرایش و صفحه آرایی: عفت گمرکی طهران

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

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

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

چاپ: چاپخانه دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مطالب

۱	سید ابراهیم وحدت - سعید ناطق شمس الدین میردامادی تهرانی	اثر زمان عملیات زیر صفر عمیق روی ریزساختار و خواص کشی فولاد ابزار ۱/۲۵۴۲
۱۹	وحید کرمی دستنایی - سید صادق قاسمی بنادکوکي - مسعود مصلايي پور يزدی علیرضا مشرفی	بررسی تأثیر استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت بر رفتار سایشی چدن‌های سفید
۲۹	عباس عباسیان - علی داودی - بهمن کروجی	تأثیر عملیات حرارتی روی رفتار الکتروشیمیایی سطح آلیاژ برنز آلومینیوم-نیکل (C95500)
۴۱	حسین پاکدل نوقایی - سید عبدالکریم سجادی ابوالفضل باباخانی	ارزیابی استحکام و سختی کامپوزیت آلومینیم گرافیت تولید شده به دو روش SPS و CPS با اختلاط به روش همگن سازی در مایع
۵۵	سید محسن صالحی - شهرام خیراندیش سید مهدی عباسی	تأثیر نیتروژن بر ریزساختار و خواص مکانیکی و خوردگی فولادهای زنگ زن آستنیتی بدون نیکل
۶۵	رامین اصغری - جعفر خلیل علافی	تأثیر واکنشگر فنتون در اصلاح سطح آلیاژ حافظه‌دار نایتینول برای کاربردهای پزشکی
۷۹	مریم جعفری - مهدی کلاتر	ارزیابی ریزساختار، ترکیب فازی و خواص پوشش زیر کونیا اعمال شده بر روی سطح فولاد کربنی API5L به عنوان تابعی از شرایط مختلف پخت
۹۱	سهراب پهلوان - کیوان صفار - ایمان تاجی محمد هادی مؤید - سحر ملازاده بیدختی	بررسی خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ زن مارتنزیتی ۴۰۳ در محیط حاوی یون‌های برماید و یداید
۱۰۳	مهشید تفرشی - سعیدرضا اله‌کرم حسن فرهنگی	تأثیر پارامترهای آبکاری بر ترکیب شیمیایی، راندمان جریان کاتدی، سختی و مورفولوژی پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni
۱۱۵	صدیقه واعظی فر - الهام حلوانی انارکی	بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر فرآیند تولید داربست مهندسی بافت نانوبیو کامپوزیتی پلی لاکتیک گلیکولیک اسید/ کیتوزان
۱۲۷	زهره بلک - مهدی عزیزیه - حسین کفاشان	بررسی تأثیر الیاف کربن بر خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB ₂ - SiC

فهرست مطالب

۱۳۷	حمیدرضا فرنوش	رفتار میکروتربیولوژی پوشش‌های الکتروفورتیک نانو کامپوزیتی HA-TiO ₂
۱۵۱	محمد رضا بهمنی - خسرو فرمنش غلامحسین برهانی	شبیه‌سازی اکستروژن لوله فولاد زنگ‌زن آستنیتی AISI 304 و مقایسه نتایج با روابط کران بالا
۱۶۷	زهره ملک نژاد - خلیل الله قیصری عباس هنربخش رئوف	ساختار، ریز ساختار، خواص مغناطیسی، الکترومغناطیسی و دی الکتریک فریت نانو ساختار مگنز- روی تولید شده به روش ساخت احتراقی گلیسین-نیترات
۱۸۳	مصطفی منصوری نژاد - بهمن میرزاخانی	بررسی بافت و رفتار سیلان گرم یک فولاد میکروآلیاژی در اثر نرم شدن استاتیکی در طی تغییر شکل گرم

اثر زمان عملیات زیر صفر عمیق روی ریزساختار و خواص کششی فولاد ابزار ۱/۲۵۴۲ *

سید ابراهیم وحدت^(۱) سعید ناطق^(۲) شمس الدین میردامادی تهرانی^(۳)

چکیده

برای افزایش کارآیی فولاد ابزار، دو گروه از خواص شامل سختی بالا و چقرمگی بالا اهمیت دارد. سختی با چقرمگی در تقابل است. با استفاده از عملیات زیرصفر عمیق می توان برای افزایش همزمان سختی، استحکام و چقرمگی اقدام نمود. به همین منظور از ۱۲ دسته نمونه فولاد ابزار 1.2542، ۹ دسته به مدت ۲۴، ۳۶ و ۴۸ ساعت در دمای ۱۹۶- درجه سانتیگراد قرار گرفته و سپس به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد برگشت شده اند. ۳ دسته دیگر به عنوان نمونه استاندارد (شاهد) در نظر گرفته شده اند. در نهایت برای ۱۲ دسته نمونه، عملیات زیرصفر عمیق مجدداً تکرار شد. نتیجه آنکه برای نمونه ای که ۳۶ ساعت در دمای ۱۹۶- درجه سانتیگراد و ۱ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد برگشت شده بود (نمونه ۳۶۱) به طور همزمان سختی ۸/۵ درصد، استحکام کششی ۲۶/۴ درصد، استحکام تسلیم ۲۳/۴ درصد و چقرمگی کششی ۱۳/۸ درصد نسبت به نمونه استاندارد افزایش یافت.

واژه های کلیدی استحکام؛ چقرمگی کششی؛ سختی؛ میکروسکوپ الکترونی روبشی؛ میکروسکوپ الکترونی عبوری

Effect of Duration of Deep Cryogenic Treatment on Microstructure and T ensile properties of 1.2542 tool steel

S. E. Vahdat

S. Nategh

SH. Mirdamadi Tehrani

Abstract

Two groups of tool steel properties, namely high hardness and high toughness, are important for the performance of tool steels. Any increase in hardness occurs at the expense of reduced toughness. Deep cryogenic treatment may be used for increasing toughness, strength and hardness simultaneously. 12 sets of 1.2542 tool steel specimens that 9 of which have been deep cryogenically treated for 24, 36, and 48h at -196 °C and have been tempered for 1, 2, and 3h at 200 °C and then double deep cryogenic treatment has been done. 3 sets were selected as standard specimens (control specimens). The best results, simultaneous improvement of 13.8% in toughness, 8.5% in hardness, 26.4% in tensile strength and 23.4% in yield strength were obtained for the specimen treated at -196 °C for 36 hours and then tempered at 200 °C for 1 hour (specimen 361).

Key Words Hardness; Scanning Electron Microscopy; Strength; Toughness; Transmission Electron Microscopy

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۸/۲۴ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۶/۲۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران.

(۲) استاد، دانشکده مهندسی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

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

مقدمه

خواص مطلوب برای افزایش کارایی فولادهای ابزار شامل سختی، استحکام و مقاومت سایشی بالا و مقاومت ضربه ای بالا بطور همزمان می باشد. توانایی یک فلز برای برآوردن نیازهای فوق با خواص فیزیکی و مکانیکی آن تعیین می شود. خواص فیزیکی و مکانیکی فلز، وابستگی زیادی به ریزساختار آن دارد.

اغلب فولادهای ابزار نسبتا دارای کربن زیاد می باشند. لذا عملیات حرارتی سختکاری و برگشت آنها منجر به تشکیل آستنیت باقیمانده در ریزساختار آن می شود. طی کار کرد قطعه بر اثر تنشهای مکانیکی وارده، آستنیت باقیمانده به مارتنزیت، استحاله می یابد. استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت تقریبا با ۴ درصد افزایش حجم همراه می باشد. بر اثر این انبساط (به مقدار ناچیزی) ابعاد تغییر می کند. علاوه بر آن، انبساط در زمینه سبب اعوجاج و عیوب شده که نهایتا منجر به تشکیل ترک و نهایتا کاهش عمر مفید فولاد ابزار می گردد.

برای حل این مشکل، روشی به نام عملیات زیر صفر ابداع شد. مکانیزم اول در این عملیات، آستنیت باقیمانده به مارتنزیت تبدیل می شود و در اثر این تبدیل یعنی انبساط ناشی از استحاله، چگالی تعداد نابجایی بالا می رود. در عملیات حرارتی برگشت، اتمهای کربن به سمت نزدیکترین نابجایی جذب می شوند و در نتیجه غلظت بالایی از کربن در اطراف نابجایی ایجاد می شود. به این ترتیب مکانهای مناسبی برای تشکیل کاربید ثانویه (Secondary Carbide) در دماهای پایین برگشت، حاصل می شود. نتیجه این عمل، کاهش مقدار آستنیت باقیمانده و افزایش تعداد ذرات کاربید ثانویه است که مقاومت سایشی و سختی کل را بهبود می دهد [1-3].

مکانیزم دوم در این عملیات، بر اثر اختلاف در ضریب انبساط حرارتی فازها، نابجایی جدید بوجود می آید و این نابجایی جدید مکانهای مناسبی برای تشکیل کاربید ثانویه است. بطور مثال کاربیدهای اولیه (Primary Carbide) بعنوان فازی با اختلاف ضریب انبساط حرارتی

با زمینه در نظر گرفته می شود.

مکانیزم دوم در این عملیات، بر اثر اختلاف در ضریب انبساط حرارتی فازها، نابجایی جدید بوجود می آید و این نابجایی جدید مکانهای مناسبی برای تشکیل کاربید ثانویه است. بطور مثال کاربیدهای اولیه (Primary Carbide) بعنوان فازی با اختلاف ضریب انبساط حرارتی با زمینه در نظر گرفته می شود.

برای فولاد ابزار سردکار DIN 1.2379 (Cr8Mo2SiV) حاوی ۰/۹۸ درصد کربن، ۸/۶ دهم درصد کرم، ۲ درصد مولیبدن، ۰/۹۸ درصد سیلیسیم، و ۰/۵ درصد وانادیم و فولاد ابزار سردکار DIN 1.2363 (Cr12MoV) حاوی ۱ درصد کربن، ۱۲ درصد کرم و مقدار کمی مولیبدن و وانادیم، سختی نسبت به نمونه استانداردش، بین ۱ تا ۴ درصد زیاد شد اما چقرمگی به یک سوم افت کرد [3]. برای فولاد DIN 1.6587 (815M17) حاوی ۰/۱۷ درصد کربن، ۱/۹ درصد کرم، ۱/۰۵ درصد نیکل، ۰/۹۲ درصد منگنز و ۰/۱۱ درصد مولیبدن، استحکام نسبت به نمونه استانداردش، ۹/۳۴ درصد افت داشت و ازدیاد طول نزدیک به صفر شد [4]. برای فولاد DIN 1.6587 (18NiCrMo5) حاوی ۰/۱۸ درصد کربن، ۱/۲۵ درصد نیکل، ۰/۸ درصد کرم و ۰/۲ درصد مولیبدن، استحکام نسبت به نمونه استانداردش، تقریبا تغییری نداشت، ازدیاد طول کمتر از ۱ درصد (ناچیز) گزارش شد و سختی کل ۲/۴ RC زیاد شد [5]. برخلاف سه محقق اخیر [3-5] برای فولاد ابزار سرد کار DIN 1.2990 (Cr8) حاوی ۱ درصد کربن، ۸/۱ درصد کرم، ۲/۱ درصد مولیبدن، ۲/۱ درصد وانادیم، ۱ درصد تنگستن و ۰/۹ درصد سیلیسیم، در عملیات زیر صفر عمیق با کاهش دمای آستنیت، چقرمگی نسبت به عملیات مرسوم، افزایش یافت [6]. همچنین برای فولاد ابزار گرم کار DIN 1.2344 (AISI H13) حاوی ۰/۳۶ درصد کربن، ۴/۸۲ درصد کرم، ۱/۱۹ درصد مولیبدن، ۰/۹۶ درصد سیلیسیم و ۰/۸۶ درصد وانادیم، با ۸ ساعت عملیات زیر صفر عمیق و ۲ ساعت برگشت در دمای ۵۶۰ درجه سانتیگراد، چقرمگی نسبت

افزایش زمان عملیات زیرصفر عمیق مقدار کاربید اولیه ثابت باقی می ماند در صورتیکه مقدار کاربیدهای ثانویه رو به افزایش است [1]. با توجه به اینکه با انجام عملیات زیرصفر عمیق روی فولادهای ابزار گاه خواص مکانیکی و عمدتاً خواص سایشی بهبود می یابد بنابراین کاربیدهای اولیه نسبت به کاربیدهای ثانویه، نقش کمتری در افزایش خواص مکانیکی دارند. لذا در این تحقیق، مطالعه روی کاربیدهای ثانویه مدنظر است. به این ترتیب، مکانیزم تشکیل و رشد کاربیدهای ثانویه، نحوه تشکیل، مکان تشکیل و سرعت رشد آنها را معین می کند و کنترل و پیش بینی اندازه، مقدار و توزیع کاربیدهای ثانویه میسر شده و در نهایت ساختار و در نتیجه خواص مطلوب حاصل می شود.

تاکنون تمرکز زیادی روی فولادهای ابزار پرکربن و پرآلیاژ صورت گرفته است [1-10] در حالیکه مقدار عناصر آلیاژی در فولاد ابزار مورد تحقیق کم بوده و مقدار کربن در حد متوسط است. بنابراین ریزساختار از نظر کیفی و کمی تفاوت دارد. حضور عناصر کاربیدزای قوی مانند تنگستن و کروم سبب ایجاد انواع کاربید در ابعاد مختلف می شود. اندازه، شکل، چگالی تعداد ذرات و ترکیب شیمیایی این کاربیدها موضوع دیگر تحقیق است. اگرچه در کتاب کلید فولاد [11] برای فولاد ابزار مورد تحقیق، کوئنچ روغن و سپس برگشت در ۴۵۰ درجه سانتیگراد (نمونه استاندارد) را توصیه نموده است اما برای ایجاد نابجایی بیشتر (مکانهای بیشتر برای سهولت تشکیل کاربید ثانویه) و در نهایت برای دستیابی به خواص مطلوب تر با کوئنچ در آب و سپس عملیات زیرصفر عمیق و برگشت مقایسه می شود.

محققین زیادی تاثیر عملیات زیرصفر عمیق را روی خواص مکانیکی شامل سختی، استحکام کششی، چقرمگی و استحکام خستگی فولادهای ابزار مطالعه نموده اند اما همه آنها بجز دو محقق [12 و 1]، مطالعات ریزساختاری انجام نداده اند. در این تحقیق، این خلا

به عملیات مرسوم، ۲۰ درصد افزایش یافت [7]. برای فولاد مارایجینگ گروه ۲۸۰۰ مگاپاسکال حاوی ۰/۰۳۷ درصد کربن، ۱۷/۸۸ درصد نیکل، ۱۴/۷۵ درصد کبالت، ۶/۶۹ درصد مولیبدن و ۱/۱ درصد تیتانیوم، با عملیات سرد در دمای ۷۳- درجه سانتیگراد و برگشت در دمای ۴۷۰ تا ۵۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت، چقرمگی و استحکام بطور همزمان افزایش یافت [8].

مشاهده شد که به هنگام تغییر شکل، در زمینه نرم فولاد، ذرات بین فلزی بیرون کشیده می شوند [9]. علاوه بر آن، مشاهده شد که به هنگام سایش، در زمینه نرم فولاد (DIN 1.2379 (AISI D2 حاوی ۱/۵۴ درصد کربن، ۱۱/۸۸ درصد کرم، ۰/۷۶ درصد مولیبدن و ۰/۷۵ درصد وانادیم، ذرات کاربید ثانویه بیرون کشیده می شود حال آنکه ذرات کاربید اولیه خرد می شوند [10]. بنابراین ذرات کاربید ثانویه در زمینه نرم فولاد، رفتار کامپوزیتی دارند.

با توجه به مطالب اخیر [3-10]، دلیل این اختلافات چیست؟ احتمالاً محققینی که کاهش چقرمگی را گزارش کردند [3-5] از شرایط عملیاتی مناسب برای ایجاد ریزساختار مناسب استفاده نکردند چون دسته نمونه های آنها برای انجام شرایط عملیاتی، کافی نبوده است در حالیکه محققینی که افزایش چقرمگی را گزارش کردند [6-8] اگرچه دسته نمونه های آنها کافی نبود اما بطور تصادفی (یا شاید آگاهانه چون در مقالات آنها دلیل انتخاب شرایط عملیاتی ذکر نشده بود) از شرایط عملیاتی مناسب برای این منظور استفاده کردند. لذا با این عملیات می توان چقرمگی، سختی و مقاومت به سایش را بطور همزمان افزایش داد. به این ترتیب یک هدف از این تحقیق، مطالعه شرایط عملیاتی و مکانیزم آن برای ایجاد ساختار مناسب برای فولاد ابزار کم آلیاژ-کربن متوسط مورد تحقیق است.

در عملیات زیرصفر عمیق فولادهای ابزار، ریز ساختار عمدتاً شامل کاربیدهای اولیه و ثانویه در زمینه مارتزیت برگشت شده است. برای فولاد ابزار DIN 1.2379 با

تحقیقاتی پر می‌شود.

مواد و روش تحقیق

مواد فولاد ابزار 1.2542 (معادل AISI S1) عمدتاً برای ساخت تیغه برش ورق‌های ضخیم و همچنین بعنوان پانچ قالب برش کاربرد دارد. محدوده دمای کاری آن، با دمای کاری فولادهای ابزار گرم کار و سردکار هم پوشانی دارد بنابراین جزو هر دو دسته محسوب می‌شود که اهمیت کاربردی این فولاد ابزار را دو چندان می‌کند. در حال حاضر فولاد ابزار 1.2542 در کشور تولید می‌شود. به همین دلایل از نظر کاربردی، تعیین شرایط بهینه برای بهبود خواص مکانیکی فولاد ابزار 1.2542 در شرایط اعمال نیروی ضربه اهمیت پیدا می‌کند. ترکیب شیمیایی، در جدول (۱) فهرست شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد ابزار 1.2542

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

روش تحقیق. سه گروه تحقیقاتی مجزا [2، 13، 14]، مجموعاً هشت متغیر برای عملیات زیرصفر عمیق معرفی کردند که شامل زمانهای آستنیته و زیرصفر عمیق و

برگشت؛ دماهای آستنیته و زیرصفر و برگشت؛ سرعتهای گرم و سرد کردن می‌باشد. در این تحقیق شش متغیر ثابت نگه داشته می‌شود و فقط دو متغیر به نامهای زمان زیرصفر عمیق و زمان برگشت، متغیر تحقیق در نظر گرفته می‌شود. برای مطالعه ریزساختاری و خواص سختی، استحکام کششی و چقرمگی، ۱۲ دسته نمونه که هر دسته شامل ۳ نمونه است استفاده شد تا برای نتیجه‌گیری مطلوب، داده‌های کافی فراهم باشد.

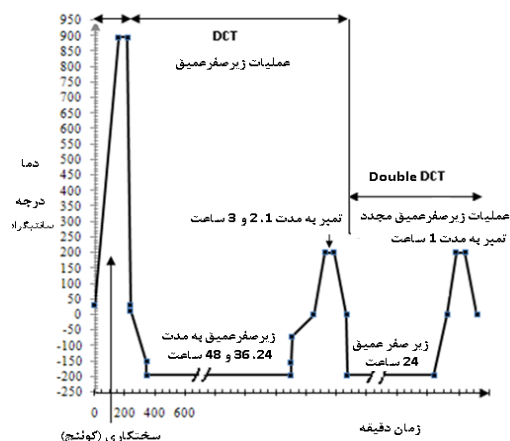
عملیات زیرصفر عمیق و همچنین برگشت آن با کمک دستگاه کرایوجنیک قابل برنامه‌ریزی انجام شد. این دستگاه در دانشکده مکانیک سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران طراحی و ساخته شده است [15]. فاصله زمانی بین عملیات کوئنچ (سختکاری) و عملیات زیرصفر عمیق، ۱۷ دقیقه بود که با زمان سایر محققان [1] تطابق خوبی دارد. با توجه به قابلیت این دستگاه، برگشت در خود دستگاه انجام می‌شود لذا فاصله زمانی بین گرم شدن نمونه‌ها از دمای زیرصفر و سپس دمای محیط تا دمای برگشت (۲۰۰ درجه سانتیگراد)، ۲ دقیقه بود. کدگذاری نمونه‌ها در جدول ۲ و جدول ۳ شرح داده شده است. فرایند انجام کار برای بررسی ریزساختاری، سختی، خواص کششی و چقرمگی در شکل (۱) آورده شده است.

جدول ۲ معرفی کد نمونه‌ها با مراحل زیر صفر عمیق

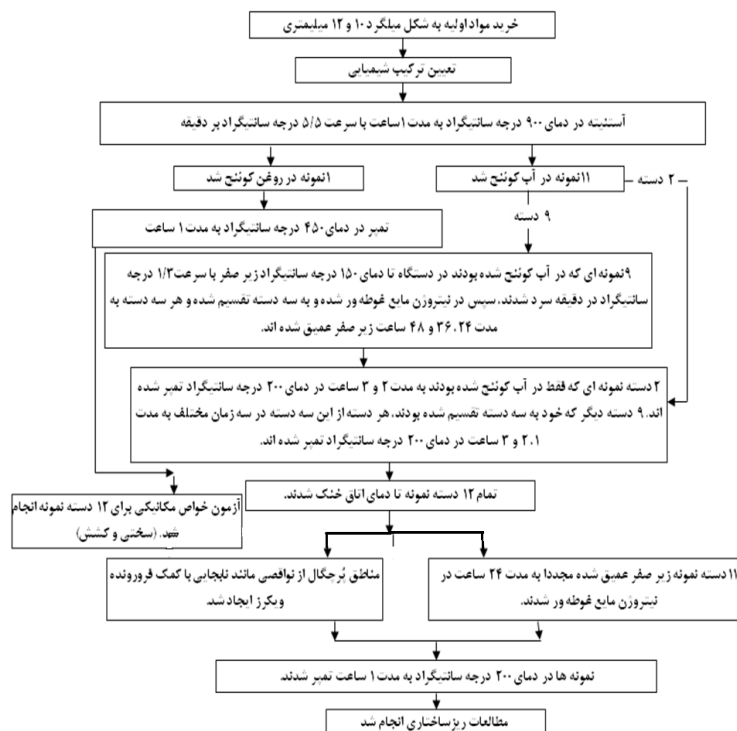
کد نمونه	خنک‌کاری	دمای زیر صفر	زمان نگهداری ساعت	دمای تپر	زمان برگشت ساعت	خنک‌کاری نهایی	
002	-----	-----	-----	۲۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت ۳ درجه در دقیقه	۲	خنک کاری تا دمای اتاق سپس عملیات زیر صفر مجدد مطابق جدول ۳	
003	-----	-----	-----		۳		
241	۱۵۰- درجه سانتیگراد با سرعت ۱/۳ درجه در دقیقه	۱۹۶- درجه سانتیگراد	۲		۱		
242					۲		
243					۳		
361					۱		
362			۳۶		۲		
363					۳		
481					۱		
482			۴۸		۲		
483					۳		
531			۵۳		۱		

جدول ۳ معرفی کد نمونه‌ها در عملیات زیر صفر مجدد

خنک کاری نهایی	زمان برگشت	دمای برگشت	زمان خنک کاری	دمای خنک کاری	خنک کاری	کد نمونه
تا دمای اتاق	۱ ساعت	۲۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت ۵ درجه بر دقیقه	۲۴ ساعت	درجه سانتیگراد -۱۹۶	غوطه‌وری مستقیم در نیتروژن مایع	002-241, 003-241, 241-241, 242-241, 243-241, 361-241, 362-241, 363-241, 481-241, 482-241, 483-241



الف) سیکل عملیات زیر صفر عمیق



ب) فلوچارت برای مطالعه خواص مکانیکی و ریز ساختار

شکل ۱ روش مطالعه ریز ساختار، سختی، خواص کششی و چقرمگی

فازی، حداقل از ۵ تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۱۰۴ از یک منطقه، استفاده و میانگین داده‌ها در جدول (۵ و ۶) گزارش شده است.

میکرو سکوپ الکترونی عبوری روبشی، روشی مطمئن تر و با کیفیت تر از روش میکرو سکوپ الکترونی روبشی است. نمونه‌های میکرو سکوپ الکترونی عبوری روبشی بصورت دیسکهای ۳ میلیمتری با وایرکات تهیه و تا ضخامت ۱۰۰ نانومتر پولیش دستی شد. سپس با دستگاه سنگ زنی بصورت هلالی در آمد و در آخر، با بمباران یونی به همراه خنک کننده با دستگاه Gatan PIPS، سوراخ شد.

نتایج و بحث

سختی، استحکام کششی و چقرمگی کششی نتایج آزمون کشش، سختی و ریزساختاری به ترتیب در جدول (۴، ۵ و ۶) فهرست شده است.

نمونه‌های تست کشش مطابق استاندارد BS EN 10002-1 به شکل دمبل با قطر (d) ۵ میلیمتر، طول مبنا اولیه (L) ۵۰ میلیمتر و طول کل (Lt) ۱۵ سانتیمتر تهیه [۱۶] و که در جدول ۴ ثبت شده است. آزمون کشش با نرخ کرنش ۰/۰۰۱۶۶ بر ثانیه انجام شد. تراشکاری نمونه‌ها با استفاده از دستگاه تراش CNC قبل از انجام عملیات زیرصفر عمیق انجام شد.

برای مطالعات ریزساختاری، نمونه‌ها استوانه‌ای شکل به قطر ۱۲ میلیمتر و طول ۱۵ میلیمتر بود. برای بخشی از مطالعه ریزساختاری از دستگاه تفرق اشعه ایکس Philips با هدف مس در ولتاژ ۴۰ کیلو ولت ($\lambda\text{Cu}, K\alpha$) استفاده شد. برای تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از دستگاه TESCAN MIRA II همراه با آنالیزگر طیف تفکیک انرژی استفاده شد. علاوه بر آن، از نرم افزار متالوگرافی OLYSIA m3 که برای 2048×1536 پیکسل کالیبره شده بود برای آنالیز فازی تصاویر استفاده شد. برای هر محاسبه

جدول ۴ نتایج آزمون کشش و محاسبه چقرمگی کششی

کد نمونه	استحکام تسلیم (MPa)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول بعد از شکست (%)	سختی (RC)	چقرمگی کششی $(\text{MJ/m}^3) \pm 0.65$
استاندارد	1525 $\pm$ 50	1670 $\pm$ 65	8.2 $\pm$ 1.5	50 $\pm$ 1.0	91.3
002	2006 $\pm$ 50	2229 $\pm$ 65	5.5 $\pm$ 1.5	56.5 $\pm$ 0.6	81.7
003	1938 $\pm$ 50	2181 $\pm$ 65	6.5 $\pm$ 1.5	57.2 $\pm$ 0.7	94.5
241	2007 $\pm$ 15	2279 $\pm$ 21	4.75 $\pm$ 0.75	56 $\pm$ 0.3	72.2
242	2019 $\pm$ 23	2265 $\pm$ 31	2 $\pm$ 1.0	56 $\pm$ 0.5	30.2
243	1869 $\pm$ 49	2137 $\pm$ 53	6 $\pm$ 1.5	57.9 $\pm$ 0.5	85.5
361	1990 $\pm$ 50	2268 $\pm$ 65	7 $\pm$ 1.5	54.6 $\pm$ 0.5	105.9
362	1945 $\pm$ 50	2201 $\pm$ 65	5 $\pm$ 1.5	56 $\pm$ 0.5	73.4
363	2003 $\pm$ 50	2245 $\pm$ 65	5 $\pm$ 1.5	54.5 $\pm$ 0.5	74.8
481	1972 $\pm$ 44	2244 $\pm$ 64	6.2 $\pm$ 0.3	56.3 $\pm$ 0.6	92.8
482	1943 $\pm$ 50	2206 $\pm$ 65	7.5 $\pm$ 1.5	56 $\pm$ 0.4	110.3
483	1996 $\pm$ 18	2249 $\pm$ 28	6.2 $\pm$ 0.8	55 $\pm$ 0.5	93.0

جدول ۵ مقدار، اندازه و چگالی تعداد ذرات کاربید اولیه و ثانویه

کد نمونه	مقدار کاربید اولیه $\pm 50\% (V\%)$	مقدار کاربید ثانویه $\pm 10\% (V\%)$	اندازه کاربید اولیه (min to max) (μm)	اندازه کاربید ثانویه (min to max) (μm)	چگالی تعداد ذرات کاربید اولیه (mm^{-2}) $\pm 5\%$	چگالی تعداد ذرات کاربید ثانویه (mm^{-2}) $\pm 2\%$
استاندارد	0.10	1.90	0.6 (0.4to0.9)	0.17 (0.1to0.5)	20000	320000
002	0.42	1.80	0.61 (0.3to1.5)	0.35 (0.13to0.5)	64000	200000
003	0.40	1.88	0.65 (0.3to1.5)	0.4 (0.13to0.5)	63000	160000
241	0.42	2.18	0.52 (0.3to1)	0.22 (0.065to0.5)	62000	660000
242	0.47	2.42	0.55 (0.3to1)	0.24 (0.065to0.5)	65000	630000
243	0.37	3.73	0.70 (0.6to0.9)	0.25 (0.065to0.7)	60000	600000
361	0.57	4.69	0.65 (0.5to0.8)	0.30 (0.065to1)	64000	894000
362	0.60	6.92	0.71 (0.4to1.7)	0.32 (0.065to0.7)	63000	750000
363	0.34	8.91	0.72 (0.4to1.5)	0.33 (0.065to0.6)	62000	726000
481	0.35	10.04	0.72 (0.3to1.4)	0.44 (0.065to0.7)	65000	707000
482	0.25	12.66	0.71 (0.4to1.4)	0.45 (0.065to1)	62000	650000
483	0.24	12.87	0.73 (0.4to2)	0.46 (0.065to1)	65000	620000

جدول ۶ مقدار فاز کاربید ثالثیه

کد نمونه	مجموع مقدار کاربید ثانویه و ثالثیه $V\% \pm 5\%$	مقدار کاربید ثالثیه $V\% \pm 5\%$
002-241	2.8	1
003-241	2.8	0.92
241-241	3.1	0.92
242-241	3.2	0.78
243-241	4.4	0.67
361-241	5.3	0.61
362-241	7.4	0.48
363-241	9.3	0.39
481-241	10.3	0.26
482-241	12.9	0.24
483-241	13	0.13

عمیق یا برگشت، کاربید های ریز بسیار سخت در زمینه افزایش می یابد. از طرف دیگر، زمینه که از عناصر آلیاژی و کربن فقیر شده است به نسبت نرم تر می شود. تقابل تغییرات در این دو متغیر ریزساختاری، موجب ثابت ماندن استحکام کششی و تسلیم می شود. در حالیکه نمونه استاندارد، نسبت به نمونه های زیر صفر، ۳۲ تا ۳۶ درصد استحکام کششی کمتر و ۹ تا ۱۲ درصد سختی کمتری

نتایج آزمون کشش و چقرمگی کششی نمونه ها مطابق معادله ۱ [۱۷] محاسبه و در جدول (۴) فهرست شده است. UTS، استحکام کششی و e_f کرنش شکست است.

$$\text{Toughness or } U_T = 2/3 \times UTS \times e_f \quad (1)$$

در جدول ۴، برای تمام نمونه های زیر صفر عمیق، استحکام کششی و تسلیم تغییری نکرده و تقریباً ثابت بود. زیرا مطابق جدول (۵ و ۶)، با افزایش زمان زیر صفر

دارد. زیرا نمونه استاندارد در روغن کوئنچ شده در حالیکه نمونه‌های زیرصفر در آب کوئنچ شده‌اند.

در جدول ۴، سختی نمونه ۲۴۲ در مقایسه با نمونه استاندارد، ۱۲ درصد افزایش یافته است. زیرا نمونه ۲۴۲ در آب کوئنچ شده است در حالیکه نمونه استاندارد در روغن کوئنچ شد بنابراین سختی بیشتری دارد. همچنین نمونه ۲۴۲ نسبت به نمونه‌های ۰۰۲ و ۰۰۳ تقریباً سختی یکسانی دارند چون هر دو در آب کوئنچ شدند.

مشابه نمونه ۲۴۳ در این تحقیق، استحکام نمونه‌های DIN 1.6587 در مقایسه با نمونه استانداردش تغییری نکرد و ازدیاد طول نمونه‌های زیرصفر کمتر از ۱ درصد است و سختی این نمونه‌ها ۲/۴ درصد افزایش نشان می‌دهد [5]. آنها فقط دو دسته نمونه داشتند که به مدت ۱ و ۲ ساعت در دمای زیرصفر عمیق، ۱۹۶- درجه سانتیگراد، قرار داده شد و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد برگشت شد.

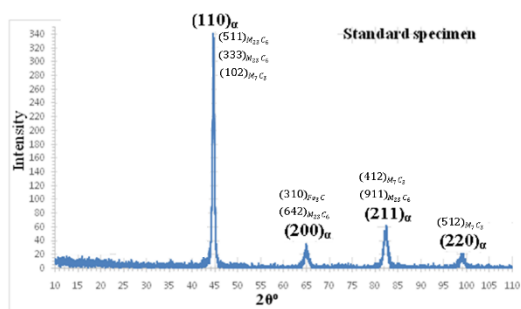
در جدول ۴، نمونه‌های کوئنچ شده در آب نسبت به نمونه استاندارد حدود ۱۰ درصد سختی بیشتری دارند. مطابق همان جدول، نمونه ۲۴۳ بیشترین سختی و نمونه ۳۶۳ کمترین سختی را بخود اختصاص داد.

بر اساس جدول ۴، مشخص می‌شود با کاهش زمان عملیات زیرصفر عمیق، مدت زمان برگشت نمونه‌ها برای دستیابی به سختی بیشتر، افزایش می‌یابد. بطور مثال برای دستیابی به سختی بیشتر نمونه‌هایی که ۱ ساعت برگشت می‌شوند ۴۸ ساعت برای عملیات زیرصفر عمیق لازم است در حالیکه برای دستیابی به سختی بیشتر نمونه‌هایی که ۲ ساعت برگشت می‌شوند تقریباً ۲۴ ساعت برای عملیات زیرصفر عمیق لازم است و بیشتر از آن فایده‌ای ندارد. یعنی برای دستیابی به سختی بیشتر با افزایش زمان برگشت، زمان زیرصفر عمیق کمتری لازم است. زیرا در دمای برگشت بدلیل پدیده نفوذ اتم‌های کربن در کسری از فاصله اتمی به سمت نابجایی، کاربیدهای ثانویه ریز بیشتری تشکیل می‌شود. شاید بنظر برسد در دمای برگشت پایین مثلاً ۲۰۰ درجه سانتیگراد، سرعت نفوذ

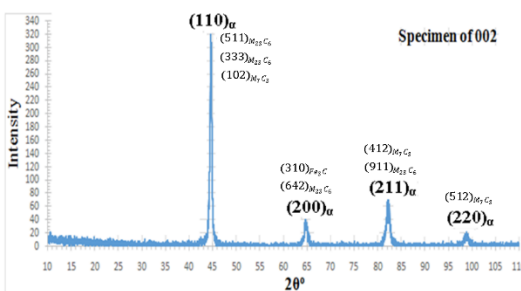
اتم‌های کربن قابل توجه نیست. لازم به ذکر است اگرچه سرعت نفوذ اتم‌های کربن در دمای برگشت ۲۰۰ درجه سانتیگراد، کم است اما فاصله نفوذ نیز بسیار کوتاه است و لذا مطابق جدول (۵ و ۶)، نانو ذرات کاربید ثانویه پدید می‌آید.

در جدول (۴)، برای دستیابی به سختی بیشتر با افزایش زمان زیرصفر عمیق، زمان لازم برای برگشت نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند. بطور مثال برای دستیابی به سختی بیشتر نمونه‌هایی که ۲۴ ساعت زیرصفر عمیق می‌شوند ۳ ساعت زمان برای عملیات برگشت لازم است در حالیکه برای دستیابی به سختی بیشتر نمونه‌هایی که ۳۶ ساعت زیرصفر عمیق می‌شوند ۲ ساعت زمان برای عملیات برگشت لازم است و برای دستیابی به سختی بیشتر نمونه‌هایی که ۴۸ ساعت زیرصفر عمیق می‌شوند ۱ ساعت زمان برای عملیات برگشت لازم است. زیرا با افزایش زمان زیرصفر عمیق تعداد اتم‌های کربنی که منجر به آرایش نابجایی شدند افزایش می‌یابد و لذا مدت زمان لازم برای برگشت کاهش می‌یابد. بنابراین برای دستیابی به سختی بیشتر به منظور افزایش سرعت تولید و یا کاهش زمان تولید هر محصول بهتر است زمان برگشت زیاد شود تا زمان لازم برای تولید کاهش یابد.

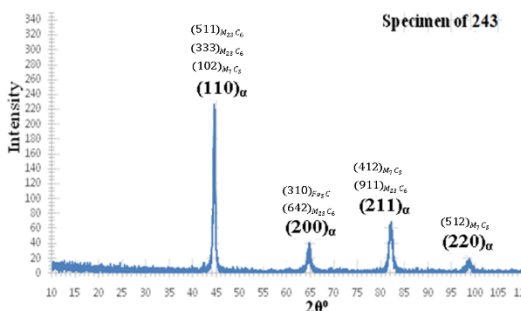
در مرجع [10] برای فولاد ابزار DIN 1.2379 چقرمگی شکست نمونه‌های زیرصفر عمیق نسبت به نمونه با عملیات متداول حدود ۷ درصد کاهش می‌یابد. در حالیکه در تحقیق حاضر، در جدول ۴ یا معادله ۱ برای نمونه‌های ۳۶۱ و ۴۸۲، ۱۲ تا ۳۵ درصد افزایش چقرمگی کششی مشاهده می‌شود. دلیل این تفاوت بر دو دلیل استوار است. اولاً فولاد ابزار DIN 1.2379 یک فولاد ابزار پر آلیاژ و پر کربن است. در حالیکه فولاد مورد تحقیق کم آلیاژ و متوسط کربن است. این تفاوت منجر به تفاوت زیادی در ریزساختار این دو آلیاژ یعنی مقدار و اندازه ذرات کاربید و آستنیت باقیمانده می‌شود. مقدار و اندازه ذرات کاربید ثانویه در نهایت روی سطح موثر آنها اثر می‌گذارد. ثانیاً آنها [10] چقرمگی شکست را مطالعه



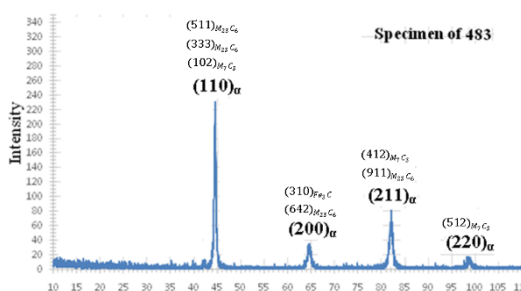
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

شکل ۲ تفرق اشعه مس کا آلفا برای نمونه‌های (الف) استاندارد

(ب) ۰۰۲ (پ) ۲۴۳ (ت) ۴۸۳

کردند درحالیکه در این تحقیق مدول چقرمگی (چقرمگی کششی) مطابق معادله ۱ مطالعه شده است.

یافته‌های سه محقق [6-8] در تطابق با یافته این تحقیق برای شرایط عملیاتی نمونه‌های ۳۶۱ و ۴۸۲ است. زیرا نمونه‌های ۳۶۱ و ۴۸۲ مطابق معادله ۱، نسبت به نمونه استاندارد و نمونه‌های ۰۰۲ و ۱۲، ۰۰۳ تا ۳۵ درصد چقرمگی کششی بیشتری دارند.

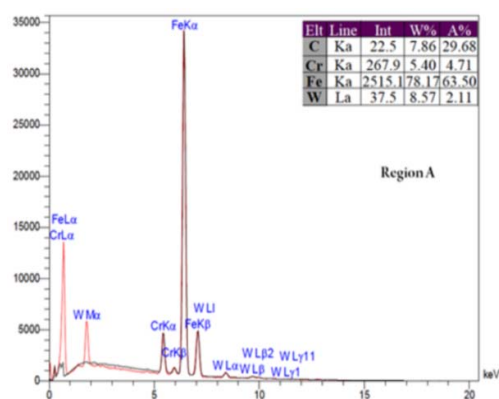
برای دستیابی به چقرمگی کششی بیشتر با افزایش زمان زیر صفر عمیق، زمان برگشت نیز افزایش یافت. به عبارت دیگر، با ۳۶ ساعت زیر صفر عمیق به ۱ ساعت برگشت نیاز بود تا چقرمگی کششی افزایش یابد و همچنین با ۴۸ ساعت زیر صفر عمیق به ۲ ساعت برگشت نیاز بود. زیرا تنش‌های باقیمانده بعد از عملیات زیر صفر عمیق نسبت به عملیات مرسوم، بیشتر کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر زمان زیر صفر عمیق بیشتر، نابجایی بیشتری تولید می‌کند و نابجایی بیشتر، مطابق جدول (۵ و ۶)، نیازمند زمان بیشتر برای تولید نانو ذرات کاربید ثانویه هستند.

ریزساختار. دمای شروع تشکیل مارتنزیت ۲۷۴/۶ درجه سانتیگراد و دمای پایان آن ۵۹/۶ درجه سانتیگراد است. زیرا با توجه به نوع و مقدار عناصر آلیاژی فولاد مورد تحقیق دمای شروع و پایان استحاله مارتنزیتی از معادله ۲ و ۳ (Payson and Savage) بدست می‌آید [18].

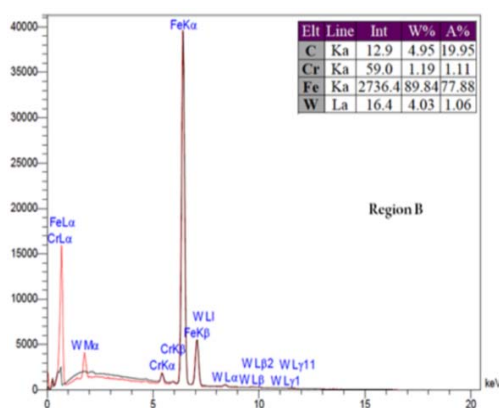
$$M_s(^{\circ}C) = 498.9 - (316.7 \times C\%) - (33.3 \times Mn\%) - (27.8 \times Cr\%) - (16.7 \times Ni\% - 11.1 \times (Si + Mo + W)) \quad (2)$$

$$M_f(^{\circ}C) = M_s(^{\circ}C) - 215 \quad (3)$$

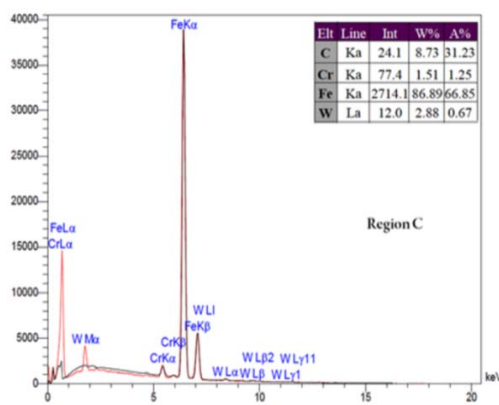
بنابراین در دمای ۱۹۶- درجه سانتیگراد بایستی آستنیت باقیمانده کاملاً به مارتنزیت تبدیل شود. در شکل (۲) با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس Philips با هدف مس در ولتاژ ۴۰ کیلو ولت ($\lambda_{Cu, K\alpha}$) از نمونه‌های استاندارد، ۰۰۲، ۲۴۳ و ۴۸۳ مشاهده شد که در هیچ یک از نمونه‌ها، آستنیت باقیمانده وجود ندارد.



ب) نمودار طیف تفکیک انرژی از منطقه A



پ) نمودار طیف تفکیک انرژی از منطقه B



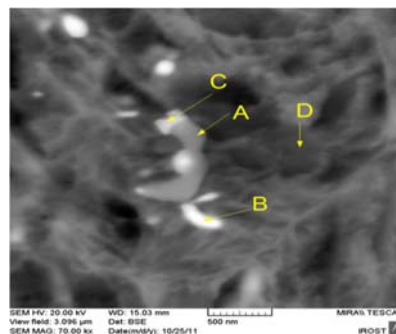
ت) نمودار طیف تفکیک انرژی از منطقه C

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فازهای مختلف

عدد اتمی هر ذره از مجموع حاصلضرب درصد اتمی عنصر تشکیل دهنده ذره (شکلهای ۳ ب و پ و ت) در عدد اتمی آن عنصر [19] بصورت یک به یک بدست می آید. به این ترتیب، در شکل (۳-الف)، ذرات

تشکیل کاربیدهایی با ترکیب شیمیایی M_7C_3 و $M_{23}C_6$ در طی عملیات زیرصفر عمیق توسط محققین زیادی گزارش شده است [6-10] اما هیچگاه بروش طیف سنجی تفکیک انرژی مورد مطالعه قرار نگرفتند. شکل (۳-الف) در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاربیدهای روشن و تیره با حروف انگلیسی A, B, C و زمینه با حرف انگلیسی D مشخص شده اند. شکل های (۳ ب و ۳ پ و ۳ ت) نمودار طیف تفکیک انرژی این کاربیدها به ترتیب مشخص می شود.

کاربیدهای اولیه نسبت به کاربیدهای ثانویه کربن بیشتری دارند زیرا وقتی کاربید اولیه تشکیل می شود زمینه غنی از کربن است. وقتی کاربید اولیه تشکیل شد مقداری از کربن زمینه را مصرف می کند لذا برای کاربید ثانویه، کربن کمتری باقی می ماند. بنابراین منطقه B که کربن کمتری دارد کاربید ثانویه با ترکیب شیمیایی $M_{23}C_6$ است زیرا مقدار کربن در این ترکیب از نظر تئوری برابر است با $20/69$ درصد اتمی ($6/(23+6) \times 100 = 20.69 \text{ A\%}$) که با نتیجه ارایه شده از طیف تفکیک انرژی این منطقه در شکل (۳-پ) یعنی $19/95$ درصد اتمی بسیار نزدیک است. از طرف دیگر مناطق A, C که کربن بیشتری دارد کاربید اولیه با ترکیب شیمیایی M_7C_3 است زیرا مقدار کربن در این ترکیب از نظر تئوری برابر است با 30 درصد اتمی ($3/(3+7) \times 100 = 30 \text{ A\%}$) که با نتیجه ارایه شده از طیف تفکیک انرژی این منطقه در شکل های (۳ ب و ۳ ت) یعنی $29/68$ و $31/23$ درصد اتمی نزدیک است.

الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی $70000\times$

($=0.00854 \div 0.003571$). لذا پراکندگی اتمهای تنگستن نسبت به کروم $2/52$ برابر و نسبت به سیلیسیم $4/18$ برابر است.

در جدول (۵)، میانگین مقدار کاربید اولیه برای نمونه های زیرصفر شده ثابت و برابر با $0.2 + 0.4$ درصد حجمی است (زیرا برای یک آلیاژ مشخص، فقط شرایط آستنیت کردن در تشکیل کاربید اولیه دخیل است که در این تحقیق شرایط آستنیت کردن ثابت در نظر گرفته شد) در حالیکه با افزایش زمان زیرصفر عمیق یا زمان برگشت، مقدار کاربید ثانویه از $1/9$ تا $12/87$ درصد حجمی دائما رو به افزایش است.

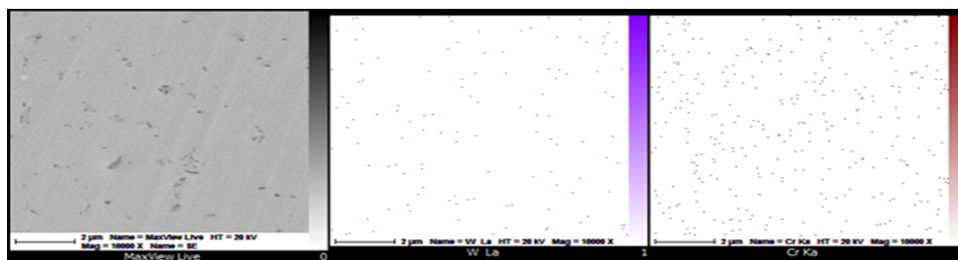
در جدول (۵)، افزایش مقدار کاربید ثانویه با تغییر زمان زیرصفر عمیق (میانگین 500 درصد) نسبت به تغییر زمان برگشت (میانگین 50 درصد)، سرعت بسیار بیشتری دارد. زیرا عامل اصلی تشکیل کاربید ثانویه، افزایش چگالی تعداد نابجایی است که بهنگام قرارگیری در دمای زیرصفر عمیق رخ می دهد [19-22، 3]. از طرف دیگر، مقدار کاربید ثانویه در نمونه های 0.2 و 0.3 تقریباً ثابت است زیرا بدون انجام عملیات زیرصفر عمیق شرایط برای تشکیل کاربید ثانویه مهیا نمی شود.

به منظور صحت گذاری فرضیه دوم مکانیزم رسوب گذاری کاربید ثانویه، نمونه هایی که پس از زیرصفر شدن، آستنیت باقیمانده در آنها حذف شد اما حاوی ذرات کاربید اولیه (M_7C_3) و ثانویه ($M_{23}C_6$) بودند در دمای 196°C - درجه سانتیگراد به مدت 24 ساعت مجدداً زیرصفر شده و سپس در دمای 200°C درجه سانتیگراد به مدت 1 ساعت برگشت شده اند.

غنی از عناصر با عدد اتمی بیشتر، روشن تر هستند زیرا ذرات روشن یعنی ناحیه B، دارای عدد اتمی تقریباً $(19.95 \times 6 + 1.11 \times 24 + 77.88 \times 26 + 1.06 \times 74) / 100 = 22.5$ بیشتر حاوی تنگستن و آهن و کمتر حاوی کروم و کربن است. ذرات غنی از عناصر با عدد اتمی کمتر، تیره تر هستند زیرا ذرات تیره تر یعنی نواحی A, C، به ترتیب دارای عدد اتمی تقریباً $(29.68 \times 6 + 4.71 \times 24 + 63.50 \times 26 + 2.11 \times 74) / 100 = 21$ و $(6 + 1.25 \times 24 + 66.85 \times 26 + 0.67 \times 74) / 100 = 20$ بیشتر حاوی کروم و کربن و کمتر حاوی آهن و تنگستن است.

در شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نقشه پراکندگی اتمهای کروم، تنگستن و سیلیسیم در یک ناحیه به نمایش گذاشته شده است که موید توزیع یکنواخت کاربیدها است.

تعداد مول یک عنصر از تقسیم مقدار عنصر (بر حسب گرم) بر جرم ملکولی عنصر [19] (بر حسب گرم بر مول) بدست می آید. لذا در 100 گرم از آلیاژ مورد تحقیق مطابق جدول (۱)، 0.00854 مول اتم تنگستن، 0.003571 مول اتم سیلیسیم و 0.02154 مول اتم کروم وجود دارد. در یک مساحت مشخص، تعداد اتمها با فاصله آنها از همدیگر رابطه عکس دارد. به عبارت دیگر، فاصله اتمهای تنگستن نسبت به کروم برابر است با نسبت تعداد اتمهای کروم به تعداد اتمهای تنگستن یعنی $2/52$ ($=0.00854 \div 0.02154$). همچنین، فاصله اتمهای تنگستن نسبت به سیلیسیم برابر است با نسبت تعداد اتمهای سیلیسیم به تعداد اتمهای تنگستن یعنی $4/18$



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نقشه پراکندگی اتمهای کروم و تنگستن در نمونه ۲۴۱

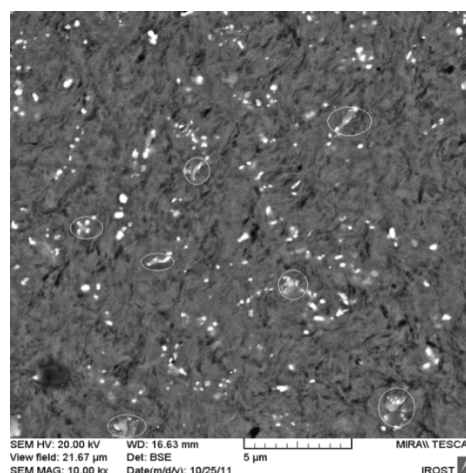
کاربیدهای ثالثیه با همان ترکیب کاربید ثانویه تشکیل شده و در جدول‌های (۵ و ۶)، مقدار آن از تفاضل مقدار کاربید ثانویه قبل و بعد از عملیات زیر صفر مجدد بدست می‌آید. با افزایش زمان زیر صفر، مقدار کاربید ثانویه بیشتر می‌شود. لذا زمینه از عناصر آلیاژی و کربن، فقیرتر می‌شود. بنابراین در عملیات زیر صفر مجدد، تشکیل کاربید ثالثیه مشهودتر می‌شود. این مطلب به وضوح در جدول ۵ و جدول ۶ به نمایش گذاشته شده است. یعنی قبل و بعد از عملیات زیر صفر مجدد با افزایش زمان زیر صفر، مقدار کاربید ثالثیه کاهش می‌یابد.

در جدول (۵)، چگالی تعداد ذرات کاربید اولیه و ثانویه ترسیم شده است. چگالی تعداد ذرات کاربید اولیه تقریباً ثابت و میانگین آن برابر با ۶۴۰۰۰ ذره در هر میلیمتر مربع است. این مطلب بویژه در مورد نمونه‌هایی که ۳۶ و ۴۸ ساعت زیر صفر عمیق شده‌اند صدق می‌کند.

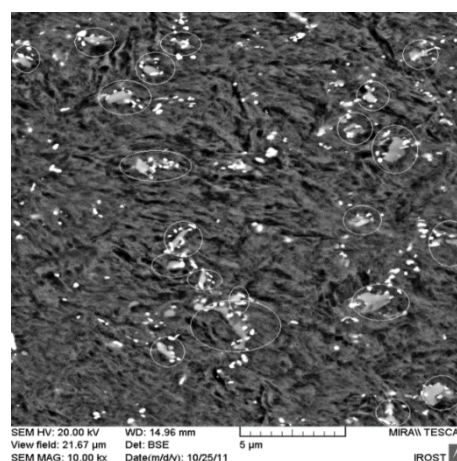
در جدول (۵)، چگالی تعداد ذرات کاربید ثانویه با ۳۶ ساعت زیر صفر عمیق به حداکثر می‌رسد. بعلاوه، با ۱ ساعت برگشت بیشترین چگالی تعداد ذرات کاربید ثانویه حاصل شد. توجه علمی این مطلب بر اساس دو مکانیزم ارایه شده، بصورت زیر است.

برای مکانیزم اول [20-22، 3]، وقتی زمان برگشت ثابت است با افزایش زمان زیر صفر عمیق، حجم مارتنزیت کاهش پیدا می‌کند و شبکه آن منقبض می‌شود بهمین دلیل کربن خارج شده و در کنار نزدیکترین نابجایی آرایش می‌یابد. با افزایش زمان زیر صفر عمیق، منطقه آرایش یافته گسترش می‌یابد با هم تلاقی می‌نماید و لذا ذرات کاربید ثانویه بزرگتر می‌شوند. برای مکانیزم دوم، با افزایش زمان زیر صفر عمیق، بدلیل اختلاف در انقباض فازها، چگالی تعداد نابجایی افزایش می‌یابد. با افزایش چگالی تعداد نابجایی، منطقه‌ای که در آن چگالی تعداد نابجایی زیاد شده است گسترش یافته و ذرات بزرگتر می‌شوند. تا زمانی که این مناطق در حال گسترش با هم برخورد نکنند مقدار ذرات کاربید ثانویه و چگالی

در شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با اشعه الکترون برگشتی نمونه‌ها نمایش داده شده است. در نمونه‌ها مقدار زیادی ذرات کاربید ثالثیه (Tertiary Carbide) با ترکیب $M_{23}C_6$ (ذرات سفید) در اطراف ذرات کاربید اولیه (ذرات کدر) و شاید کاربید ثانویه قبلی، تشکیل شد. با تلفیق این مطلب و با توجه به این نکته که مقدار ذرات کاربید $M_{23}C_6$ با عملیات زیر صفر مجدد، افزایش یافته است (جدول ۵ و جدول ۶) فرضیه دوم مکانیزم رسوبگذاری کاربید ثانویه صحه‌گذاری می‌شود.



الف) نمونه ۲۴۱-۲۴۱



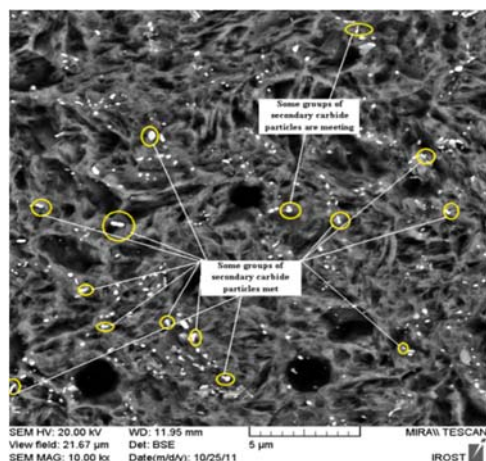
ب) نمونه ۲۴۱-۳۶۲

شکل ۵ نمایش کاربیدهای اولیه (خاکستری) و کاربیدهای ثانویه و ثالثیه (سفید رنگ) در اطراف آن

نسبتاً سرعت رشد کمتری دارند.



الف) نمونه ۵۳۱، سه ذره تلاقی کرده‌اند



ب) نمونه ۴۸۳، ذرات تلاقی می‌کنند

شکل ۶ نمایش تداخل مناطق گسترش یافته

با مقایسه مشخصات ذرات کاربید ثانویه در نمونه ۳۶۱ با نمونه‌های زیرصفر نشده (مانند ۰۰۲ یا ۰۰۳ یا استاندارد) در می‌یابیم که مقدار ذرات کاربید ثانویه در نمونه ۳۶۱ حداقل ۱۲۵ درصد و چگالی تعداد این ذرات حداقل ۳۵۰ درصد افزایش یافت با توجه به کاهش حداقل ۳۰ درصدی میانگین اندازه ذرات، با قاطعیت نتیجه گرفته می‌شود که عملیات زیرصفر عمیق، کاربیدهای ثانویه را هموژن‌تر نموده است.

در جدول (۵)، اندازه ذرات کاربید اولیه در تمام ۱۲ دسته نمونه تقریباً ثابت است. از طرف دیگر، در جدول ۵، چگالی تعداد ذرات کاربید اولیه در نمونه استاندارد،

تعداد آنها و اندازه آنها زیاد می‌شود (این حالت تا ۳۶ ساعت زیرصفر عمیق وجود دارد) اما پس از برخورد (شکل ۶)، مقدار و اندازه ذرات کاربید ثانویه زیاد شده اما از چگالی تعداد آنها کاسته می‌گردد (این حالت در ۴۸ ساعت زیرصفر رخ می‌دهد).

شکل ۶ الف نمونه ۵۳۱ را که ۵۳ ساعت زیرصفر و ۱ ساعت برگشت شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که حداقل ۳ ذره با هم تلاقی کرده‌اند. شکل (۶) ب نمونه ۴۸۳ را نشان می‌دهد. در این شکل تعدادی از ذرات کاربید ثانویه با هم تلاقی کرده‌اند و در برخی مکان‌ها در حال تلاقی هستند. لذا چگالی تعداد ذرات آنها کاهش یافت.

در جدول (۵)، با افزایش زمان زیرصفر عمیق، اندازه ذرات کاربید ثانویه نسبتاً بیشتر (میانگین ۹۰ درصد) افزایش می‌یابد. زیرا عامل اصلی تشکیل کاربید، افزایش چگالی تعداد نابجایی است که بهنگام قرارگیری در دمای زیرصفر عمیق رخ می‌دهد درحالی‌که در زمان برگشت، سرعت نفوذ بسیار کم می‌باشد زیرا دمای برگشت پایین است. علاوه بر آن، مناطق اطراف کاربید اولیه نسبتاً فقیر از عناصر آلیاژی و کربن هستند زیرا ذرات کاربید اولیه نسبتاً کربن زیاد دارند و به نسبت از ذرات کاربید ثانویه بزرگتر هستند.

در جدول ۵، با افزایش زمان برگشت، اندازه ذرات کاربید ثانویه بطور جزئی (۱۰ درصد) افزایش می‌یابد. وقتی تعداد ذرات کاربید ثانویه در واحد حجم خیلی زیاد شد فاصله ذرات از هم کم می‌شود به این ترتیب پیوستن ذرات کاربید ثانویه بر اثر نفوذ ممکن می‌شود که در نتیجه چگالی تعداد ذرات کاربید ثانویه مقداری کمتر می‌شود و اندازه ذرات کاربید ثانویه مقدار ناچیزی بزرگتر می‌شود. یافته فوق در جدول (۵) با استفاده از رابطه (۴)، نیز قابل پیش‌بینی است [23].

$$\frac{dr}{dt} \propto k/r^2 \quad (4)$$

بطوریکه r شعاع ذرات، k عددی ثابت (برای ذره مشخص و در دمای ثابت) و t زمان است. بنابراین نانو ذرات بسیار ریز کاربید ثانویه، در ابتدا بسیار سریع رشد می‌کنند و ذرات زیرمیکرون نسبتاً بزرگتر کاربید ثانویه،

تقریباً نصف آن در سایر نمونه‌ها است. بنابراین مقدار آن در نمونه استاندارد باید نصف مقدار آن در سایر نمونه‌ها باشد. این مطلب در جدول (۵) (به مقدار ۰/۱۰ درصد حجمی) صحنه‌گذاری می‌شود.

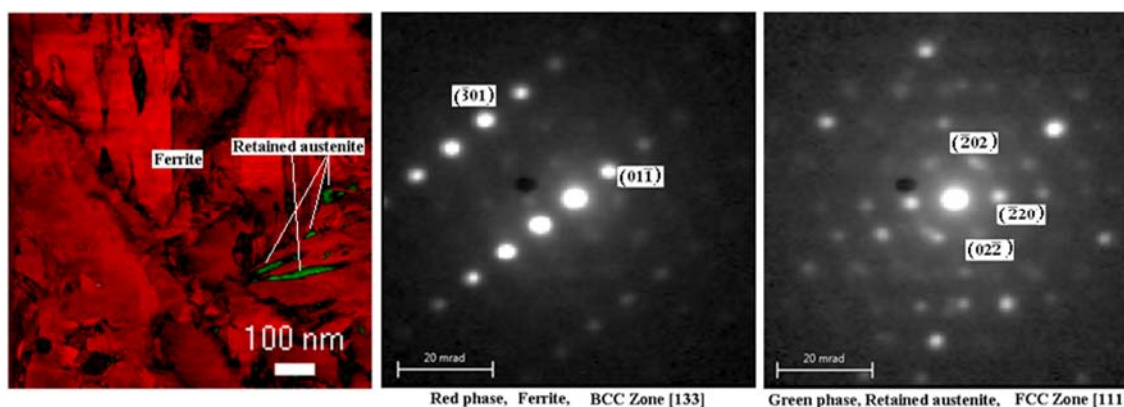
در جدول (۵)، اندازه ذرات کاربید ثانویه در نمونه استاندارد کوچکتر از (تقریباً نصف) نمونه‌های ۰۰۲ و ۰۰۳ است. در جدول (۵)، چگالی تعداد ذرات کاربید ثانویه در نمونه استاندارد، بیشتر از (تقریباً دو برابر) نمونه‌های ۰۰۲ و ۰۰۳ و کمتر از نمونه‌های زیرصفر شده است. بهمین دلیل می‌توان پیش‌بینی کرد که مقدار این ذرات در نمونه استاندارد و نمونه‌های ۰۰۲ و ۰۰۳ تقریباً یکسان باشد. این مطلب در جدول (۵) (به مقدار ۱/۹ درصد حجمی) صحنه‌گذاری می‌شود.

در این تحقیق با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری در دانشگاه ایالت آریزونا آمریکا در JEOL ARM Atomic Resolution Microscope ولتاژ ۲۰۰ کیلوولت با نرم افزار "Topspin" AppFive از نمونه ۴۸۳ تحلیل تفرق دقیق انجام شد. برای نمونه ۴۸۳ در شکل (۷-الف)، با مطالعات دقیقتری که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی با اسکن حداقل ۱۰۰۰ دانه و حدود ۹۷۰۰۰ تفرق اشعه الکترونی انجام شد مقادیر ناچیزی (کمتر از ۰/۲ درصد حجمی یعنی

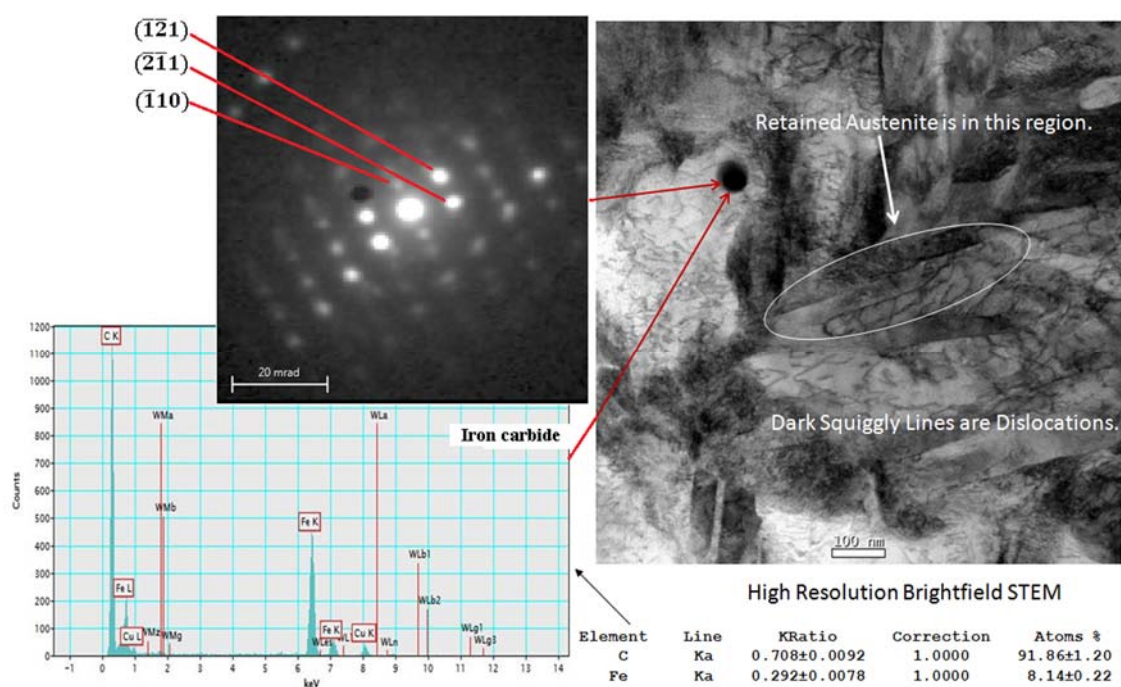
باقیمانده به رنگ سبز به شکل تیغه ای به طول حداکثر ۱۳۰ نانومتر و به ضخامت حداکثر ۱۰ نانومتر یافت شد. مطابق شکل (۷-ب)، هسته ۵۰ نانویی ذره کاربید آهن کروی شکل و در شکل (۷-پ)، ذرات زیرمیکرونی کاربید با ترکیب M_7C_3 تقریباً به شکل کروی می‌باشد.

در شکل (۷-ت)، نقشه پراکندگی فازها با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی در سطحی به اندازه تقریبی ۸۰۰۰۰ نانومتر مربع آورده شده است. در این نقشه، کاربیدهای M_7C_3 ، $M_{23}C_6$ ، Fe_3C ، Cr_3C_2 و M_6C (با فلش کج) شناسایی شده است. بعلاوه، آستنیت باقیمانده (با فلش توخالی) و زمینه نیز به نمایش گذاشته شده است. به این ترتیب کاربیدهایی که در میکروسکپ الکترونی روبشی شناسایی نشد (کاربیدهای Cr_3C_2 ، Fe_3C و M_6C) در میکروسکپ الکترونی عبوری روبشی شناسایی شد.

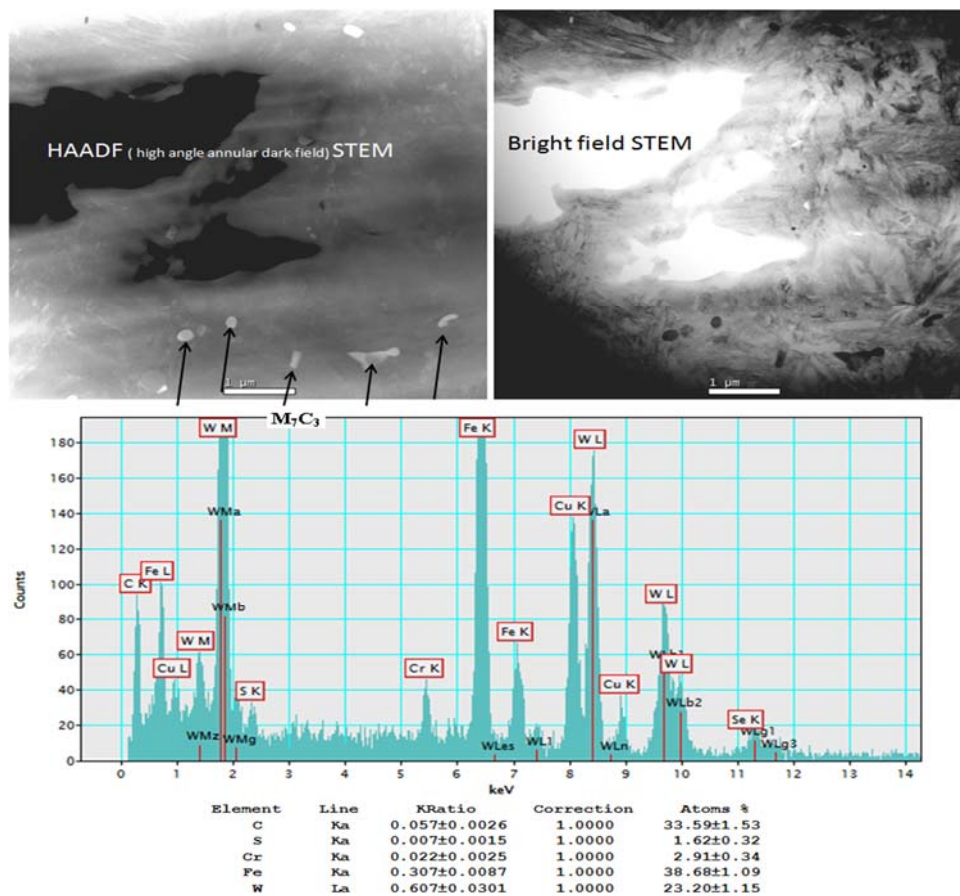
در شکل (۷-ت) حضور کاربیدهای ثانویه ($M_{23}C_6$) و سمیتیت (Fe_3C) در اطراف کاربیدهای اولیه (M_7C_3) با کمک فلش مستقیم (→) به وضوح نشان داده می‌شود. بنابراین، این تصویر، درستی فرضیه مکانیزم دوم رسوب‌گذاری کاربید ثانویه را تقویت می‌کند.

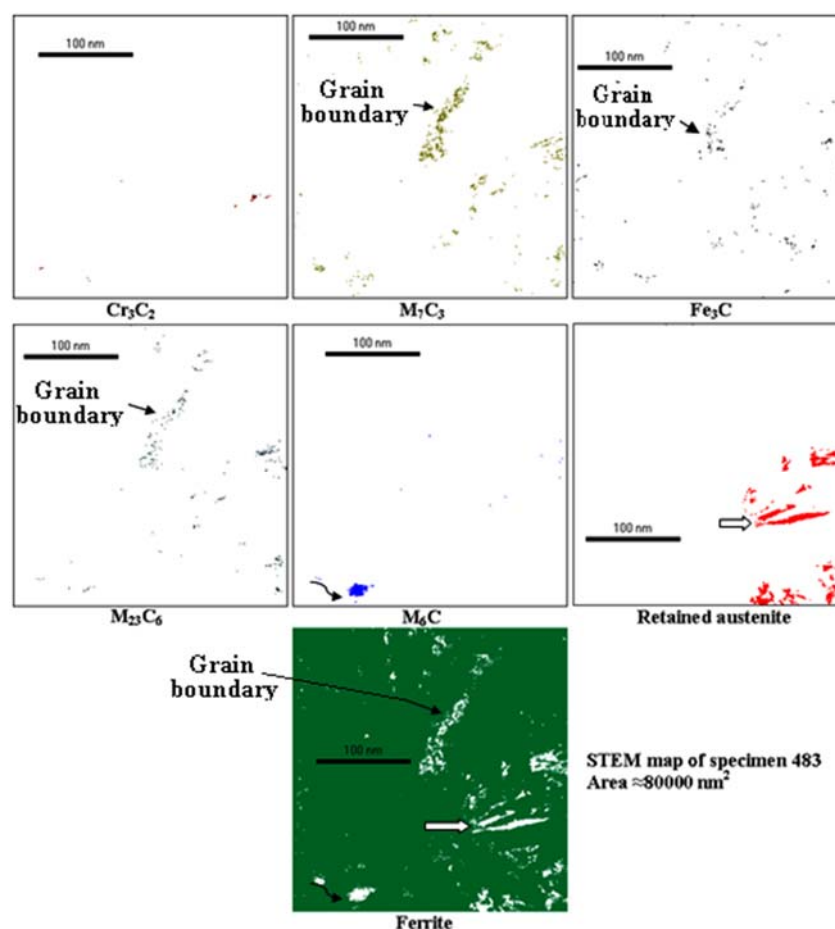


الف) آستنیت باقیمانده؛ زمینه فریت



(ب) نایجایی‌ها؛ نانو ذره کاربید آهن کروی

(پ) ذرات زیرمیکرون کاربید M_7C_3 تقریباً کروی



ت) نقشه پراکندگی میکروسکپ الکترونی عبوری روبشی فازها شامل کاربیدهای M_6C , Cr_3C_2 , Fe_3C , $M_{23}C_6$, M_7C_3 و آستنیت باقیمانده در زمینه فریت

شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی از نمونه ۴۸۳

نتیجه‌گیری

- ۳- در این تحقیق، شرط لازم برای افزایش چقرمگی کششی این نوع مواد، دو عامل ریزساختاری، مقدار و چگالی تعداد ذرات کاربید ثانویه شناخته شده است.
- ۴- برای دستیابی به چقرمگی کششی بیشتر با رعایت ملاحظات برای سرعت تولید بیشتر، نمونه ۳۶۱ یعنی ۳۶ ساعت زیرصفر عمیق و ۱ ساعت برگشت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد مناسب‌تر است.
- ۵- برای دستیابی به سختی بیشتر با رعایت ملاحظات برای سرعت تولید بیشتر، نمونه ۲۴۳ یعنی ۲۴ ساعت زیرصفر عمیق و ۳ ساعت برگشت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد مناسب‌تر است.
- ۶- اگرچه مطالعات تفرق اشعه ایکس بر عدم وجود

- در این تحقیق از ۱۲ دسته نمونه فولاد ابزار ۱,۲۵۴۲ برای بهینه سازی خواص مکانیکی و تعیین ارتباط آن با ریزساختار در عملیات زیرصفر عمیق استفاده شد.
- ۱- با استفاده از عملیات زیرصفر عمیق، استحکام ۳۲ تا ۳۶ درصد، سختی ۹ تا ۱۲ درصد و چقرمگی کششی ۱۲ تا ۳۵ درصد نسبت به نمونه‌های زیرصفر نشده بطور همزمان افزایش داشت.
- ۲- نتایج نشان می‌دهد برای فولاد ابزار مورد تحقیق، عملیات زیرصفر مجدد برای تشکیل کاربید ثانویه در نمونه‌هایی که بیش از ۲۴ ساعت زیرصفر شده‌اند بی‌تاثیر است.

حاصله، منجر به تولید حلقه نابجایی در اطراف کاربید اولیه می‌گردد. با گذشت زمان در عملیات زیر صفر عمیق، حلقه نابجایی بزرگتر شده و اتمهای کربن و اتمهای عناصر آلیاژی بیشتری را در برمی‌گیرد (سرش یا خزش نابجایی). به هنگام برگشت، اتمهای کربن برای آراستن نابجایی‌ها به اندازه کسری از فاصله اتمی به ویژه از طریق مرزدانه‌ها، جابجا می‌شود. به این ترتیب شرایط برای تشکیل کاربید ثانویه تسهیل می‌شود. بنابراین، مقدار زیادی کاربید ثانویه یا ثالثیه در اطراف کاربید اولیه‌ای که در مرز دانه و اطراف آن قرار دارند تشکیل می‌شود یعنی چگالی تعداد ذرات کاربید ثانویه یا ثالثیه در اطراف کاربید اولیه، نسبت به سایر قسمت‌های زمینه، بیشتر است.

آستنیت باقیمانده صحنه می‌گذارد اما هدف از اولین عملیات زیر صفر، تبدیل آستنیت‌های باقیمانده احتمالی به مارتنزیت می‌باشد که پس از عملیات برگشت، کاربید ثانویه تشکیل می‌دهد. به این ترتیب در دومین عملیات زیر صفر (عملیات زیر صفر مجدد) آستنیت باقیمانده‌ای وجود ندارد که به مارتنزیت استحاله یابد و اگر هم وجود داشته باشد پایدار بوده و لذا در استحاله (آستنیت باقیمانده به مارتنزیت) نقشی ایفا نمی‌کند. بنابراین کاربیدهای ثانویه‌ای که پس از عملیات زیر صفر مجدد (دومین عملیات زیر صفر) تشکیل می‌شوند از مکانیزم دیگری ناشی می‌شوند که دومین مکانیزم تشکیل کاربید ثانویه در فولاد ابزار مورد تحقیق نام گرفته و به این صورت بیان می‌شود: "به دلیل اختلاف در ضریب انقباض فاز کاربید اولیه با فاز زمینه، تنش به وجود می‌آید. تنش

مراجع

1. Das D., Ray K.K., Dutta A.K., "Influence of temperature of sub-zero treatments on the wear behavior of die steel", *Wear*, Vol. 267, pp. 1361-1370, (2009).
2. Darwin J.D., Mohan L.D., Nagarajan G., "Optimization of cryotreatment to maximize the wear resistance of 18% Cr martensitic stainless steel by Taguchi method", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 195, pp. 241-247, (2008).
3. Li S., Deng L., Wu X., "The mechanism investigation of deep cryogenic treatment on high alloy martensitic steel by low frequency internal friction", *Cryogenics*, Vol. 50, pp. 433-438, (2010).
4. Bensely A., Senthikumar D., Mohan L.D., Nagarajan G., Rajadurai A., "Effect of cryogenic treatment on tensile behavior of case carburized steel 815M17", *Materials Characterization*, Vol. 58, pp. 485-491, (2007).
5. Baldissera P., "Fatigue scatter reduction through deep cryogenic treatment on the 18NiCrMo5 carburized steel", *Materials and Design*, Vol. 30, pp. 3636-3642, (2009).
6. Hong-xiao C.H.I., Dang-shen M.A., Qi-long Y., Li-zhi W.U., Zhan-pu Z., Yong-wei W., "Effect of cryogenic Treatment on Properties of Cr8-Type Cold Work Die Steel", *International Journal of Iron and Steel Research*, Vol. 17, pp. 43-46, (2010).
7. Koneshlou M., Asl K.M., Khomamizadeh F., "Effect of cryogenic treatment on microstructure, mechanical and wear behaviors of AISI H13 hot work tool steel", *Cryogenics*, Vol. 51, pp. 55-61, (2011).
8. He Y., Yang K., Qu W., Kong F., Su G., "Strengthening and toughening of a 2800-MPa grade maraging steel", *Material Letters*, Vol. 56, pp. 763-769, (2002).

9. Mehtedi M.E., Ricci P., Drudi L., Mohtadi S.E., Cabibbo M., Spigarelli S., "Analysis of the effect of Deep Cryogenic Treatment on the hardness and microstructure of X30 CrMoN 151 steel", *Materials and Design*, Vol. 33, pp. 136-44, (2012).
10. Das D., Ray K.K., "Structure-property correlation of sub-zero treated AISI D2 steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 541, pp. 45-60, (2012).
11. Wegst C.W., "Key to Steel", Wegst GMBH, Germany, pp. 125, (1989).
12. Amini K., Nategh S., Shafyei A., "Influence of different cryotreatments on tribological behavior of 80CrMo12 5 cold work tool steel", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 4666-4675, (2012).
13. Oppenkowski A., Weber S., Theisen W., "Evaluation of factors influencing deep cryogenic treatment that affect the properties of tool steels", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 210, pp. 1949-1955, (2010).
14. Akhbarizadeh A., Golozar M.A., Shafeie A., Kholghy M., "Effects of austenizing time on wear behavior of D6 tool steel after deep cryogenic treatment", *Journal of Iron and Steel Research*, Vol. 16, pp. 29-32, (2009).
15. Farhani F., Niaki K.S., "A Programmable System for Treatment of Alloy Steels at Cryogenic Temperatures", *Advanced Materials Research*, Vol. 264-265, pp. 1240-1245, (2011).
16. BS EN 10002-1, "Metallic materials tensile testing, Part 1: method of test at ambient temperature", British Standards Institution, (2001).
17. Dieter GE., "Mechanical Behavior under tensile and compressive loads", ASM Handbook, Vol. 8, Mechanical Testing and Evaluation, Ohio: ASM international, pp. 5 and pp. 100-103, (2000).
18. Vermeulen W.G., Morris P.F., De Weijer A.P., Van Der Zwaag S., "Prediction of martensite start temperature using artificial neural networking", *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 23, Issue 5, pp. 433-437, (1996).
19. Cullity B.D., "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed., London, England: Addison-Wesley publishing company, pp. 555, (1978).
20. Li S., Deng L., Wu X., Wang H., Min Y., Min N., "Effect of deep cryogenic treatment on internal friction behaviors of cold work die steel and their experimental explanation by coupling model", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 7950-7954, (2010).
21. Tyshchenko A.I., Theisen W., Oppenkowski A., Siebert S., Razumov O.N., Skoblik A.P., Sirosh V.A., Petrov Y.N., Gavriljuk V.G., "Low-temperature martensitic transformation and deep cryogenic treatment of a tool steel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 7027-7039, (2010).
22. Hao-huai L., Wang J., Bao-luo S., Hong-shan Y., Sheng-ji G., Si-jiu H., "Effects of deep cryogenic treatment on property of 3Cr13Mo1V1.5 high chromium cast iron", *Materials and Design*, Vol. 28, pp. 1059-1064, (2007).
23. Porter D.A., Easterling, K.E., "Phase transformation in metals and alloys", 3rd edition, Van Nostrand Reinhold Co. Ltd. (UK), England, pp.315-316, (1983).

بررسی تأثیر استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت بر رفتار سایشی چدن‌های سفید*

وحید کرمی دستنایی^(۱) سید صادق قاسمی بنادکوکي^(۲) مسعود مصلاهی پور یزدی^(۳) علیرضا مشرقی^(۴)

چکیده

در این پژوهش، تأثیر استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت بر رفتار سایشی چدن‌های سفید بررسی شده است. برای این منظور، رفتار سایشی یک نوع چدن سفید آلیاژی با ریزساختار آستنیتی-کاربیدی در مقایسه با چدن سفید معمولی با ریزساختار پرلیتی-کاربیدی مورد بررسی قرار گرفت. تست سایش با استفاده از روش پین روی دیسک در بارگذاری‌های ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ نیوتن انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که در بارگذاری‌های کمتر از ۱۰۰ نیوتن در نمونه‌های چدن سفید آلیاژی، آستنیت باقیمانده پایدار بوده و در طی آزمون سایش در اثر تنش‌ها و نیروهای مکانیکی پدیده کار سخت شدن آستنیت باقیمانده اتفاق افتاده است ولی در بارگذاری‌های بیش از ۱۰۰ نیوتن آستنیت باقیمانده به مارتنزیت تحول یافته است که باعث افزایش شدیدی در مقاومت به سایش چدن سفید آلیاژی شده است.

واژه‌های کلیدی چدن سفید، کاربید، پرلیت، مارتنزیت، آستنیت باقیمانده، رفتار سایشی

Investigation of Retained Austenite to Martensite Phase Transformation on Wear Behavior of White Cast Irons

V. Karami Dastnaee S. S. Ghasemi Banadkouki M. Mosalae poor Yazdi A. R. Mashreghi

Abstract

In this study, the effect of retained austenite to martensite phase transformation has been studied in conjunction with wear behavior of white cast irons. For this purpose, the wear behavior of an alloyed white cast iron with a carbide-austenite microstructure has been studied in comparison to that of conventional white cast iron with a pearlite-carbide microstructure. The wear tests were conducted by using pin on disk test method with loads of 80, 100, 120 and 140N. The results show that retained austenite is stable and also work hardened during wear test conducted with loads less than 100N in alloyed white cast iron samples, while, the retained austenite transformed to martensite after using loads greater than 100N. The retained austenite to martensite phase transformation has been associated with significant improvement in wear resistance in the alloyed white cast iron.

Key Words white cast iron; carbide; pearlite; martensite; retained austenite; wear behavior.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱۲/۱۴ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۸/۱۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و مواد، دانشگاه یزد.

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

Email: sghasemi@yazd.ac.ir

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

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

مقدمه

در سال‌های اخیر چدن‌های سفید مقاوم به سایش به جهت مجموعه بالایی از خواص مکانیکی، شرایط تولیدی صنعتی و اقتصادی جایگزین بسیاری از فولادهای ضد سایش مورد استفاده در صنایع معدنی، گلوله‌های آسیا، لاینرها، غلطک‌های نوردی، دسته‌های پیشران در قطارها و بسیاری از کاربردهایی که نیازمند مقاومت به سایش بالایی هستند، شده‌اند [1-3]. یک چدن سفید مقاوم به سایش خوب نه تنها باید عملکرد سایشی داشته باشد بلکه باید چقرمگی کافی برای عدم شکست ناگهانی را نیز داشته باشد. بر اساس استاندارد A532 ASTM، چدن‌های سفید مقاوم به سایش به ترتیب از خانواده‌ی چدن‌های سفید پرلیتی و چدن‌های سفید سخت شونده با نیکل (نای‌ها ردها Ni-Hards) به چدن‌های سفید پر کروم توسعه یافته است [4]. چدن‌های سفید پرلیتی به دلیل ریزساختارهایی شامل مخلوطی از کاربیدهای پیوسته یوتکتیکی M_3C و پرلیت جوابگوی مقاومت به سایش و سختی توام با چقرمگی بالا در بسیاری از قطعات ضد سایش نمی‌باشند [5 و 1]. با اضافه نمودن مقادیر قابل توجهی از عناصر آلیاژی نیکل و کروم، خانواده‌ی چدن‌های سفید مقاوم به سایش سخت شونده با نیکل در چهار گروه ۱، ۲، ۳ و ۴ توسعه یافتند [6 و 1]. با بکارگیری مقادیر ملایمتری از نیکل و میزان کروم بالا تا سقف ۳۰٪Cr، چدن‌های سفید مقاوم به سایش کروم بالا طراحی و توسعه یافته است [7-9].

در حالت کلی متناسب با نوع و مقدار عناصر آلیاژی، شرایط ریخته‌گری و پروسه‌های عملیات حرارتی انواع ریزساختارهای چند فازی شامل مخلوطی از کاربیدهای یوتکتیکی پیوسته M_3C ، ذرات ریز کاربیدهای ثانویه، پرلیت، بینیت، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده در ریزساختار چدن‌های سفید مقاوم به سایش ایجاد می‌گردد که باعث رفتار سایشی کاملاً متفاوت آنها شده است. از میان اجزاء ریزساختاری آستنیت باقیمانده یک فاز ناپایدار

در ریزساختار چدن‌های سفید مقاوم به سایش در دمای محیط می‌باشد که باعث تغییرات گسترده‌ای در خواص سایشی آنها شده است [10-12]. زومگار و همکاران در مورد ارتباط ریزساختارها با خواص سایشی چدن‌های سفید ریختگی با درصدهای مختلفی از کاربیدهای یوتکتیکی بین ۴۵٪-۷۰٪ تحقیقات گسترده‌ای انجام داده و گزارش نمودند که با افزایش کسر حجمی کاربید مقاومت به سایش چدن‌های سفید افزایش می‌یابد [13]. گاندلاچ و پارک گزارش نمودند که مقاومت سایشی چدن‌های سفید با زمینه آستنیتی به طور قابل توجهی کمتر از چدن‌های سفید با زمینه مارتنزیت است [15]. در حالت کلی نتایج کاملاً بحث انگیزی توسط محققین در مورد تأثیر آستنیت باقیمانده بر ریزساختارها و خواص مکانیکی چدن‌های سفید مقاوم به سایش ارائه شده است. بعضی از محققین ادعا می‌نمایند که آستنیت باقیمانده در اثر تنش‌ها و نیروهای مکانیکی ایجاد شده طی سرویس‌دهی قطعات صنعتی به مارتنزیت تبدیل می‌شود و در اثر افزایش حجم ناشی از تحول مارتنزیتی ترک‌های ریزی ایجاد شده و موجب پوسته پوسته شدن و در نتیجه کاهش مقاومت به سایش قطعات صنعتی می‌گردد [10، 16، 17]. در حالیکه گروهی دیگر از پژوهشگران گزارش نموده‌اند که آستنیت باقیمانده در اثر تنش‌ها و نیروهای مکانیکی کار سخت شده و باعث افزایش مقاومت به سایش می‌گردد [18]. این مباحث همچنان در متالورژی فیزیکی چدن‌های سفید مقاوم به سایش ادامه دارد و توافق واحدی در مورد تأثیر آستنیت باقیمانده بر رفتار سایشی چدن‌های سفید وجود ندارد.

هدف از انجام این تحقیق، بررسی تأثیر استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت بر رفتار سایشی یک نوع چدن سفید مقاوم به سایش آلیاژی با ریزساختار آستنیتی-کاربیدی است.

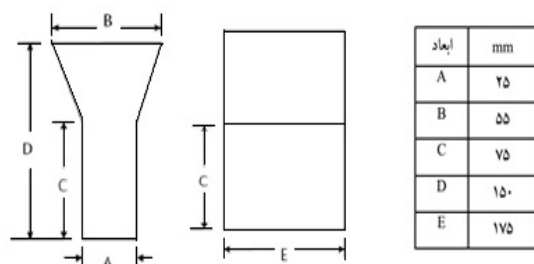
مواد و شرح آزمایش

مذاب نمونه‌های چدن سفید آلیاژی و چدن سفید معمولی

کامپیوتر ذخیره گردید. پس از انجام آزمون سایش نمونه-ها در مقطع عرضی عمود بر سطوح سایش برش داده شده و تغییرات ریزساختاری آنها در اثر تنش‌ها و نیروهای مکانیکی در نواحی زیر سطوح متأثر از سایش بررسی شد.

نمونه‌های متالوگرافی از Y بلوک‌های ریختگی به روش وایر کات تهیه شدند. پس از آماده سازی و پولیش کاری با استفاده از محلول‌های اچ مناسبی که ترکیب شیمیایی آنها در جدول (۲) آورده شده است، اچ و ریزساختار آنها توسط میکروسکوپ‌های نوری مدل PMG3 OLYMPUS و الکترونی روبشی مدل MV2300CAM-SCAN مطالعه شد.

برای بررسی جزئیات آنالیز فازی، نمونه‌هایی از چدن‌های سفید مورد پژوهش به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل SIEMENS5000 در معرض اشعه ایکس با K_{α} Co در دامنه زاویه 30° – 100° قرار گرفته است.



شکل ۱ ابعاد Y بلوک‌های استاندارد ریخته‌گری شده

در یک کوره القایی به ظرفیت ۱۰۰ کیلوگرم در دمای 1450°C تهیه و پس از تنظیم نهایی آنالیز شیمیایی مذاب به کمک دستگاه کوانتومتری مدل ARL، عملیات ذوب ریزی در قالب‌های استاندارد Y بلوک مطابق با ابعاد نشان داده شده در شکل (۱) انجام شد. در جدول (۱) ترکیب شیمیایی چدن‌های سفید مورد پژوهش آورده شده است. به منظور بررسی رفتار سایشی چدن‌های سفید مورد پژوهش، آزمون سایش به روش پین روی دیسک در بارگذاری‌های ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ نیوتن انجام شد. دیسک‌های مقاوم به سایش از جنس فولاد 100Cr6 عملیات حرارتی شده با سختی 62HRC قطر ۷۰ و ضخامت ۱۰ میلیمتر مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های تست سایش به شکل پین‌های استوانه‌ای به ابعاد: ارتفاع ۵۰ و قطر ۵ میلیمتر، توسط وایر کات از Y بلوک‌های ریختگی تهیه شدند. ابتدا دستگاه تست سایش کالیبره و شرایط بارگذاری به دقت تنظیم شد. از ترازوی دیجیتالی با دقت 0.0001 گرم برای توزین نمونه‌های تست سایش استفاده شد. سرعت حرکت دیسک ساینده ۷۴ دور بر دقیقه (0.15 متر بر ثانیه) بود. هر نمونه مسافت ۱۰۰۰ متر را طی نموده و در پایان مدت زمان هر تست، نمونه‌ها به دقت توزین و میزان کاهش وزن آنها اندازه‌گیری شد. داده‌های مربوط به میزان ضریب اصطکاک بر حسب مسافت طی شده و ضریب اصطکاک بر حسب زمان در

جدول ۱ آنالیز شیمیایی چدن‌های سفید مورد پژوهش (بر حسب درصد وزنی)

نوع چدن	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
چدن سفید معمولی	۳/۲۶	۰/۶۱	۰/۵۲	۰/۰۱۲	۰/۰۲۲	۰/۸۹	۰/۰۵۳	۰/۰۵۵	۰/۰۵۴	۹۶/۵۰
چدن سفید آلیاژی	۳/۳۳	۰/۵۴	۱/۱۵	۰/۰۳۱	۰/۰۲۶	۴/۴۳	۲/۳۸	۰/۱۹	۰/۵۶	۸۷/۳۶

جدول ۲ ترکیب شیمیایی محلول‌های اچ مورد استفاده در این پژوهش

ترکیب شیمیایی محلول	محلول شیمیایی
۲ میلی لیتر نیتریک اسید ۹۸ میلی لیتر اتانول	نایتال ۲٪
۹ میلی لیتر گلیسر جیا ۶ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۳ میلی لیتر اسید نیتریک	گلیسر جیا: Glyceregia
۴ گرم سولفات مس ۱۶ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۳۰ میلی لیتر آب مقطر	ماربل: Marble

سازی ریزساختار چند فازی چدن سفید آلیاژی از روش اچ دو مرحله‌ای بر پایه محلول‌های شیمیایی گلیسر جیا و ماربل استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که تفکیک‌سازی خوبی بین فازهای مارتنزیت، آستنیت باقیمانده و کاربیدهای یوتکتیکی M_3C ایجاد شده است. در شکل (۳) آنالیز فازی ریزساختار چدن‌های سفید مورد پژوهش با استفاده از پراش اشعه ایکس نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد ریزساختار چدن سفید معمولی دو فازي شامل فریت و کاربیدهای M_3C است (شکل ۳ الف)، در حالیکه ریزساختار چند فازي چدن سفید آلیاژی شامل کاربیدهای یوتکتیکی M_3C ، ذرات ریز کاربیدهای ثانویه M_2C ، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده است (شکل ۳ ب).

در شکل (۴) رفتار سایشی چدن سفید آلیاژی در مقایسه با چدن سفید معمولی نشان داده شده است. در شکل (۴ - الف) میزان کاهش وزن نمونه‌های چدن سفید آلیاژی و معمولی طی آزمون سایش در بارگذاری‌های مختلف نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می‌گردد در نمونه‌های چدن سفید معمولی با افزایش بارگذاری از ۸۰ به ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ نیوتن، میزان کاهش وزن نمونه‌ها افزایش یافته است. این روند سایشی برای نمونه‌های چدن سفید آلیاژی نیز صادق است ولی میزان کاهش وزن آنها نسبت به نمونه‌های چدن سفید معمولی با افزایش بارگذاری کاهش یافته است. در شکل (۴ ب)

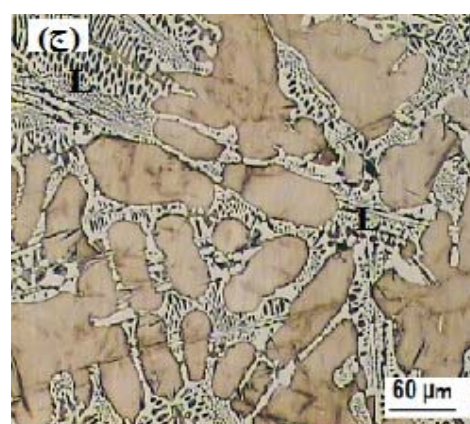
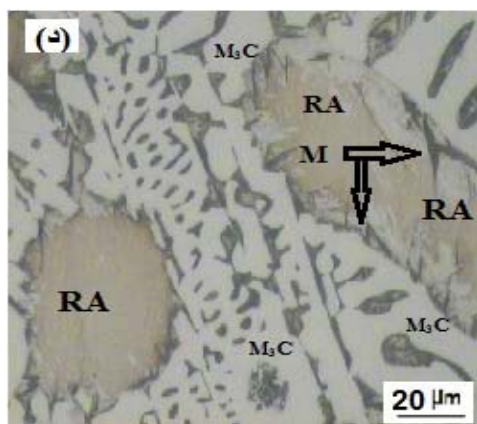
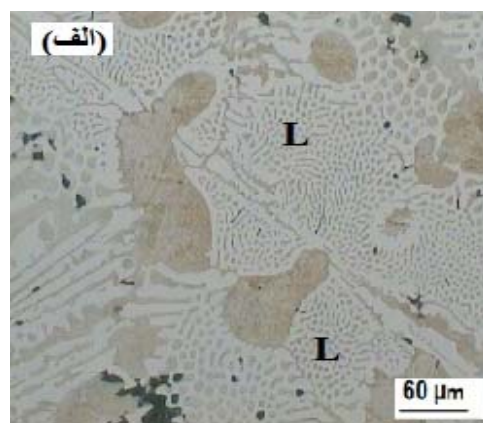
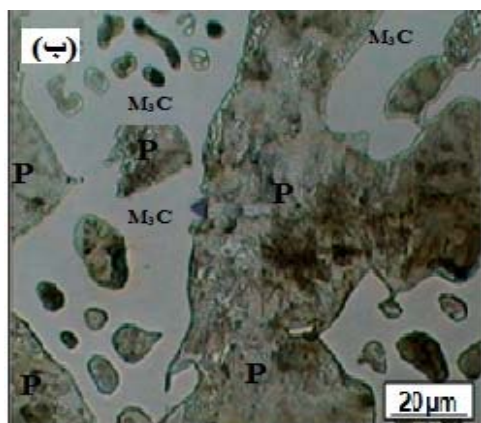
برای بررسی تاثیر تنش‌ها و نیروهای مکانیکی بر میزان پایداری و خواص مکانیکی آستنیت باقیمانده، آزمون میکروسختی سنجی در نمونه‌های چدن سفید آلیاژی به روش ویکرز با بار ۲۵ گرم از آستنیت باقیمانده قبل از انجام تست سایش، نواحی آستنیت باقیمانده تحول نیافته به مارتنزیت بعد از انجام تست سایش و همچنین مارتنزیت تشکیل شده از آستنیت باقیمانده انجام شده است. اعداد میکرو سختی گزارش شده بیانگر متوسط پنج عدد سختی برای هر فاز است.

نتایج و بحث

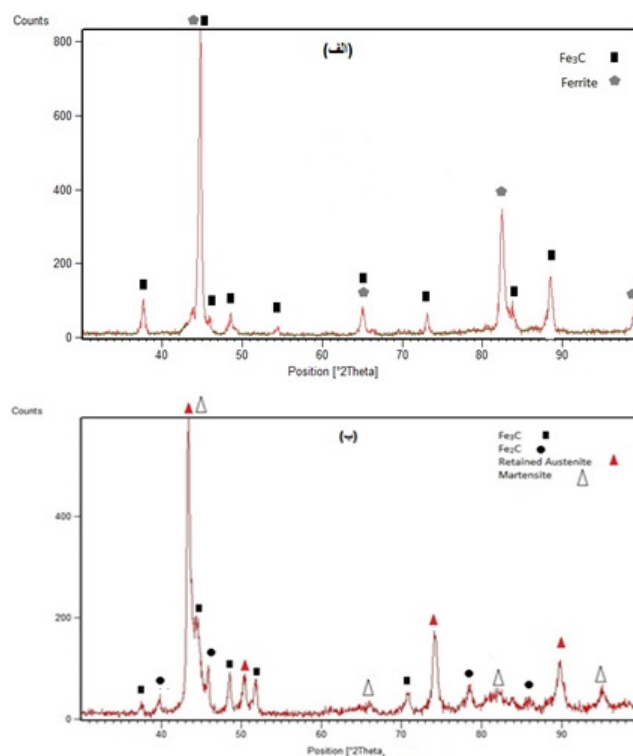
شکل (۲) تصاویر متالوگرافی نوری از ریزساختار چدن‌های سفید مورد پژوهش را در شرایط ریختگی نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر متالوگرافی ارائه شده در شکل‌های (۲ - الف) و (۲ - ب) مشاهده می‌شود که ریزساختار چدن سفید معمولی شامل لدبوریت (جزیره‌های کوچک پرلیت در زمینه سفید رنگ کاربیدهای یوتکتیکی پیوسته M_3C) و جزیره‌های بزرگ پرلیت (فاز قهوه‌ای رنگ) است که توسط محلول نایتال ۲٪ آشکار سازی شده است. ریز ساختار چدن سفید آلیاژی (شکل ۲ - ج) و (۲ - د) شامل جزیره‌های کوچک پراکنده مارتنزیتی (فاز خاکستری رنگ)، آستنیت باقیمانده (فاز قهوه‌ای رنگ) و کاربیدهای یوتکتیکی پیوسته M_3C (نواحی سفید رنگ) است. برای آشکار

شگرفی با افزایش بارگذاری کاهش یافته است. مضافاً میزان ضریب اصطکاک برای نمونه‌های چدن سفید آلیاژی در تمامی بارگذاری‌ها کمتر از ضریب اصطکاک برای نمونه‌های چدن سفید معمولی است. کاهش ضریب اصطکاک در بارگذاری‌های بالاتر از ۱۰۰ نیوتن در نمونه‌های چدن سفید آلیاژی در اثر افزایش سختی سطوح سایش و افزایش مقاومت به سایش آنها در برابر تغییر شکل پلاستیکی ناشی از درگیر شدن با سطوح سخت دیسک‌های ساینده است که این نتایج در اثر استحاله آستنیت باقیمانده نرم به مارتنزیت سخت در اثر تنش‌ها و نیروهای مکانیکی ایجاد شده است.

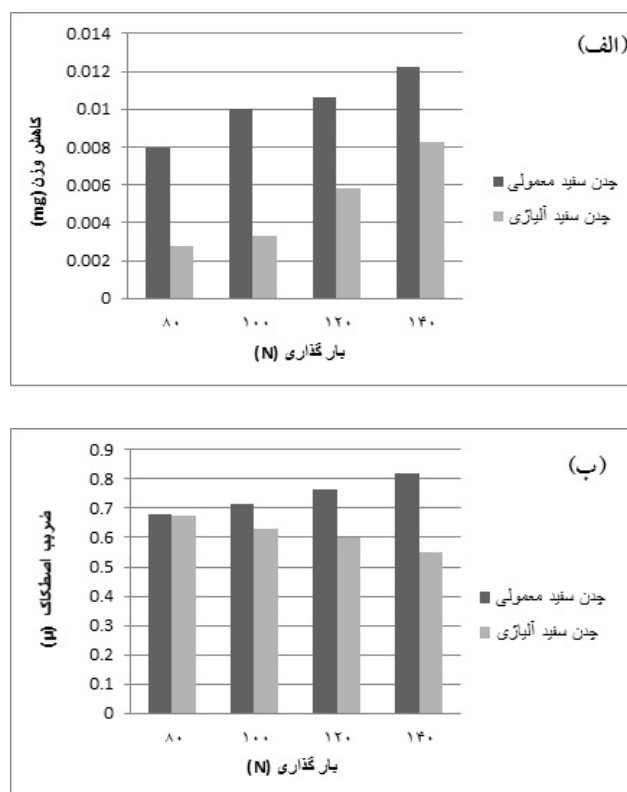
تغییرات ضریب اصطکاک با افزایش بارگذاری برای نمونه‌های چدن سفید آلیاژی و چدن سفید معمولی مقایسه شده است. در نمونه‌های چدن سفید آلیاژی در حالت پایدار برای بارگذاری ۸۰ نیوتن، ضریب اصطکاک ۰/۶۷ و برای بارگذاری ۱۴۰ نیوتن برابر با ۰/۵۴ می‌باشد ولی در نمونه‌های چدن سفید معمولی در حالت پایدار برای بارگذاری ۸۰ نیوتن ضریب اصطکاک ۰/۶۸ و برای بارگذاری ۱۴۰ نیوتن برابر با ۰/۸۱ است. نتایج فوق نشان می‌دهد که با افزایش بارگذاری ضریب اصطکاک در نمونه‌های چدن سفید معمولی افزایش یافته است اما ضریب اصطکاک نمونه‌های چدن سفید آلیاژی به طور



شکل ۲ تصاویر متالوگرافی نوری از ریزساختار نمونه‌های: (الف) و (ب) چدن سفید معمولی (نایتال ۲/۲)، (ج) و (د) چدن سفید آلیاژی (گلیسر-جیا-ماربل). فازهای کاربید یوتکتیکی، پرلیت، لدبوریت، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده به ترتیب با علامت‌های M_3C ، P (Pearlite)، L (Ledburite)، M (Martensite) و RA (Retained Austenite) نشان داده شده است



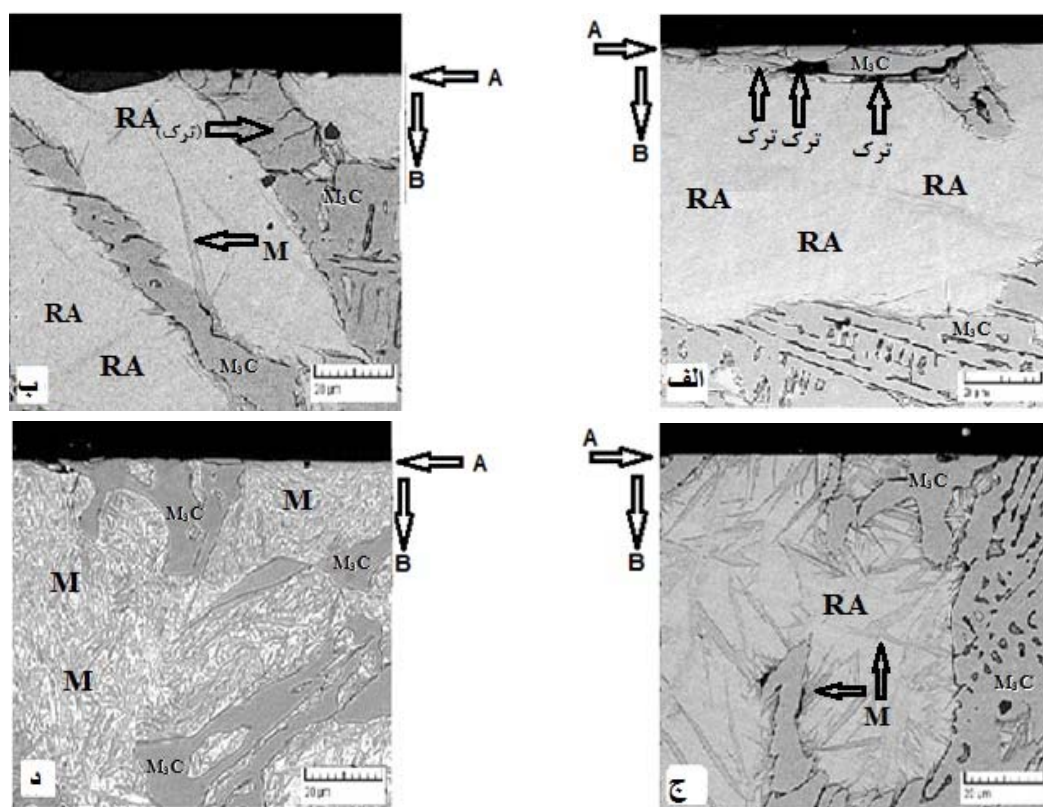
شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های: (الف) چدن سفید معمولی و (ب) چدن سفید آلیاژی



شکل ۴ مقایسه رفتار سایشی چدن سفید آلیاژی با چدن سفید معمولی: (الف) کاهش وزن نمونه‌های تست سایش در بارگذاری‌های متفاوت و (ب) تغییرات ضریب اصطکاک نمونه‌های تست سایش در بارگذاری‌های متفاوت

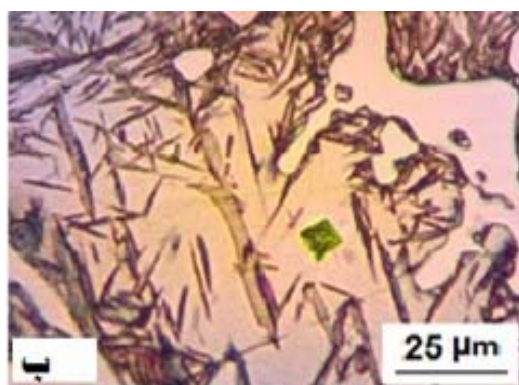
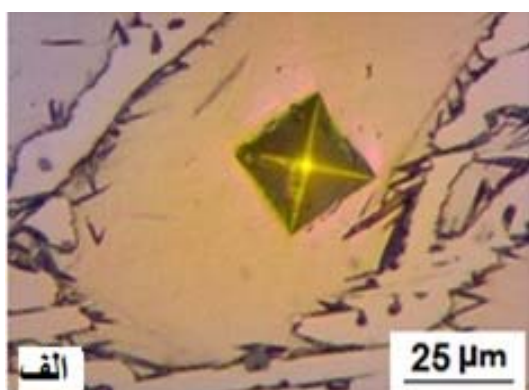
مارتنزیت تبدیل شده است مضافاً هر چه از سطوح سایش به طرف مغز نمونه‌ها حرکت می‌نمائیم (جهت B) مقدار مارتنزیت تشکیل شده از آستنیت باقیمانده نیز کاهش یافته است. این نکته آشکار است که مارتنزیت تشکیل شده در سطوح سایش باعث افزایش سختی و لذا افزایش مقاومت به سایش نمونه‌های چدن سفید آلیاژی شده است بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود در نمونه‌های چدن سفید آلیاژی سطوحی بسیار سخت با ریزساختار کاملاً مارتنزیتی-کاربیدی و مغزی بسیار نرم با ریزساختار آستنیتی-کاربیدی ایجاد شده است به‌طوری که هم نتایج مطلوب از نظر مقاومت به سایش فراهم شده است و هم دچار شکست‌های ناگهانی نمی‌شود.

شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های چدن سفید آلیاژی را در شرایطی نشان می‌دهد که پس از آزمون سایش در بارگذاری‌های مختلف در مقطع عمود بر سطوح سایش آنها برش داده شده و تصویر برداری شده است. پس از بارگذاری ۸۰ نیوتن ملاحظه می‌شود مقدار استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت در لایه‌های زیرین سطوح سایش ناچیز است (شکل (۵ - الف)) ولی با افزایش بارگذاری از ۸۰ به ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ نیوتن، میزان پیشرفت استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت افزایش یافته است به طوری که در بارگذاری‌های ۱۴۰ نیوتن (شکل (۵ - د)) تقریباً تمامی آستنیت باقیمانده در نواحی مجاور سطوح سایش به



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عمود بر سطوح سایش نمونه‌های چدن سفید آلیاژی بیانگر تغییرات ریزساختاری ایجاد شده طی تنش‌ها و نیروهای مکانیکی در اثر بارگذاری‌های: (الف) ۸۰، (ب) ۱۰۰، (ج) ۱۲۰ و (د) ۱۴۰ نیوتن. جهات A و B به ترتیب بیانگر جهات موازی و عمود بر سطوح سایش نمونه‌ها است. فازهای کاربید یوکتیکی، مارتنزیت و آستنیت باقیمانده به ترتیب با علامت‌های M₃C، M (Martensite) و RA (Retained Austenite) نشان داده شده است

است. میکرو سختی نسبتاً بالای نواحی آستنیت باقیمانده تحول نیافته به مارتنزیت در مجاور سطوح سایش در مقایسه با میکرو سختی آستنیت باقیمانده در نمونه‌های بدون تست سایش (نمونه‌های خام ریختگی) به دلیل کار سخت شدن این فاز در طی آزمون سایش است. همچنین در حین استحاله آستنیت باقیمانده با شبکه کریستالی FCC به مارتنزیت با شبکه کریستالی BCT، افزایش حجم قابل توجهی رخ داده است که این افزایش حجم باعث فشردگی نواحی آستنیت باقیمانده تحول نیافته به مارتنزیت می‌گردد که در نتیجه باعث افزایش میکرو سختی این فاز شده است. لذا می‌توان نتیجه‌گیری نمود یکی از دلایل افزایش مقاومت به سایش نمونه‌های چدن سفید آلیاژی با ریزساختار آستنیتی-کاربیدی در مقایسه با چدن سفید معمولی با ریزساختار پرلیتی-کاربیدی کار سخت شدن آستنیت باقیمانده قبل از استحاله فازی مارتنزیتی در اثر تنش‌ها و نیروهای مکانیکی است.



بررسی تصاویر متالوگرافی ارائه شده در شکل (۵) نشان می‌دهد که بعد از فرایند سایش در بارگذاری‌های کم (کمتر از ۱۰۰ نیوتن)، یک سری ترک‌های ریزی در کاربیدهای یوتکتیکی M_3C موجود در نواحی زیر سطوح سایش ایجاد شده است ولی این ترک‌ها در بارگذاری‌های بالا (بیش از ۱۴۰ نیوتن) مشاهده نشده است. این پدیده هم ناشی از استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت است. نتایج نشان می‌دهد در بارگذاری‌های بیش از ۱۰۰ نیوتن، آستنیت باقیمانده موجود در نواحی زیرین مجاور سطوح سایش نمونه‌ها به مارتنزیت تحول یافته و باعث افزایش سختی و استحکام شده است بطوری که از انتقال مستقیم تنش‌ها و نیروهای مکانیکی به کاربیدها جلوگیری و در نتیجه از ترک برداشتن و شکست کاربیدها جلوگیری شده است. به عبارت دیگر مارتنزیت سخت در مقابل تنش‌ها و نیروهای مکانیکی می‌تواند از کاربیدها محافظت نموده و مانع از انتقال مستقیم تنش‌ها و نیروهای مکانیکی به کاربیدها گردد ولی در ریزساختارهای پرلیتی-کاربیدی و آستنیتی-کاربیدی فازهای پرلیت و آستنیت آنقدر نرم هستند که نمی‌توانند مانع از انتقال مستقیم تنش‌ها و نیروهای مکانیکی به کاربیدها گردند که در نتیجه کاربیدها متحمل شکست و باعث کاهش مقاومت به سایش شده است. این نتایج مطابق با تحقیقات سیناتورا و آلبرتن است که تأثیر ریزساختارهای مختلف از چدن‌های سفید ریختگی را بر مقاومت به سایش آنها بررسی و دریافتند زمینه مارتنزیتی سخت مانع از شکست زود هنگام کاربیدها شده و باعث افزایش مقاومت به سایش شده است [19].

تصاویر متالوگرافی نوری از ریزساختارها و اثرات میکروسختی‌سنجی از فازهای آستنیت باقیمانده قبل از تست سایش، نواحی آستنیت باقیمانده تحول نیافته به مارتنزیت بعد از تست سایش و مارتنزیت تشکیل شده از استحاله آستنیت باقیمانده پس از تست سایش در شکل (۶) نشان داده شده است. همچنین در جدول (۳) نتایج حاصل از میکرو سختی سنجی فازهای فوق مرتب شده

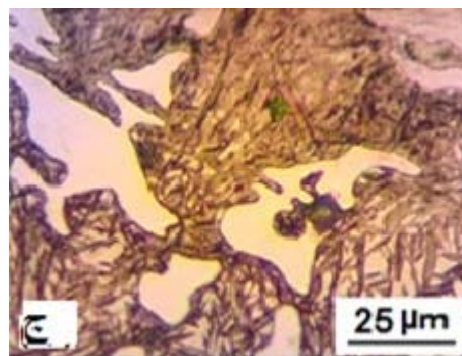
مهمترین نتایج به شرح زیر است:

۱- مقاومت به سایش چدن سفید آلیاژی با ریزساختار آستنیتی-کاربیدی بالاتر از چدن سفید معمولی با ریزساختار پرلیتی-کاربیدی است. مقاومت به سایش بالاتر چدن سفید آلیاژی در اثر استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت و همچنین کار سخت شدن نواحی آستنیت باقیمانده تحول نیافته به مارتنزیت در اثر تنش‌ها و نیروهای مکانیکی است.

۲- آستنیت باقیمانده در فرایند سایش طی تنش‌ها و نیروهای مکانیکی در بارگذاری‌های زیاد (بیش از ۱۰۰ نیوتن) به مارتنزیت تبدیل شده است که باعث می‌گردد در نمونه‌های تست سایش سطحی سخت با مقاومت به سایش بالا و مغزی نرم با چقرمگی خوب ایجاد گردد.

۳- میکرو سختی نواحی آستنیت باقیمانده تحول نیافته به مارتنزیت بعد از تست سایش بیش از میکرو سختی آستنیت باقیمانده قبل از تست سایش است. افزایش سختی نواحی آستنیت باقیمانده تحول نیافته به مارتنزیت ناشی از کار سخت شدن این فاز طی تست سایش در اثر تنش‌ها و نیروهای مکانیکی است.

۴- در بارگذاری‌های کم (کمتر از ۱۰۰ نیوتن) یک سری ترک‌های ریزی در کاربیدهای یوتکتیکی M_3C مشاهده شده است که در اثر عدم حمایت آستنیت باقیمانده نرم از کاربیدها است. در بارگذاری‌های زیاد (بیش از ۱۰۰ نیوتن) در اثر استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت، مارتنزیت سخت در مجاور کاربیدهای یوتکتیکی M_3C ایجاد شده است که باعث حفاظت کاربیدها و در نتیجه افزایش مقاومت به سایش شده است.



شکل ۶ تصاویر متالوگرافی نوری بیانگر ریزساختارها و اثرات میکرو سختی‌سنجی در نمونه‌های چدن سفید آلیاژی در شرایط: (الف) آستنیت باقیمانده قبل از تست سایش، (ب) نواحی آستنیت باقیمانده تحول نیافته به مارتنزیت بعد از تست سایش در بارگذاری ۱۴۰ نیوتن و (ج) مارتنزیت تشکیل شده از آستنیت باقیمانده بعد از تست سایش در بارگذاری ۱۴۰ نیوتن

جدول ۳ اعداد متوسط میکرو سختی‌سنجی از فازهای آستنیت باقیمانده و مارتنزیت در نمونه‌های چدن سفید آلیاژی

نام فاز	عدد میکرو سختی (HV25g)
آستنیت باقیمانده قبل از تست سایش	۲۶۶
نواحی آستنیت باقیمانده تحول نیافته به مارتنزیت بعد از تست سایش	۵۸۰
مارتنزیت تشکیل شده از آستنیت باقیمانده	۷۶۸

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر استحاله آستنیت باقیمانده به مارتنزیت بر رفتار سایشی یک نوع چدن سفید آلیاژی با ریزساختار آستنیتی-کاربیدی در مقایسه با چدن سفید معمولی با ریزساختار پرلیتی-کاربیدی بررسی شده است.

مراجع

1. Laird G., Gundluch R., Röhrig K., "Abrasion-Resistant Cast Iron Handbook" American Foundry Society, Schaumburg, USA, (2000).
2. Arian M.M., Cimenoglu H., Kayali E.S., "The effect of titanium on the abrasion resistance of 15Cr–

- 3Mo white cast iron", *Wear*, Vol. 247, pp. 231-235, (2001).
3. Fernandez I., Belzunce F.J., "Wear and oxidation behaviour of high-chromium white cast irons", *Materials Characterization*, Vol. 59, pp. 669-674, (2008).
 4. Cetinkaya C., "An investigation of the wear behaviours of white cast irons under different compositions", *Materials and Design*, Vol. 27, pp. 437-455, (2006).
 5. Banadkouk, S.S.G., Mehranfar S., "Wear behavior of a modified low Alloy as cast hardening white iron", *ISIJ International*, Vol. 52, pp. 2096-2099, (2012).
 6. Laird G., "Microstructures of ni-hard I, ni-hard IV and high-Cr white cast irons", pp. 331-357, (1991).
 7. Chien F., Ming-Che C.H., Chia-Ming C.H., Weite W., "Microstructure change caused by (Cr,Fe)₂₃C₆ carbides in high chromium Fe-Cr-C hardfacing alloys", *Surface and Coatings Technology*, pp. 908-912, (2006).
 8. Yezhe L., et. al., "Effect of tungsten on microstructure and properties of high chromium cast iron", *Materials and Design*, Vol. 39, pp. 303-308, (2012).
 9. Chung R.J., Tang X., et. al., "Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.%Cr-4wt.%C", *Wear*, Vol. 267, pp. 356-361, (2009).
 10. Dogan O.N., Hawk J.A., "Effect of retained austenite on abrasion resistance of High-Cr white cast irons", *AFS Transactions*, pp. 167-174, (1997).
 11. Sare I.R., Arnold B.K., "Gouging abrasion of wear resistant alloy white cast irons", *Wear*, Vol. 131, pp. 15-39 (1989).
 12. Bedolla-Jacuinde A., Correa R., Mejia I., Quezada J.G., Rainforth W.M., "The effect of titanium on the wear behaviour of a 16%Cr white cast iron under pure sliding", *Wear*, Vol. 263, pp. 808-820, (2007).
 13. Coronado J.J., Sinatora A., "Particle size effect on abrasion resistance of mottled cast iron with different retained austenite contents", *Wear*, Vol. 267, pp. 2077-2082, (2009).
 14. Zum Gahr K.H., "Abrasive wear of white cast irons", *Wear*, Vol. 64, pp. 175-194, (1980).
 15. Gundlach R.B., Parks J.L., "Influence of abrasive hardness on the wear resistance of high chromium irons", *Wear*, Vol. 46, pp. 97-108, (1978).
 16. Laird G., "Crack propagation and spalling of white cast iron balls subjected to repeated impacts", *Wear*, Vol. 124, pp. 217-235 (1988).
 17. Blickensderfer R., Tyleczak J.H., Laird G., "Spalling of high-chromium white cast iron balls subjected to repetitive impact", *Wear*, Vol. 125, pp. 175-182, (1989).
 18. Coronado J.J., Sinatora A., "Abrasive wear study of white cast iron with different solidification rates", *Wear*, Vol. 267, pp. 2116-2121, (2009).
 19. Albertin E., Sinatora A., "Effect of carbide fraction and matrix microstructure on the wear cast iron balls tested in a laboratory ball mill", *Wear*, Vol. 250, pp. 492-501, (2001).

تأثیر عملیات حرارتی روی رفتار الکتروشیمیایی سطح آلیاژ برنز آلومینیوم-نیکل (C95500) *

عباس عباسیان^(۱) علی داودی^(۲) بهمن کروجی^(۳)

چکیده

اثر عملیات حرارتی آلیاژ برنز آلومینیوم-نیکل (C95500) روی فعل و انفعالات کاتدی سطح و رفتار خوردگی آن در محلول 3.5% NaCl با استفاده از تست‌های الکتروشیمیایی مطالعه شده است. آلیاژ در سیکل‌های عملیات حرارتی متفاوتی به پیشنهاد صنعت شامل کوئینچ، نرماله و پیرسازی عملیات حرارتی شدند. میکروساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ‌های نوری مورد مطالعه قرار گرفته است. تست‌های پلاریزاسیون اثبات می‌کند که با افزایش زمان غوطه‌وری و تشکیل لایه محافظ، فعالیت کاتدی که تحت کنترل نفوذ اکسیژن است کاهش می‌یابد که این عامل به افزایش مقاومت به خوردگی کمک می‌کند. منحنی‌های پلاریزاسیون نشان دادند که رفتار پلاریزاسیون آن‌دی برای همه نمونه‌ها تقریباً یکسان است، این موضوع نشان می‌دهد که رفتار نمونه‌های عملیات حرارتی شده تحت کنترل اکتیواسیون است. همچنین رفتار متفاوت پلاریزاسیون کاتدی اثبات می‌کند که آلیاژ تحت کنترل نفوذ نیز می‌باشد و همین موضوع نشان دهنده افزایش یا کاهش مقاومت به خوردگی سطح شده است.

واژه‌های کلیدی خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، آلیاژ برنز آلومینیوم-نیکل، عملیات حرارتی، میکروساختار، محلول 3.5% NaCl.

Effect of Heat Treatment on the Electrochemical Behavior of Nickel Aluminum Bronze Alloy (C95500)

A. Abbasian A. Davoodi B. Koruji

Abstract

The effect of heat treatment of nickel-aluminum bronze alloy on the interaction of the cathodic surface and its corrosion behavior in 3.5% NaCl solution is studied. The alloy was studied under different industrially recommended heat treatments, including quenching, normalizing and aging heat treatments. The microstructure of the specimens was studied by optical microscopy. Polarization tests proved that with increasing immersion time, and the formation of the protective layer, helps extend the oxygen-diffusion controlled cathodic reactions and also increase corrosion resistance. Polarization curves showed that the anodic polarization behavior is almost the same for all samples, which suggests that activation is controlled by the heat treatment of the samples. The different behavior under the influence of cathodic polarization proves that the alloy also reflects the increase or decrease in the level of corrosion resistance.

Key Words Corrosion; Potentiodynamic Polarisation; Nickel-Aluminum Bronze Alloy; Heat Treatment; Microstructure; 3.5% NaCl Solution.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱۲/۲۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۱۰/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد و پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری.

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

Email: a.davodi@um.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد و پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری.

مقدمه

برنزهای آلومینیوم نیکل به عنوان NAB شناخته می‌شوند و از سری آلیاژهای پایه مس هستند که عموماً دارای ۹-۱۲٪ آلومینیوم و آهن، ۶٪ نیکل و همچنین حداکثر ۳/۵٪ منگنز هستند [1]. مقاومت به خوردگی بالای این آلیاژ، آن را یکی از پر کاربردترین آلیاژها در صنایع دریایی خصوصاً پره‌ی کشتی‌ها و قایق‌های تندرو کرده است [1، 2]. میکروساختار آلیاژ شامل فاز α که محلول جامد غنی از مس است می‌باشد، فاز β' یا β که مارتنزیتی است و توسط فاز یوکتوئید لایه‌ای هم چنین فازهای بین فلزی k احاطه شده است. فاز k_{ii} غنی از آهن که شکل گل رز است در مرز α/β توزیع می‌شود، فاز k_{iii} لایه‌ای شکل است و غنی از نیکل که در مرز فاز α/β تشکیل می‌شود و فاز k_{iv} که رسوبات ریز غنی از آهن است در فاز α تشکیل می‌شود، نهایتاً فاز δ که در اثر کمبود منگنز و نیکل در ساختار بوجود می‌آید. مقاومت به خوردگی آلیاژ با تشکیل فاز β' که در مقایسه با فاز α نقش آندی را بازی می‌کند، همچنین فاز δ که بسیار مستعد خوردگی است ارزیابی می‌شود [1، 3-5]. در حالت کلی عملیات حرارتی‌های انجام شده باعث بهبود مقاومت به خوردگی می‌شود. اما عملیات حرارتی پیرسازی به هیچ وجه مناسب نیست. مشخصات میکروساختار نشان می‌دهد که در کوینچ همه فاز β به β' تبدیل می‌شود و پیرسازی در رسوب فازهای k نتیجه می‌شود. از طرف دیگر آنیل منجر به انتقال β مارتنزیتی به α و k می‌شود [6-8]. گزارشات نشان می‌دهد که آلیاژ از خوردگی فاز انتخابی بین فاز α

و رسوبات بین فلزی k و خوردگی شیاری با تشکیل سل غلظتی از یون‌های مس رنج می‌برد [9]. مقاومت به خوردگی آلیاژ ارتباط مستقیمی به تشکیل اکسیدهای سطحی از جمله اکسیدهای مس و آلومینیوم با ضخامت ۹۰۰-۱۰۰۰ نانومتر دارد [10، 11]. تشکیل لایه‌های Cu_2O و Al_2O_3 باعث کاهش جریان در پتانسیل‌های نسبتاً بالا می‌شود و رشد این لایه‌ها باعث افزایش شدید پتانسیل و به مقدار بسیار کم سبب افزایش جریان می‌شود. کاهش سرعت خوردگی در طول فرآیند تشکیل لایه توسط کاهش همزمان هر دو واکنش آندی در کنار رشد Cu_2O و واکنش کاتدی روی سطح توضیح داده می‌شود [10، 12].

در مطالعه حاضر از تکنیک‌های پتانسیل مدار باز، مقاومت پلاریزاسیون خطی و پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک جهت ارزیابی خوردگی استفاده شده است. فهمیده شد که نمونه کوینچ شده بهترین رفتار مقاومت به خوردگی را دارد.

مواد و روش تحقیق

آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل با ترکیب شیمیایی برحسب درصد وزنی عناصر مشخص شده در جدول (۱) جهت انجام آزمون‌های عملیات حرارتی و خوردگی از صنعت تهیه شده است. عملیات حرارتی به پیشنهاد صنعت مطابق جدول (۲) روی نمونه‌ها انجام شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) (برحسب درصد وزنی) بعد از ریخته‌گری

ماده	عنصر شیمیایی (درصد وزنی)								
	Cu	Ni	Al	Fe	Zn	Pb	Sn	Mn	Si
Nickel-aluminum bronze alloy (C95500)	Bal.	4.8	10.3	4.5	<0.01	<0.01	0.018	0.9	0.06

جدول ۲ فرآیندهای عملیات حرارتی اعمال شده بر روی آلیاژ C95500

عملیات حرارتی	نام نمونه	زمان نگهداری (دقیقه)	دمای نگهداری (درجه سانتیگراد)	زمان تمپر شدن (دقیقه)	دمای تمپر شدن (درجه سانتیگراد)
کوئنچ در آب °C ۲۷	A	۳۰	۹۰۰	---	---
نرماله در هوا	B	۳۰	۹۰۰	---	---
کوئنچ در آب °C ۲۷	C	۳۰	۹۰۰	۱۲۰	۵۰۰
نرماله در هوا	D	۳۰	۹۰۰	۱۲۰	۵۰۰

مدت ۳۶۰۰ ثانیه OCP گرفته شد که این زمان در مدت‌های ۳ تا ۷۲ ساعت به ۶۰۰ ثانیه رسید. برای اندازه‌گیری مقاومت پلاریزاسیون خطی، پتانسیل الکتروود از ۱۰- تا ۱۰+ میلی ولت با نرخ روبش ۰/۵ میلی ولت بر ثانیه اطراف پتانسیل خوردگی اسکن شد. پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نیز با همان نرخ روبش در محدوده پتانسیل ۳۰۰- تا ۵۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل خوردگی انجام شده است. میکروسکوپ نوری مدل Olympus برای تحقیق و بررسی ریزساختار نمونه‌های عملیات حرارتی شده آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) استفاده شد. سطح نمونه‌ها به صورت مکانیکی با دوغاب آلومینا با قطر دانه ۰/۰۵ میکرومتر پولیش شده است.

نتایج و بحث

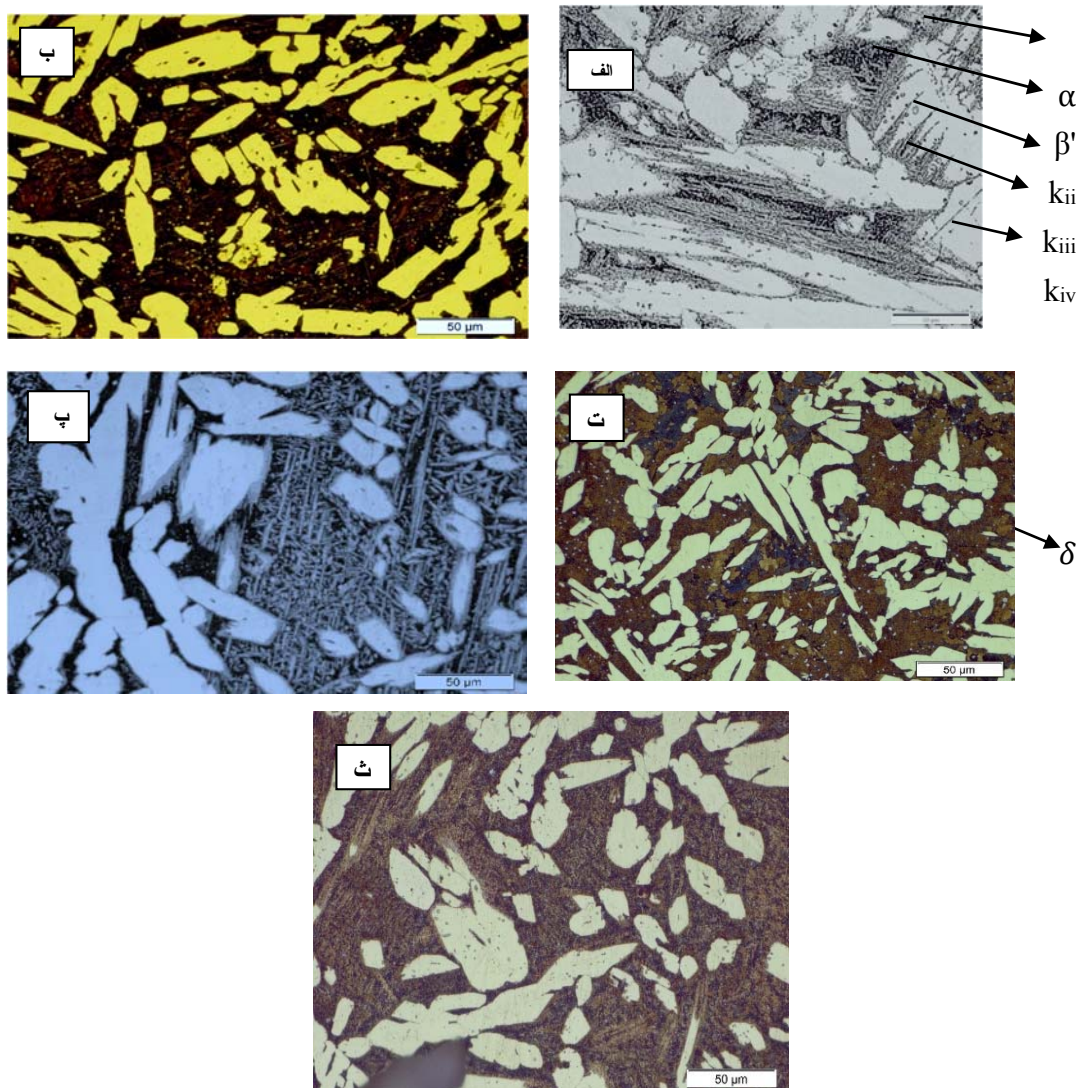
میکروساختار نمونه‌ها قبل (شکل (۱-الف)) و بعد از عملیات حرارتی در شکل (۱-الف) تا (۱-ث) نشان داده شده است. این شکل‌ها نشان می‌دهند که حرارت دادن تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و سپس سرد کردن در هوا منجر به تشکیل α ویدمنشتاتن به همراه فاز α می‌گردد (شکل ۱-ب) که اگر آلیاژ از همین دما در آب کوئنچ شود ریزساختار به β' و α و δ انتقال می‌یابد (شکل ۱-پ). پیرسازی این دو نوع عملیات نیز خود دارای ریزساختار مشخص شده ای از تشکیل فاز k_{ii} و k_{iv} و δ است که دلیل آن نیز به آزاد شدن عناصر آلیاژی آهن،

نمونه‌های مورد آزمایش که الکتروود کاری را در آزمایشات به خود اختصاص می‌دهند در مساحت سطح ۰/۵۴ سانتیمتر مربع برش داده شدند و تا سمباده شماره ۳۰۰۰ برای مشاهده ریزساختار متالوگرافیکی قبل از هر تست صیقل کاری شدند، سپس با آب مقطر شستشو و با جریان هوای گرم کاملاً خشک شدند. هم چنین برای آزمون‌های خوردگی الکتروشیمیایی تا سمباده شماره ۱۰۰۰ برای همه نمونه‌ها جهت یکسان بودن سطح در مراحل انجام آزمون استفاده شده است. محلول اچانت مورد استفاده نیز طبق استاندارد شامل ترکیب $5g FeCl_3 + 25ml HCl + 50ml H_2O$ انتخاب شده است. همچنین از محلول 3.5% NaCl به عنوان الکتروولیت استفاده شده است.

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در یک سل ۳ الکتروودی مرسوم شامل یک الکتروود کاری که همان نمونه‌های عملیات حرارتی شده و در حالت پس از ریخته گری است، همچنین شامل یک الکتروود کالومل اشباع و یک الکتروود پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروود شمارنده و مرجع جهت انجام آزمون‌های خوردگی به کار گرفته شدند. از دستگاه پتانسیو استات مدل IVIUM هم برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده گردیده است. از نمونه‌ها در زمان‌های ۰، ۳، ۶، ۱۲، ۲۴، ۳۶، ۴۸ و ۷۲ ساعت تست الکتروشیمیایی گرفته شد، که در این تحقیق از منحنی‌های ۰، ۱۲، ۳۶ و ۴۸ ساعت جهت مقایسه و تحلیل نتایج استفاده شده است. به منظور دستیابی به شرایط پایدار ابتدا از همه نمونه‌ها در زمان ۰ ساعت به

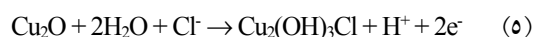
می‌ماند. اما در نرماله به علت فرصتی که پیدا می‌کند به فازهای β' و k تبدیل می‌شود [16]. نمونه در حالت پس از ریخته‌گری همانطور که در شکل ۱-الف مشاهده شد دارای ریزساختاری شامل فازهای α ، β' ، k_{ii} ، k_{iii} و k_{iv} است. ریزساختار نمونه‌های C و A نیز شامل فازهای α ، k_{ii} و β' و δ می‌شود.

نیکل و منگنز برمی‌گردد [6، 8، 13، 14]، دمای پیرسازی ۵۰۰ درجه سانتیگراد شامل فازهای k_{iv} و δ است [15] که این فازها دارای مقدار زیادی از عناصر یاد شده هستند که می‌توان در شکل‌های ۱-ت و ۱-ث آنها را مشاهده کرد. فاز δ در عملیات کوئینچ به دلیل سرعت سرد کردن بالا چون فرصت تبدیل پیدا نمی‌کند در ساختار باقی



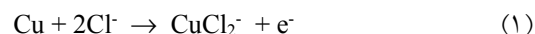
شکل ۱ (الف) ریزساختار نمونه در حالت پس از ریخته‌گری (ب) ریز ساختار اچ شده A عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه و سپس در آب کوئینچ شده است، (پ) ریز ساختار اچ شده B عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه و سپس در هوا نرماله یا سرد شده است، (ت) ریزساختار اچ شده C عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد و سپس در آب کوئینچ شد، در مرحله دوم همین نمونه در ۵۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت تمپر شد، (ث) ریزساختار اچ شده D عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد و سپس در هوا سرد شد، در مرحله دوم همین نمونه در ۵۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت تمپر شد

که در اثر در معرض گذاری طولانی تر در محلول، یک لایه دیگر نیز روی لایه متخلخل تشکیل می شود که از رابطه های زیر پیروی می کند [18].



نمونه A که به مدت ۳۰ دقیقه در ۹۰۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شده و سپس در هوا سرد شده است پس از قرار گرفتن در محلول الکترولیت 3.5% NaCl دارای این واکنش هاست. این نمونه هم چنین از لحاظ ساختاری دارای مقدار β' بیشتری نسبت به بقیه نمونه هاست که همین موضوع باعث فعالیت سطحی بیشتر این نمونه شده است، چون اساسا همانطور که در بالا بیان شد β' بیشتر مستعد به خوردگی است، پس به تعبیری لایه سطحی در این نمونه به دلیل فعل و انفعالات کاتدی و آندی سریعتر تشکیل می شود که مقاومتر و احیانا ضخامت و چسبندگی بالاتری نیز دارد. از دلایل دیگری که می توان بیان کرد عدم حضور kiv در سطح α است زیرا وجود این رسوبات باعث خوردگی انتخابی بیشتر فاز α می شود، هم چنین فاز δ کمتر دیده می شود، زیرا این فاز بسیار مستعد خوردگی است و یون های ایجاد شده در اثر خورده شدن این فاز قادر به تشکیل اکسید محافظ نیستند [7]. منحنی های مقاومت پلاریزاسیون خطی نیز که در شکل های (۳) و (۴) نشان داده شده است این نتایج را تصدیق می کند.

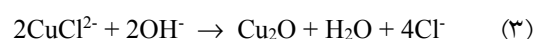
فرآیند اصلی خوردگی مربوط به حل سازی مس است که برای تشکیل کامپلکس آنیون کلرید مس عموما به صورت زیر تعریف می شود [1]:



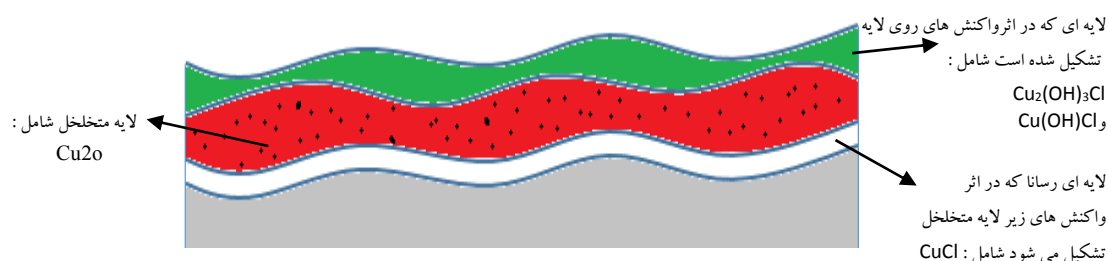
در غلظت های بالای کلرید، CuCl_2^- هم به مقدار بیشتر تولید می شود. در غلظت های بیشتر از ۱ مول ترکیبات متفاوت دیگر مس مثل CuCl_2^- و CuCl_3^{2-} نیز به وجود می آیند. ترکیب های کلرید مس خیلی کمتر از خود مس با ثابت تعادل وابسته به صفر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد پایدار هستند. واکنش کاتدی برجسته ای در محلول اتفاق می افتد و آن واکنش احیای اکسیژن است [1]:



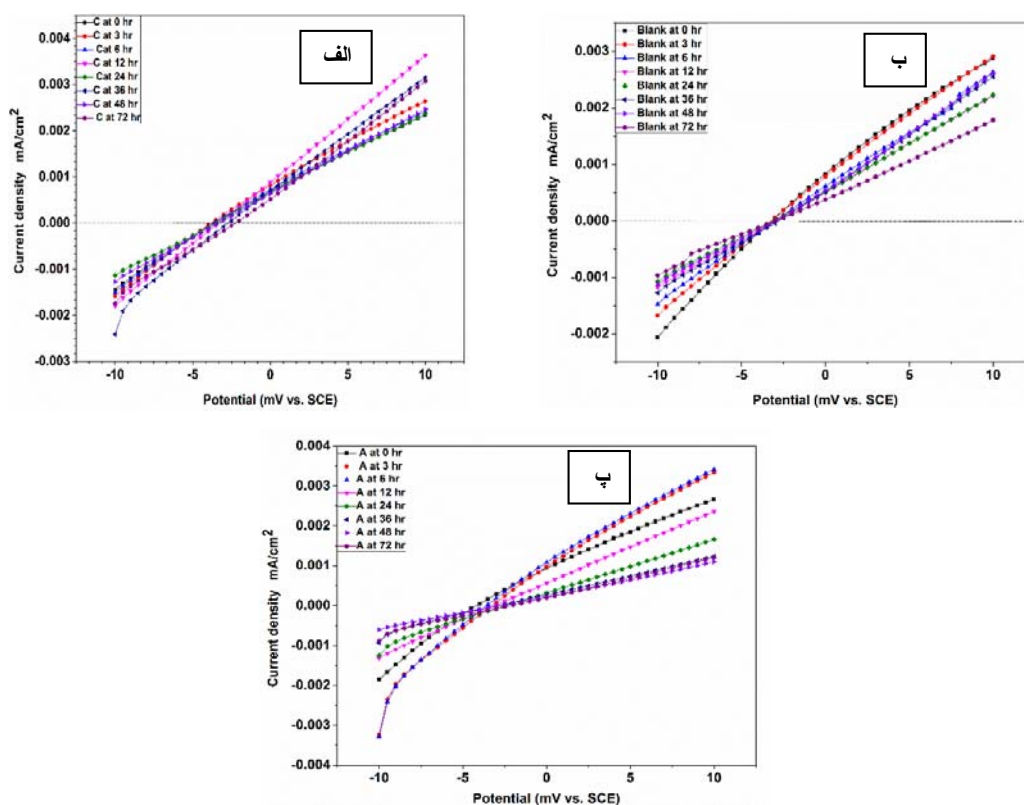
یون های کلرید نقش مهمی را در تشکیل و خواص فیلم های اکسید در آلیاژهای پایه مس بازی می کنند. اکسید مس (Cu_2O) ممکن است از طریق تعدادی از فرایندها در محیط های شامل Cl^- به وجود بیاید. توسعه تشکیل Cu_2O بستگی به یون های کلرید دارد. از طرفی، لایه های ضخیم تر Cu_2O با تشکیل شدن توسط فرآیند حل سازی/رسوب در نظر گرفته می شوند [5، 17].



ماهیت تشکیل لایه ها با توجه به واکنش های ایجاد شده روی سطح را می توان در شکل (۲) مشاهده کرد.

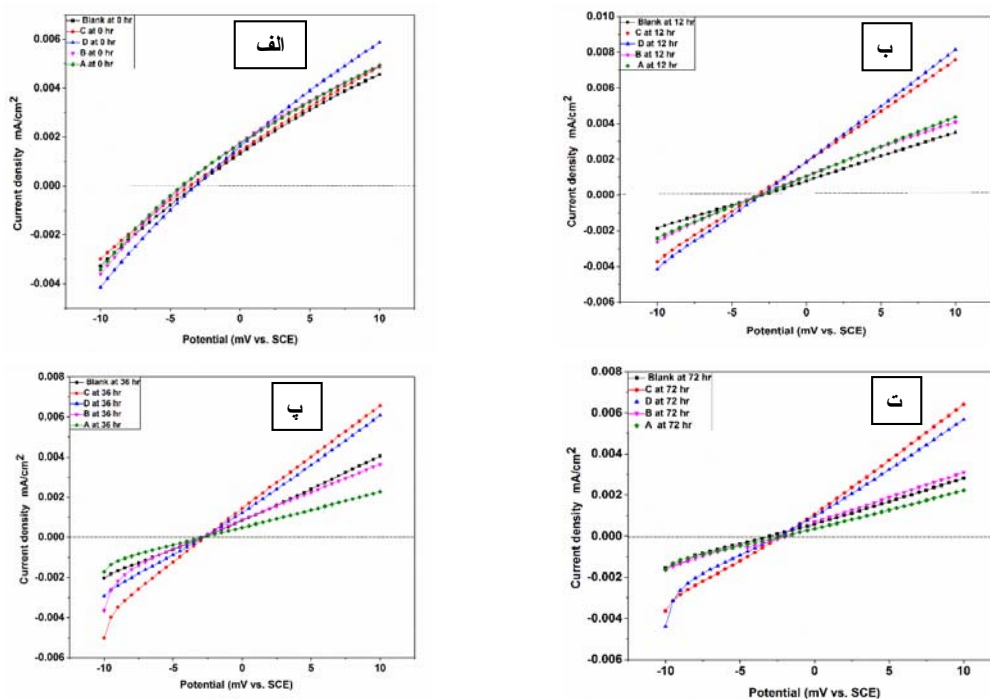


شکل ۲ شماتیک لایه های تشکیل شده روی سطح در زمان نگه داری طولانی در محلول 3.5% NaCl



شکل ۳ منحنی‌های مقاومت پلاریزاسیون خطی نمونه‌ها در محلول 3.5% NaCl در ۷۲-۰

ساعت غوطه‌وری: (الف) C، (ب) در حالت پس از ریخته‌گری و (پ) A



شکل ۴ مقایسه منحنی‌های مقاومت پلاریزاسیون خطی نمونه‌های متفاوت با یکدیگر در محلول 3.5% NaCl در زمان‌های مختلف: (الف) ۰

ساعت، (ب) ۱۲ ساعت، (پ) ۳۶ ساعت و (ت) ۷۲ ساعت

با گذشت زمان و رسیدن به ۱۲ ساعت این لایه تخریب می‌شود

و مقاومت به خوردگی افت شدید پیدا می‌کند که مجدداً سطح با محصولات خوردگی لایه را ترمیم می‌کند و مقاومت افزایش پیدا می‌کند [19]. در این منحنی‌ها مشاهده می‌شود که نمونه A در ۷۲ ساعت غوطه‌وری دارای مقاومت به خوردگی بیشتری برحسب شیب‌های به‌دست آمده در جدول (۳) (شیب‌های حاصل از نمودارهای مقاومت پلاریزاسیون خطی مقاومت را نشان می‌دهند) نسبت به بقیه نمونه‌ها است و نمونه C وضع مناسبی ندارد. نمونه A در زمان‌های اولیه غوطه‌وری فعالیت خوردگی بسیار بالایی دارد به گونه‌ای که در نسبت با بقیه نمونه‌ها دارای مقاومت به خوردگی بسیار ضعیفی است (شکل ۴-الف). اما شکل‌های (۴-ب) و (۴-پ) و (۴-ت) نشان می‌دهند که با گذشت زمان و تشکیل لایه مقاوم سطحی به تدریج مقاومت به خوردگی این نمونه از دیگر نمونه‌ها بیشتر شده است.

شکل (۵-الف و ۵-ب) آزمون پلاریزاسیون تافل را برای زمان‌های غوطه‌وری ۰ و ۷۲ ساعت نشان می‌دهد.

اندازه‌گیری مقاومت پلاریزاسیون خطی در محدوده- ۱۰ تا ۱۰ میلی ولت انجام گرفته است. قابل توجه است که نمودارهای مقاومت پلاریزاسیون خطی دارای دو ناحیه کاتدی و آندی هستند که هر کدام یک خاصیت از سطح را بیان می‌کنند. اگر شیب نمودار در ناحیه آندی طبق رابطه زیر بالا باشد یعنی مقاومت نمونه در آن زمان (مثلاً ۷۲ ساعت) بالاست و نمونه دارای فعالیت آندی کمتری است.

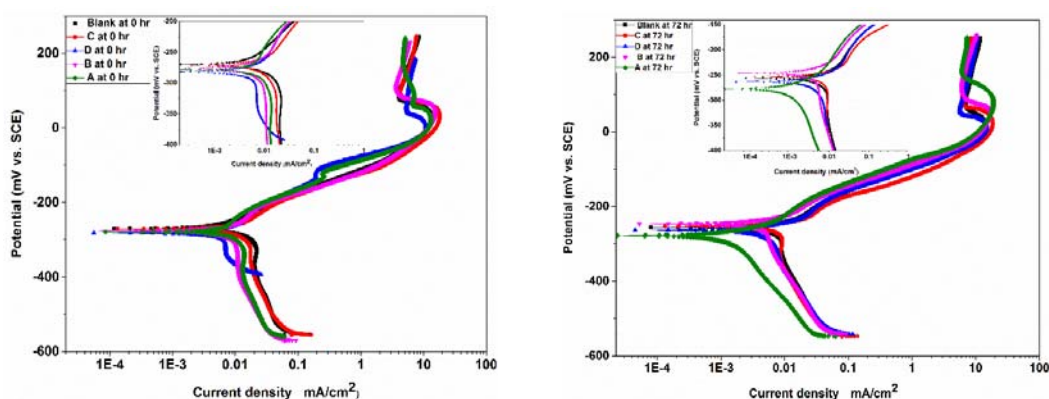
$$\text{Slope} = \Delta E / \Delta i \quad (۱)$$

شکل (۳) نشان می‌دهد که نمونه‌ها به‌صورت معمول ابتدا یک لایه سطحی روی خود تشکیل می‌دهند مثلاً در زمان ۰ یا ۳ ساعت، که این لایه به مرور زمان و با حملات یون‌های خورنده از بین می‌رود و یا اثرش کاهش پیدا می‌کند و دوباره خود را ترمیم کرده و دارای مقاومت بالاتری می‌شود. به‌عنوان مثال در نمونه C که داری کمترین مقاومت به خوردگی است این موضوع اینگونه رقم می‌خورد که در ساعات اولیه در معرض‌گذاری مقاومت به خوردگی و تشکیل لایه‌های اکسیدی مناسب است و لایه در همان زمان‌های اولیه تشکیل می‌گردد، اما

جدول ۳ پارامترهای مقاومت پلاریزاسیون خطی برای آلیاژ عملیات حرارتی شده C95500

در محلول 3.5% NaCl برای ۷۲-۰ ساعت غوطه‌وری

Time	$R_p (\Omega.cm^2)$ Blank	$D R_p (\Omega.cm^2)$	$C R_p (\Omega.cm^2)$	$R_p (\Omega.cm^2)$ B	$A R_p (\Omega.cm^2)$
0 hour	2571	2050	2610	2523	2619
3 hour	2715	2563	2327	2289	1938
6 hour	3198	2259	2536	2282	1935
12 hour	3654	1633	1784	3019	2971
24 hour	3799	3115	2650	3204	4122
36 hour	3327	2237	1911	3552	5764
48 hour	3384	2924	2538	3544	6628
72 hour	4852	2405	2049	4303	5714



شکل ۵ مقایسه منحنی های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک انواع نمونه ها در محلول 3.5% NaCl در ۰ و ۷۲ ساعت:

(الف) ۰ ساعت و (ب) ۷۲ ساعت

با توجه به شکل (۵-الف) چنین استنباط می شود که در زمان ۰ ساعت فعالیت کاتدی همه نمونه ها بالاست و نمونه ها تقریباً به طور یکسان در مقابل اعمال پتانسیل اضافی از خود واکنش نشان می دهند. اما با گذشت زمان غوطه وری و تشکیل لایه محافظ سطحی نفوذ اکسیژن به کندی صورت می گیرد و همین موضوع باعث می شود که فعالیت کاتدی سطح در زمان غوطه وری ۷۲ به شدت کاهش پیدا کند (شکل ۵-ب)، که این واقعیت در نمونه E که بالاترین مقاومت پلاریزاسیون و کمترین دانسیته جریان خوردگی دارد نمایان است. اما نمونه A در ۷۲ ساعت دارای بالاترین دانسیته جریان خوردگی است.

لایه های تشکیل شده روی سطح به دلیل اینکه هم رسانایی جریان دارند و هم متخلخل هستند بنابراین خیلی سریع می توانند خود را ترمیم کنند [۵، ۱۷]، هم چنین باید از نفوذ اکسیژن نیز جلوگیری کنند زیرا باعث تسریع خوردگی و فعالیت بیشتر سطح می شود [۲۱، ۲۲]. از آن جایی که در ۷۲ ساعت غوطه وری لایه محافظ سطحی تشکیل شده است، بنابراین با اعمال پتانسیل دیگر تسریعی در خوردگی مشاهده نمی شود. آنچه که در منحنی مربوط به نمونه E دیده می شود این است که شیب های تافل کاتدی و آندی کمتر از بقیه نمونه ها است و در نمونه A که دارای دانسیته جریان خوردگی بیشتر است این موضوع بر عکس است، یافته های مربوط به نتایج پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک تقریباً نتایج مقاومت

پارامترهای الکتروشیمیایی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، شیب های تافل آندی و کاتدی (β_a و β_c)، مقاومت پلاریزاسیون (RP) به دست آمده و در جدول های (۴) و (۵) برای زمان های ۰ و ۷۲ غوطه وری لیست شده است. این نکته نیز حائز اهمیت است که میانگین ۴ بار تکرار پذیری در رسم شیب های تافل به دلیل تفاوت چشمگیر در شاخه های کاتدی و آندی محاسبه گردیده است. لازم به ذکر است که دانسیته جریان خوردگی توسط رابطه زیر محاسبه گردیده است [۲۰].

$$i_{corr} = \frac{1}{2.303 \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right)} \quad (2)$$

منحنی های پلاریزاسیون نشان می دهند که شاخه آندی تحت کنترل اکتیواسیون است و شاخه کاتدی تحت کنترل نفوذ اکسیژن، و فعالیت آندی و دانسیته جریان آندی همه نمونه تقریباً مشابه است. فقط آنچه که در مورد این شاخه می توان بیان کرد این است که در پتانسیل تقریباً ۱۰۰ (mV vs. SCE) دانسیته جریان کاهش نسبتاً اندکی دارد که دلیل آن می تواند تشکیل لایه Cu_2O یا Al_2O_3 باشد. این موضوع در ۰ ساعت دیده می شود، علت آن این است که هنوز واکنش های شیمیایی روی سطح اتفاق نیفتاده است، اما در ۷۲ ساعت این گونه پیک ها در منحنی ها مشاهده نمی شود، چون لایه محافظ تشکیل شده است.

هم به صورت کاندی و هم آندی نمونه‌ها پلاریزه می‌شوند. و البته همین موضوع باعث تفاوت چندان کم در نتایج حاصل از پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و مقاومت پلاریزاسیون خطی می‌شود.

تطابق ریز ساختار با نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نیز به این صورت است که در نمونه E به دلیل α بالا و بدون رسوبات ریز k_{iv} که خود از طرفی از خوردگی انتخابی جلوگیری کرده و از طرف دیگر خود α نیز مقاوم به خوردگی است، هم‌چنین نمونه E فاز δ کمتری نسبت به A دارد، نهایتاً تشکیل لایه محافظ نسبتاً ضخیم و با چسبندگی خوب به واسطه فاز خورنده β' سبب شده که این نمونه با عملیات حرارتی بیان شده دارای بهترین مقاومت به خوردگی در زمان‌های طولانی غوطه‌وری شود.

پلاریزاسیون خطی را تصدیق می‌کند. اما قابل ذکر است که منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مقداری از مقاومت پلاریزاسیون خطی متفاوت هستند، علت آن این است که در پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک اعمال پتانسیل از صفر شروع نمی‌شود، بلکه ابتدا با اعمال پلاریزاسیون کاندی نسبتاً بالا ۳۰۰-۲۰۰ میلی ولت و سپس پلاریزاسیون آندی بالا حدود ۵۰۰ میلی ولت (نسبت به OCP) نمونه را پلاریزه کرده و از آن نتایج استخراج می‌شود، این موضوع هم در ۰ ساعت و هم در ۷۲ ساعت صدق می‌کند اما در مقاومت پلاریزاسیون خطی فعالیت سطح بررسی می‌شود، و اعمال پتانسیل آنقدر ضعیف است (بین ۱۰- تا ۱۰+ میلی ولت) که می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. یعنی با همین پتانسیل ضعیف ابتدا لایه محافظ با فعل و انفعالات سطحی تشکیل می‌شود و سپس در پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک

جدول ۴ پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک الکتروشیمیایی برای آلیاژ عملیات حرارتی شده C95500 در محلول ۳.۵% NaCl برای ۰ ساعت غوطه‌وری

Samples at 0 (hour)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} mA/cm ²	R_p $\Omega \cdot \text{cm}^2$	β_a mV/dec	β_c mV/dec
Blank	-268	0.0049	2559	0.059	0.048
D	-282	0.0045	3999	0.061	0.144
C	-271	0.0081	2611	0.081	0.126
B	-275	0.0053	3582	0.066	0.145
A	-277	0.0052	3632	0.106	0.075

جدول ۵ پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک الکتروشیمیایی برای آلیاژ عملیات حرارتی شده C95500 در محلول ۳.۵% NaCl برای ۷۲ ساعت غوطه‌وری

Samples at 72 (hour)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} mA/cm ²	R_p $\Omega \cdot \text{cm}^2$	β_a mV/dec	β_c mV/dec
Blank	-257	0.0043	2957	0.044	0.097
C	-254	0.0068	2496	0.046	0.566
D	-264	0.0036	4060	0.045	0.151
B	-247	0.0039	5125	0.056	0.270
A	-279	0.0009	14845	0.043	0.116

نتیجه‌گیری

تاثیر عملیات حرارتی روی ریز ساختار، رفتار پلاریزاسیون خطی و پلاریزاسیون کاتدی آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) تحقیق شد. نتایج زیر از مطالعه حاضر به دست آمده است:

۱- اعمال تست های متنوع عملیات حرارتی نشان داد که رفتار خوردگی آلیاژ در محلول 3.5% NaCl متفاوت است و آلیاژ دچار کاهش و افزایش نرخ خوردگی در زمان های نگهداری متفاوت می شود که در این میان بهترین نتیجه را به صورت معمول نمونه های ۷۲ ساعت نگهداری به خود اختصاص دادند.

۲- نتایج حاصل از تست های عملیات حرارتی و خوردگی نشان داد که هر چقدر فاز β' در سطح افزایش داشته باشد مقاومت به خوردگی آلیاژ در محلول افزایش می یابد که علت آن افزایش فعالیت کاتدی سطح و تشکیل لایه های اکسیدی محافظ و قوی روی سطح می باشد، این موضوع در تست های

پلاریزاسیون خطی بهتر خود را نشان می دهد.

۳- با توجه به نتایج پلاریزاسیون خطی، نمونه E (عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه و کوئینچ شده در آب) که در محلول 3.5% NaCl به مدت ۷۲ ساعت نگه داشته شد، بهترین رفتار خوردگی را دارد.

۴- سطح آلیاژ طبق نتایج به دست آمده از تست های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک پسو نمی شود، اما افزایش مقاومت به خوردگی به دلیل فعالیت کاتدی سطح و اینکه سطح تحت کنترل نفوذ اکسیژن و یون خورنده قرار گرفته می شود است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه حکیم سبزواری و خصوصا گروه مهندسی مواد جهت فراهم نمودن مواد لازم در طول دوره انجام پروژه تشکر و قدردانی می نماید.

مراجع

1. Wharton J.A., et. al., "The corrosion of nickel-aluminium bronze in seawater", *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 12, pp. 3336-3367, (2005).
2. Pidaparti R.M., et. al., "Classification of corrosion defects in NiAl bronze through image analysis", *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 11, pp. 3661-3666, (2010).
3. Robert Z.C.a.J.F., "Sea Water Corrosion of Nickel-Aluminum Bronze", *Transactions of the American Foundrymen's Society*, Vol. 82, pp. 71-78, (1974).
4. Barik R.C., et. al., "Erosion and erosion-corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel-aluminium bronze", *Wear*, Vol. 259, No. 1-6, pp. 230-242, (2005).
5. Wharton J.A., Stokes K.R., "The influence of nickel-aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 5, pp. 2473-2463, (2008).
6. McNelley T.R., "The Isothermal Deformation of Nickel Aluminum Bronze in Relation to the Friction Stir Processing", *Naval Postgraduate School*, pp. 71, (2004).
7. Chen R.-p., et. al., "Effect of heat treatment on microstructure and properties of hot-extruded nickel-

- aluminum bronze", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, No. 6, pp. 1254-1258, (2007).
8. Vakili-pour Takaloo A., Mazar Atabaki M.R.D., Mokhtar K., "Corrosion Behavior of Heat Treated Nickel-Aluminum Bronze Alloy in Artificial Seawater", *Materials Sciences and Applications*, Vol. 2, pp. 1542-1555, (2011).
 9. Exner A.S.a.H.E., "The Corrosion of Nickel-Aluminium Bronzes in Seawater-I. Protective Layer Formation and the Passivation Mechanism", *Corrosion Science*, Vol. 34, pp. 1793, (1993).
 10. Kear G., Stokes K.R., Walsh F.C., "Electrochemical Corrosion Behaviour of 90-10Cu-Ni Alloy in Chloride-Based Electrolytes", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 34, pp. 659, (2004).
 11. Kear G., Stokes K.R., Walsh F.C., "Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media—A Critical Review", *Corrosion Science*, Vol. 47, pp. 1694, (2004).
 12. Kear G., B.D.B.a.F.C.W., "Electrochemistry of Non-Aged 90-10 Copper-Nickel Alloy (UNS C70610) as a Function of Fluid Flow Part 1: Cathodic and Anodic Characteristics", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 1889-1898, (2007).
 13. Hasan F., Lorimer G.W., Ridley N., "The Morphology, Crystallography, and Chemistry of Phases in s-Cast Nickel-Aluminum Bronze", *Metallurgical Transactions*, Vol. 13, pp. 1337, (1982).
 14. Culpán E.A., "Microstructural characterization of nickel aluminium bronze". *Journal of Materials Science*, Vol. 13, pp. 1647-1657, (1978).
 15. Moradlou M., Emadi R., Meratian M., "Effect of Magnesium and Nickel on the Wear and Mechanical Properties of Casting Bronzes", *Journal of American Science*, Vol. 7, pp. 717-722, (2011).
 16. Jahanafrooz A., Lorimer G.W., Ridley N., "Microstructural Development in Complex Nickel-Aluminum Bronzes", *Metallurgical Transactions*, Vol. 14, pp. 1951, (1983).
 17. Wharton J.A., Stokes K.R., "Analysis of nickel-aluminium bronze crevice solution chemistry using capillary electrophoresis", *Electrochemistry Communications*, Vol. 9, No. 5, pp. 1035-1040, (2007).
- R.J.K. Wood, S.P.H., D.J. Schiffrin, "Mass transfer effects of non-cavitating seawater on the corrosion of Cu and 70Cu-30Ni", *Corrosion Science*, 1990. 30: p. 1181-1201.
19. K.S. Tan, J.A.W., R.J.K. Wood, "Solid Particle Erosion-Corrosion Behavior of a Novel HVOF Nickel Aluminum Bronze Coating for Marine Applications-Correlation Between Mass Loss and Electrochemical Measurements", *Wear*, 2005. 258: p. 629-640.
 20. McCafferty E., "Introduction to Corrosion Science", Springer, (2010).
- T. Jiang, G.M.B., Determination of the kinetic parameters of oxygen reduction on copper using a rotating ring single crystal disk assembly ($RRD_{Cu(h k l)E}$), *Electrochim. Acta*, 52: p. 4487-4496, (2007).

22. H. Huang, X.G., G. Zhang, Z. Dong, The effects of temperature and electric field on atmospheric corrosion behavior of PCB-Cu under absorbed thin electrolyte layer, *Corrosion Science*, 53: p. 1700-1707, (2011).

ارزیابی استحکام و سختی کامپوزیت آلومینیم گرافیت تولید شده به دو روش SPS و CPS با اختلاط به روش همگن سازی در مایع *

حسین پاکدل نوقابی^(۱) سید عبدالکریم سجادی^(۲) ابوالفضل باباخانی^(۳)

چکیده

در این پژوهش، اختلاط پودرهای آلومینیم خالص و گرافیت برای تولید کامپوزیت‌های پایه آلومینیم، تقویت‌شده با ذرات پودر گرافیت، از روشی جدید به نام همگن سازی در مایع استفاده شد. میزان گرافیت در این پژوهش از صفر تا ۴/۵ درصد وزنی در نظر گرفته شد. از پودرهای حاصل از روش همگن سازی در مایع با دو روش تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای و پرس سرد - تفجوشی در کوره خلأ تحت فشار و دما و زمان‌های مختلف نمونه‌های کامپوزیتی تولید شد. به منظور بررسی ریز ساختار، نمونه‌های حاصل به وسیله میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی بررسی و تحلیل شدند. همچنین به منظور بررسی خواص مکانیکی، نمونه‌ها تحت آزمون‌های فشار و سختی سنجی (برینل) قرار گرفتند. بررسی نتایج و مشاهدات، توزیع ذرات گرافیت در زمینه ی آلومینیم با روش همگن سازی در مایع بهبود چشمگیری را نشان داد که همین امر باعث بهبود خواص مکانیکی شده است. همچنین افزودن گرافیت تا سه درصد وزنی بطور بسیار یکنواخت در زمینه و بدون کلوخه شدن رخ داد. در این روش اختلاط، با افزودن گرافیت تا درصد بهینه، سختی و استحکام فشاری افزایش یافت. با توجه به نتایج آزمون فشار، میزان استحکام فشاری به دست آمده از این روش اختلاط، نسبت به سایر روش‌های تولید این کامپوزیت حداقل ۴۳/۲ درصد افزایش داشت. حتی این استحکام با تغییر برخی پارامترهای تفجوشی مانند، فشار در روش تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای، به ۱۰۴/۸ درصد افزایش نسبت به سایر روش‌های همگن سازی این کامپوزیت هم رسید. همچنین، نمونه با درصد بهینه (سه درصد گرافیت)، دارای افزایش استحکام فشاری تا ۱۳۸/۷ درصد و افزایش سختی تا ۶۹/۶ درصد نسبت به آلومینیم خالص بود.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت آلومینوم/گرافیت، همگن سازی در مایع، تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای، پرس سرد، استحکام فشاری، سختی.

Assessment of Compressive Strength and Hardness of Al-Gr Composites Produced Using Liquid Homogenization Followed by Cold-Press and SPS

H. Pakdell Noghabi

S. A. Sajjadi

A. Babakhani

Abstract

A relatively new method, homogenization in liquid phase, was used to produce aluminum-matrix composite reinforced by graphite particles. The graphite content was chosen from zero to 4.5wt.% in this study. Composite samples were produced using the mixed powder by two ways: spark plasma sintering and cold-press sintering under different pressure, temperature and time conditions. The specimens' microstructure was investigated by optical microscopy and scanning electron microscopy. To evaluate the mechanical properties of the samples, compression tests and hardness measurements were performed. According to the results, homogenization in liquid phase method caused significant improvements in the distribution of graphite particles in the matrix. Improved mechanical properties were obtained at 3wt.% graphite. According to the results, the compressive strength of Al-2.5wt.% Gr composite, obtained from this mixing process and cold-press sintering, was increased at least 113.8% compared to the pure aluminum. Moreover, SPS process increased the strength of Al-3wt.% Gr composite to about 206.2%, compared to pure aluminum.

Key Words Aluminum-Matrix composite; Graphite; Liquid phase homogenization; SPS; Compressive Strength; hardness.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۱/۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۷/۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد.

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

Email: sajjadi@um.ac.ir

(۳) استاد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد.

مقدمه

کامپوزیت‌های آلومینوم/گرافیت با قابلیت خود روانکاری و خواص سایشی مطلوب به دلیل تشکیل فیلم روانکار بر سطح [6-1]، سبک بودن [1 و 7]، قابلیت ماشین‌کاری بهتر نسبت به زمینه [8]، ضریب انبساط حرارتی کم، و قابلیت جذب ارتعاش [9-11]، پتانسیل بالایی را برای ساخت آستر سیلندر، پیستون، یاتاقان‌ها و کاربردهای عمومی مهندسی دارا می‌باشند [12 و 13].

از جمله روش‌های اقتصادی جهت ساخت کامپوزیت‌های آلومینوم / گرافیت روش متالورژی پودر می‌باشد [1 و 14]. مراحل اصلی تولید در این روش شامل مخلوط‌سازی، تراکم‌سازی و تف‌جوشی مخلوط پودری آلومینیم و گرافیت است [1]. حضور گرافیت در زمینه‌ای از آلیاژ آلومینیم، گاهی اوقات باعث افزایش خواص مکانیکی می‌شود [15 و 16] ولی گاهی اوقات باعث کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت نسبت به آلیاژ می‌شود [12 و 17-19]. نتایج برخی تحقیقات نشان داد که سختی و استحکام فشاری نمونه‌های کامپوزیت‌های آلومینوم/گرافیت، تا یک مقدار بهینه‌ای، افزایش یافته است [15 و 16]. ولی تحقیقاتی نیز انجام گرفته‌اند که در آنها کاهش سختی کامپوزیت‌های آلومینوم/گرافیت را با افزایش درصد گرافیت نشان می‌دهند [12 و 17]. خواص کششی کامپوزیت‌های آلومینوم/گرافیت تحت تاثیر مقدار گرافیت می‌باشد به‌طوری که معمولاً با افزایش درصد گرافیت خواص کششی کامپوزیت کاهش می‌یابد [18]. همچنین گزارش شده است چقرمگی شکست کامپوزیت‌های آلومینوم/گرافیت با افزایش مقدار گرافیت کاهش می‌یابد [19]. مطالعات انجام گرفته روی کامپوزیت‌های آلومینوم/گرافیت نشان داده که انجام عملیات حرارتی با توجه به آلیاژ زمینه باعث بهبود خواص سایشی و مکانیکی این دسته از کامپوزیت‌ها می‌گردد [20 و 21].

مشخص است که اولین نیاز یک کامپوزیت برای نشان دادن کارایی بالایی آن، توزیع یکنواخت فاز تقویت‌کننده است. آگلمره شدن ذرات تقویت‌کننده

باعث افت خواص مکانیکی می‌شود. پس تا زمانی که ذرات تقویت‌کننده در زمینه بطور یکنواخت توزیع شود و کلوخه شدن رخ ندهد، خواص مکانیکی افت نمی‌کند. یکی از روش‌های تف‌جوشی در متالورژی پودر روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (spark plasma sintering-SPS) است. در روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، مخلوط پودر آلومینیم-گرافیت درون قالب استوانه‌ای شکل ریخته می‌شود و با اعمال همزمان فشار و جریان الکتریکی و ایجاد جرقه بین ذرات، تف‌جوشی پودرها انجام می‌شود. این روش در مقایسه با روش فشردن گرم در مدت کوتاه‌تر و دمای پایین‌تر انجام می‌شود و بازدهی این روش بسیار بالاست، زیرا انواع مکانیزم‌های گرمایش مختلف (پلاسمایی و ژولی) با تغییر شکل پلاستیک به طور همزمان انجام می‌شود و بنابراین، پیوند بین ذرات تف‌جوشی شده آن قوی‌تر خواهد شد. همچنین از آنجایی که فقط لایه‌های سطحی ذرات پودر در این روش گرم می‌شوند، (دمای میانگین توده‌ی پودر نسبتاً پایین می‌باشد)، باعث خالص‌سازی و فعال‌سازی بهتر سطح ذرات پودر (تبخیر آلودگی‌های از پیش موجود در سطح ذرات پودر) نیز می‌شود. همچنین نرخ گرمایش در این روش بالاست و زمان فرآیند بسیار کم است [22].

در تحقیق حاضر، از یک روش جدید با نام روش همگن‌سازی در مایع که برای اولین بار توسط این گروه تحقیقاتی در دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد ابداع شده، برای اختلاط و تولید مخلوط پودری آلومینوم/گرافیت استفاده شده است. روش همگن‌سازی در مایع، که آماده‌سازی پودر توسط همگن و یکنواخت کردن اجزا کامپوزیت در یک محلول ابی و به کمک دستگاه آلتراسونیک انجام می‌شود، برای تولید کامپوزیت به روش متالورژی پودر استفاده شده است. با استفاده از روش همگن‌سازی در مایع امکان توزیع یکنواخت ذرات ریز وجود دارد. بنابراین، این روش یک فرآیند کارآمد برای ارتقاء تولید مواد توسط متالورژی پودر است. مقدار

استحکام بخشی توسط ذرات ریز، وابسته به نوع ذرات، اندازه، مورفولوژی، کسر حجمی و توزیع آنها می باشد. موضوع این تحقیق، بررسی استحکام فشاری و سختی کامپوزیت های زمینه آلومینیم که توسط ذرات گرافیت تقویت شده است می باشد. پودرهای اولیه مورد نیاز به روش همگن سازی در مایع تهیه شده است و تولید آن به دو روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای و پرس سرد-تف جوشی (CPS (cold press sintering) در کوره خلأ انجام شده است. همچنین به بررسی تاثیر در صد وزنی گرافیت روی استحکام فشاری پرداخته شده است. اگرچه در این تحقیق تنها تاثیر مقدار ذرات افزودنی و فشار و دما و زمان بررسی شده است ولی عوامل و پارامترهای دیگری نیز می توانند روی خواص مکانیکی کامپوزیت موثر باشند از جمله: زمان آلتراسونیک کردن مخلوط پودر، فرکانس آلتراسونیک کردن، شرایط اتمسفری خشک نمودن پودر، شرایط فشرده سازی پودر، شرایط تف جوشی از قبیل: جریان و شرایط اتمسفری و زمان، اندازه ذرات تقویت کننده و پودر آلومینیم، و خلوص پودر آلومینیم و پودر گرافیت مورد استفاده.

مواد و روش تحقیق

مواد در این آزمایش از پودر آلومینیم با خلوص بالا (۹۹/۹٪) با اندازه ی دانه ۴۵ میکرومتر به عنوان زمینه کامپوزیت و پودر گرافیت با استاندارد UF4 (با اندازه ۱۰ میکرومتر) به عنوان ماده ی تقویت کننده استفاده شد. پودر آلومینیم محصول هند بود و پودر گرافیت نیز از کارخانه متالورژی پودر مشهد تهیه گردید. از استون نیز به عنوان ماده همگن کننده در فاز مایع در طی مراحل آماده سازی استفاده شد.

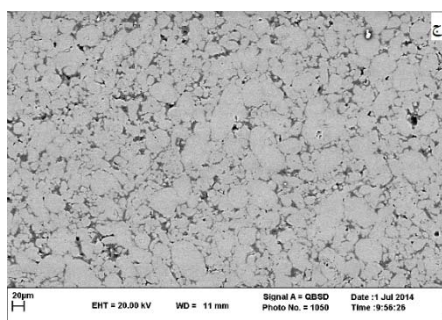
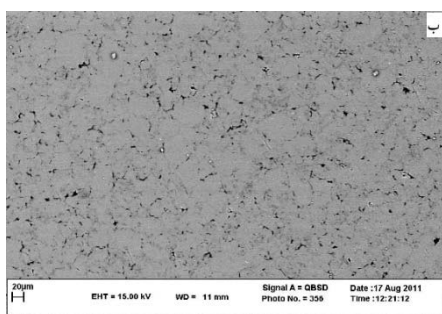
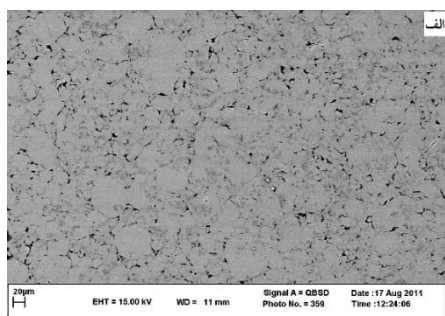
روش انجام آزمایش. ابتدا مقدار مورد نیاز گرافیت و آلومینیم برای تولید کامپوزیت با مقادیر گرافیت صفر و ۱/۵، ۲/۵، ۳، ۳/۵ و ۴/۵ درصد وزنی توزین و بعد گرافیت های مربوط به هر نوع کامپوزیت در بشرهای جداگانه در استون ریخته شد و به مدت ۱ ساعت در

دستگاه آلتراسونیک قرار گرفت. سپس پودر آلومینیم به محلول حاصل از مرحله ی قبل به آهستگی اضافه شد و دوباره به مدت ۴ در ساعت در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفت. آنگاه مخلوط حاصل فیلتر شد و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و اتمسفر خلأ در دستگاه آون به مدت ۶ ساعت خشک گردید. سپس عملیات پرس و تف جوشی پودر مخلوط خشک شده حاصل به روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای و به روش پرس سرد-تف جوشی در کوره خلأ انجام شد. در روش تف جوشی پلاسمای جرقه ای ابتدا پودر خشک شده حاصل در یک قالب استوانه ای گرافیتی با قطر خارجی ۲۰ میلیمتر، قطر داخلی ۶ میلیمتر و ارتفاع ۲۵ میلیمتر با فشار مناسب (۱۴، ۲۸، ۳۸/۵ و ۴۵/۵ مگاپاسکال) فشرده شدند، و سپس تف جوشی در دمای ۵۹۰ درجه سانتیگراد و شرایط اتمسفری خلأ ۱۰-۲ Torr و به مدت زمان مناسب (۳۹۰ ثانیه و ۶۰۰ ثانیه) و با جریان الکتریکی مستقیم پالسی با چگالی ۷ آمپر بر میلیمتر مربع انجام شد. آنگاه در شرایط خلأ نمونه ها سرد شدند. یکی از مهمترین ویژگی های تف جوشی پلاسمای جرقه ای سرعت گرمایش بسیار بالای این روش نسبت به روش های معمولی تف جوشی است. بررسی تغییرات دما در حین تف جوشی با قرار دادن ترموکوپل در جداره قالب گرافیتی اندازه گیری شد. پس از تف جوشی پودرهای مورد نظر، جریان الکتریکی قطع و نمونه به صورت طبیعی در محیط خلأ سرد شد. در نهایت نمونه های استوانه ای شکل با قطر ۶ و طول ۱۰ میلیمتر تولید شدند.

برای روش پرس سرد-تف جوشی در کوره خلأ، ابتدا مخلوط پودر خشک شده حاصل از فرایند همگن سازی در فاز مایع در فشار ۵۰۰ مگاپاسکال به صورت سرد فشرده شدند. در ادامه، کامپوزیت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر خلأ به مدت ۶ ساعت تف جوشی گردیدند و در همان محیط (خلأ) سرد شدند.

نمونه های حاصل ابتدا تحت بررسی های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی قرار

ایجاد کردند [23]. این توده‌های گرافیتی، با افزایش درصد گرافیت کامپوزیت بیشتر می‌شوند.



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت های (الف) Al - 1.5 % Gr (ب) Al - 3 % Gr (ج) Al - 4.5 % Gr تولید شده به روش همگن سازی در مایع و سپس پرس سرد-تفجوشی شده

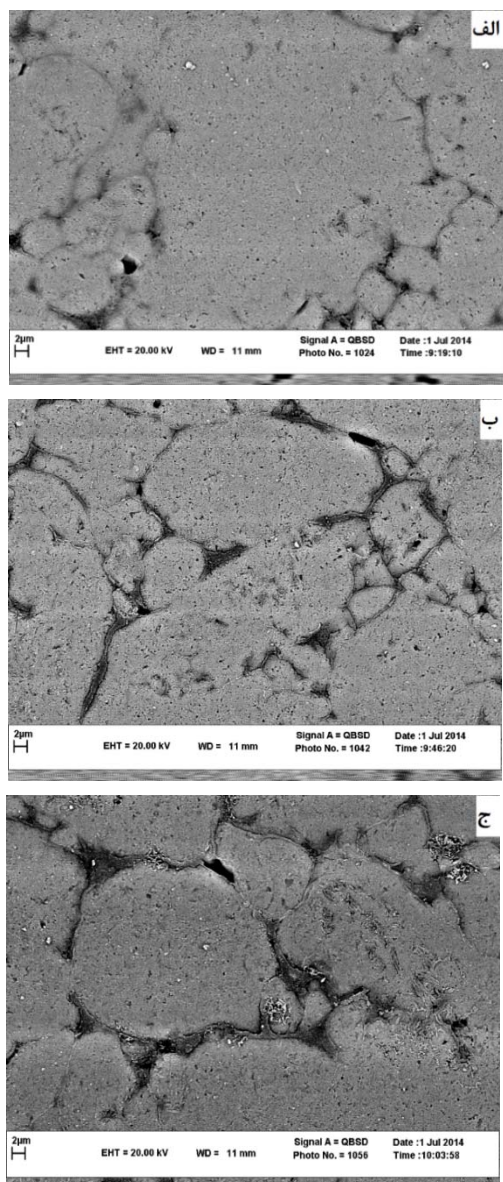
طبق مشاهدات می‌توان بیان نمود که با استفاده از روش همگن سازی در مایع با افزایش درصد گرافیت، تا یک اندازه‌ی بهینه‌ای (تا سه درصد گرافیت) کلوخه شدن اتفاق نمی‌افتد و یکنواختی توزیع خود را حفظ می‌کند. ولی بعد از این درصد بهینه با افزودن گرافیت کمی از یکنواختی کاهش می‌یابد اما در عین حال باز هم یکنواختی و همگن بودن آن نسبت به نمونه‌های مشابه

گرفتند. سپس آزمون فشار به وسیله دستگاه آزمایش فشار و کشش مدل Zwick/2250 (طبق استاندارد ASTM E9 با نسبت ارتفاع به قطر ۱/۵ انجام شد. نرخ کرنش 0.03 s^{-1} و آزمون تا افت ناگهانی تنش که مرحله شکست در نظر گرفته شده، ادامه یافت. برای کاهش اصطکاک در سطوح بین فک دستگاه و نمونه از روان ساز گریس استفاده گردید. همچنین سطح مقطع عرضی نمونه‌های تحت آزمایش فشار، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. سپس سختی نمونه‌ها به وسیله سختی سنجی برینل (HB) با نیروی ۵ کیلوگرم نیرو از میانگین ۵ اندازه گیری برای هر نمونه تعیین گردید.

نتایج و بحث

ریز ساختار طبق تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی (شکل‌های (۱) و (۲))، گرافیت در زمینه به دو صورت مشاهده می‌شود. نوع اول گرافیت‌ها به صورت توده‌ای بسیار ریز (ترجیحا کروی) در بخش‌هایی از زمینه به صورت همگن با توزیع یکسان قرار دارند. نوع دوم گرافیت‌ها به صورت لایه‌های نازک کشیده شده بسیار کوتاه در زمینه دیده می‌شوند. در حالی که گزارش شده است وقتی اختلاط با استفاده از روش آسیاکاری انجام شده و پرس گرم در فشار ۴۵۰ مگاپاسکال و تفجوشی در کوره در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد صورت گرفته است، گرافیت‌ها به صورت لایه‌های کشیده و کلوخه‌های بزرگ در زمینه دیده می‌شوند [۲۲]. گرافیت توده‌ای هرچه بزرگ‌تر و توزیع آن ناهمگن‌تر باشد، باعث بوجود آمدن محل‌های تمرکز تنش در ساختار می‌شود و همین امر موجب کاهش خواص مکانیکی می‌گردد. گزارش شده است در نمونه‌هایی که آماده سازی پودر و اختلاط آن توسط آسیاکاری و تفجوشی توسط تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای انجام شده، نیز توزیع گرافیت به صورت کاملا همگن و یکنواخت نبوده و توده‌های گرافیت بزرگی وجود داشته‌اند که حتی با سنباده‌زنی، لایه‌هایی از این توده‌ها کنده و حفراتی را

در مایع و سپس پرس سرد-تفجوشی شده با نمونه‌هایی که به روش همگن شده در فاز مایع و سپس تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای می‌توان متوجه شد. نتایج نشان داد که همگن‌سازی یکنواخت‌تری از توزیع گرافیت در نمونه‌های ساخته شده با روش همگن‌سازی در مایع و سپس تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده به وجود آمده است.



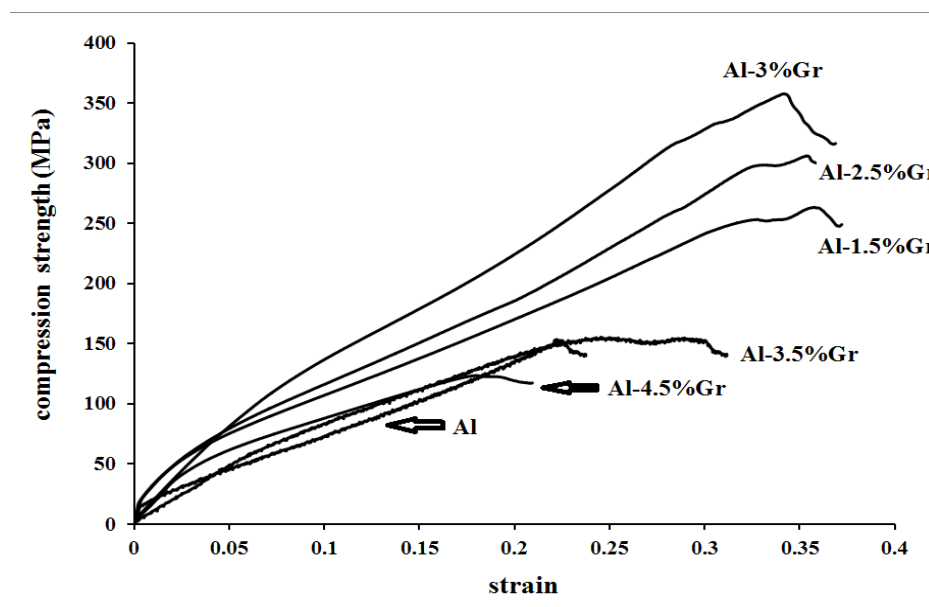
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت‌های الف- ۱.۵٪ Gr - Al - ۳٪ Gr - ج- ۴.۵٪ Gr - Al تولید شده به روش همگن شده در مایع و سپس تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده

تولید شده با روش‌های دیگری مانند آسیاکاری بیشتر است. همچنین مقدار این درصد بهینه گرافیت (آلومینیم با سه درصد گرافیت) بسیار بیشتر از درصد بهینه گرافیت برای کامپوزیت‌های مشابه تولید شده به روش‌های جدید دیگر، که تلاش شده است به توزیع همگن دست یابد، است. گفتنی است براساس مطالعات انجام شده حداکثر درصد بهینه گزارش شده در سایر روش‌های همگن‌سازی ۱ درصد وزنی بوده است. این توزیع یکنواخت‌تر و نیز کوچک‌تر بودن توده‌های گرافیتی روی بهبود خواص مکانیکی و خوردگی تأثیر زیادی دارد که نتیجه این امر از نتایج آزمون‌های مکانیکی به وضوح مشاهده می‌شود. بعد از درصد بهینه گرافیت، هر چه میزان و اندازه‌ی گرافیت‌های توده‌ای افزایش داشته باشد، هر چند که توزیع آنها در زمینه یکنواخت باشد، می‌تواند باعث کاهش در خواص مکانیکی شود. نتایج مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که اختلاط ذرات گرافیت در آلومینیم با دو روش متفاوت موجب توزیع متفاوتی از گرافیت‌های لایه‌ای می‌شود [۲۲]. در آن گزارش آمده است که گرافیت‌های لایه‌ای در روش اختلاط با استفاده از روش آسیاکاری و پرس گرم در فشار ۴۵۰ مگاپاسکال و تفجوشی در کوره در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد طول بیشتری نسبت به زمانی که با روش همگن‌سازی در مایع مخلوط شده‌اند دارند به طوری که تقریباً خطوط گرافیت به صورت موازی و ممتد می‌باشند. در تحقیق حاضر نیز مشخص شد که روش همگن‌سازی در مایع باعث می‌شود که خطوط گرافیت لایه‌ای منقطع و بسیار کوتاه‌تر و نازک‌تر شوند که همین امر موجب بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت می‌گردد. همچنین مشخص شد که با افزایش درصد گرافیت، ضخامت لایه‌های گرافیتی تجمع یافته افزایش می‌یابد. ضمناً به این نکته توجه شود که در روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای به علت ایجاد پلازما و دمای بالاتر سطح ذرات، سیلان ذرات و جابجایی آنها به صورت موضعی به وجود می‌آید که موجب تراکم بیشتر آنها نسبت به روش پرس سرد-تفجوشی می‌شود. این موضوع را با مقایسه نمونه‌های آسیاکاری و تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده و همچنین نمونه‌های همگن شده

مقدار ۱۲۳/۵۹۸ مگاپاسکال به ترتیب بیشینه و کمینه می‌باشند.

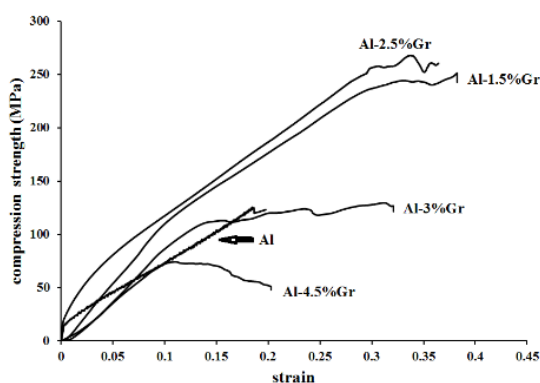
در این تحقیق وقتی که بهینه‌ترین درصد گرافیت بدست آمد، تأثیر پارامترهای زمان و فشار تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای روی استحکام فشاری نمونه Al-3%Gr بررسی شد. برای این کار ابتدا پودرهای آلومینیم-گرافیت همگن شده در فاز مایع، یک بار در فشار ۳۸/۵ مگاپاسکال و زمان ۳۹۰ ثانیه و بار دیگر در فشار ۲۸ مگاپاسکال ولی در زمان بیشتر (۶۰۰ ثانیه) مورد تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای قرار گرفتند. همچنین نمونه‌ای در فشار ۴۵/۵ مگاپاسکال و همان زمان ۳۹۰ ثانیه و نمونه‌ای دیگر در فشار ۴۵/۵ مگاپاسکال ولی در زمان بیشتر (۶۰۰ ثانیه) تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای شدند. نتایج حاصله در شکل (۴) ارائه شده است. توضیح اینکه چون آزمون فشار در این کار تحقیقاتی تا مرحله افت ناگهانی تنش که مرحله شکست در نظر گرفته شده، انجام شده است در اینجا منظور از استحکام فشاری، بیشترین استحکامی است که نمونه تا قبل از شکست تحمل کرده است.

آزمون فشار نمودار آزمون فشار برای نمونه‌های با درصدهای مختلف گرافیت در فشار ۲۸ مگاپاسکال و مدت زمان تف‌جوشی ۳۹۰ ثانیه در شکل (۳) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود استحکام فشاری در کامپوزیت با ۱/۵ درصد وزنی گرافیت بسیار بیشتر از آلومینیم خالص است و با افزودن گرافیت تا ۳ درصد این استحکام رو به افزایش است. به عبارت دیگر بهینه‌ترین و بیشترین استحکام فشاری در کامپوزیت Al-3%Gr (در این شرایط دمایی و فشاری) می‌باشد. با افزودن گرافیت بیش از ۳ درصد وزنی، استحکام فشاری نمونه کمتر از استحکام فشاری نمونه ۱/۵ درصد می‌شود و هرچه درصد گرافیت بیشتر شود، استحکام فشاری باز هم بیشتر کاهش می‌یابد. علت افزایش استحکام را ناشی از توزیع یکنواخت گرافیت در زمینه آلومینیم و عدم کلوخه شدن و کاهش تخلخل تا درصد بهینه، می‌توان بیان کرد. اما بیش از درصد بهینه کم‌کم تجمعات کروی کوچک ایجاد می‌شود. استحکام فشاری نمونه‌ی ۳ درصد با مقدار ۳۵۸ مگاپاسکال و استحکام فشاری نمونه‌ی ۴/۵ درصد با



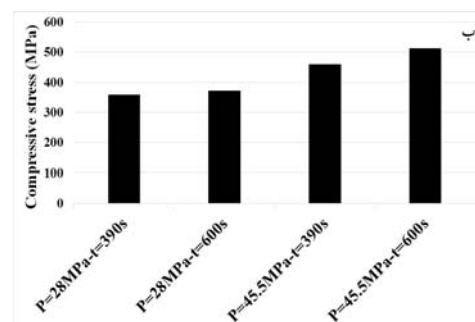
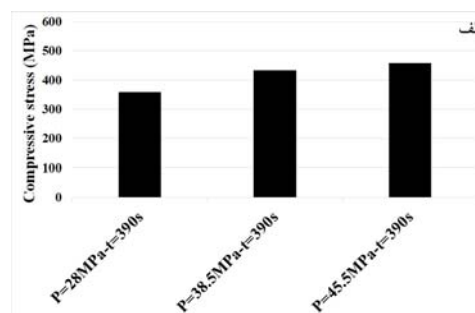
شکل ۳ نمودار آزمون فشار نمونه‌های کامپوزیتی و خالص تولید شده به روش همگن سازی در فاز مایع و تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در فشار ۲۸ مگاپاسکال و تف‌جوشی شده به مدت زمان ۳۹۰ ثانیه

فشاری نمونه‌ی ۲/۵ درصد با مقدار ۲۶۸ مگاپاسکال و استحکام فشاری نمونه‌ی ۴/۵ درصد با مقدار ۷۴ مگاپاسکال به ترتیب بیشینه و کمینه می‌باشند. همانطور که مشاهده می‌شود که استحکام فشاری با افزودن گرافیت به مقدار ۱/۵ درصد وزنی بیشتر از آلومینیم خالص است و با افزودن درصد گرافیت تا ۲/۵ درصد این استحکام رو به افزایش است. به عبارت دیگر بهینه‌ترین و بیشترین استحکام فشاری مربوط به کامپوزیت Al-2.5%Gr می‌باشد. با افزودن گرافیت به مقدار بیش از ۲/۵ درصد وزنی، استحکام فشاری کمتر از ۱/۵ درصد و حتی آلومینیم خالص می‌باشد و هرچه درصد گرافیت بیشتر شود، استحکام فشاری بیشتر کاهش می‌یابد. علت آن را در توزیع یکنواخت گرافیت در زمینه آلومینیم و عدم کلوخه شدن و کاهش تخلخل تا درصد بهینه، می‌توان بیان کرد. بطوریکه بیش از درصد بهینه، کم‌کم تجمعات کروی کوچک ایجاد شد.



شکل ۵ نمودار آزمایش فشار نمونه‌های کامپوزیتی و خالص تولید شده به روش همگن‌سازی در فاز مایع و پرس سرد-تف‌جوشی شده

مزیت ارزشمندی که روش همگن‌سازی در فاز مایع، چه در نمونه‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای شده و چه در نمونه‌های پرس سرد-تف‌جوشی شده نسبت به سایر روش‌های تولید کامپوزیت آلومینیم گرافیت دارد این است که درصد بهینه (به همراه عدم کلوخه شدن و داشتن توزیع یکنواخت) در روش همگن‌سازی در فاز مایع، ۳ و ۲/۵ درصد است در حالی که در سایر روش‌های تولید



شکل ۴ نمودار استحکام فشاری نمونه‌های کامپوزیتی Al-3%Gr تولید شده به روش همگن‌سازی در فاز مایع و تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در الف) فشارهای مختلف، و ب) فشارها و زمان‌های مختلف باهم

همانطور که مشاهده می‌شود در فشارهای تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای کمتر از ۳۸/۵ مگاپاسکال، افزایش فشار تأثیر بیشتری نسبت به افزایش زمان تف‌جوشی روی استحکام فشاری داشته است. البته افزایش زمان هم باعث افزایش استحکام فشاری شد، ولی به مقدار کمتر. اما بیشتر باعث افزایش تغییر شکل مومسان می‌شود که به علت تف‌جوشی بیشتر در همان دمای قبلی است. در فشارهای بالا (۴۵/۵ مگاپاسکال)، افزایش زمان کمی بیشتر تأثیرگذار است.

آزمایش فشار برای نمونه‌هایی با روش همگن‌سازی در فاز مایع ولی با فشار ۵۰۰ مگاپاسکال به صورت سرد و تف‌جوشی در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد و زمان ۶ ساعت در اتمسفر خلأ نیز انجام شد که نتایج حاصله در شکل (۵) ارائه شده است. باتوجه به شکل مشاهده می‌شود مقاومت به فشار نمونه‌ی با ۲/۵ درصد گرافیت از سایر نمونه‌ها بیشتر و مقاومت به فشار نمونه‌ی با ۴/۵ درصد گرافیت از سایرین کمتر می‌باشد. استحکام

استحکام مشاهده می‌شود. در نمونه‌های کامپوزیتی با مقادیر بیشتر از $3/5$ درصد وزنی گرافیت، استحکام کمتری نسبت به نمونه آلومینیمی خالص مشاهده می‌شود. همچنین در نمونه حاوی $3/5$ درصد وزنی گرافیت کاهش استحکام نسبت به نمونه با 3 درصد وزنی گرافیت مشاهده می‌شود. این پدیده را می‌توان به عدم توزیع یکنواخت و تجمع گرافیت در اثر افزایش مقدار وزنی آنها در سیستم نسبت داد که در نتیجه باعث ایجاد نقاط تمرکز تنش در این نمونه‌ها شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه‌ی حاوی $3/5$ درصد وزنی گرافیت، توزیعی تقریباً یکنواخت از گرافیت روی سطوح ذرات آلومینیم بوجود آمده است. با این حال توده‌های بسیار کوچک گرافیتی هنوز روی سطح ذرات آلومینیم نیز مشاهده می‌شود که احتمال داده می‌شود با کاهش درصد وزنی در نمونه‌ی حاوی $3/5$ درصد گرافیت این نقاط کاهش پیدا کرده باشند چون استحکام این نمونه‌ها نسبت به نمونه $3/5$ درصد گرافیت افزایش یافته است. در واقع در نمونه $3/5$ درصد گرافیت، هم توزیع گرافیت‌ها دیده می‌شود و هم توده‌های ریز از گرافیت‌ها، که در حین اعمال تنش به این نمونه، توزیع گرافیت‌ها در زمینه آلومینیم باعث افزایش استحکام شده و توده‌های ریز گرافیت باعث تمرکز تنش و کاهش استحکام می‌گردد. نتایج بدست آمده از استحکام فشاری در مورد این نمونه نشان می‌دهد که در این رقابت حضور گرافیت‌ها بر اثر مضر تمرکز تنش توسط توده‌ها غلبه کرده و استحکام نسبت به نمونه آلومینیم خالص افزایش داشته است. ولی با افزایش درصد وزنی گرافیت در نمونه $4/5$ درصد، توده‌های حاصل از تجمع گرافیت‌ها افزایش یافته است که در تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی تهیه شده از این نمونه‌ها نشان داده شده است.

این مناطق تجمع به عنوان مراکز تمرکز تنش عمل نموده و شکست زود هنگام سیستم را سبب می‌شود. درصد کرنش نیز کاهش چشمگیری در این نمونه‌ها داشته است. این مسئله به خاطر شکست زود هنگام نمونه‌ها و

کامپوزیت آلومینیم-گرافیت حداکثر یک درصد بوده است. ضمناً همانطور که بیان شد درصد بهینه در حالت تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای سه درصد و همان پودرها با همان روش آماده‌سازی و اختلاط ولی پرس سرد-تفجوشی شده $2/5$ درصد است. این به خاطر جنبش و اختلاط بیشتر در روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای است که موجب همگنی بیشتر و خواص مکانیکی مطلوب‌تر می‌شود. به همین دلیل مقدار استحکام فشاری در روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای بسیار بیشتر از روش پرس سرد-تفجوشی و حتی سایر روش‌های دیگر تولید این کامپوزیت می‌باشد.

نکته‌ی دیگری که قابل توجه است این است که میزان استحکام فشاری در روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای بسیار بیشتر از نمونه‌های مشابه تولید شده با روش پرس سرد-تفجوشی یا سایر روش‌های دیگر است و این به خاطر بازدهی بالای روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای و نرخ گرمایش یکسان در تمام نمونه و داشتن پیوندهای قوی بین ذرات تفجوشی شده همچنین داشتن انواع مکانیزم‌های گرمایشی (پلاسمایی و ژولی) و تغییر شکل پلاستیک همزمان با تفجوشی شدن است.

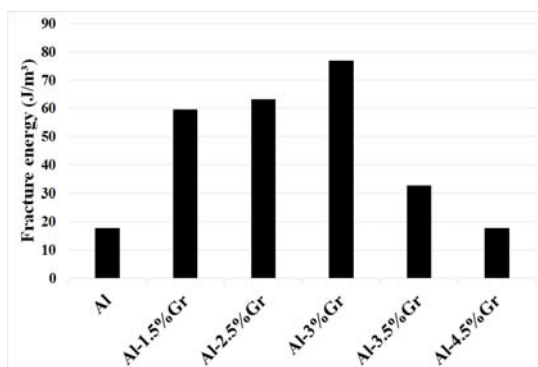
به‌طور کلی بدلیل توزیع یکنواخت گرافیت و کاهش میزان تخلخل در روش همگن‌سازی در مایع و ایجاد چسبندگی قوی بین ذرات پودر در روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، افزودن گرافیت به سیستم باعث افزایش خواص مکانیکی می‌شود.

حضور گرافیت در تغییر خواص فشاری نمونه‌های کامپوزیتی با درصدهای وزنی مختلف از گرافیت‌ها و همچنین برای مقایسه نمونه آلومینیم خالص نیز مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که مشاهده شد در نمونه‌های حاوی $1/5$ و $2/5$ و $3/5$ درصد وزنی گرافیت، استحکام فشاری نسبت به آلومینیم خالص افزایش یافته است. علت آن به خاطر توزیع یکنواخت گرافیت در زمینه آلومینیم است. ولی با افزایش درصد وزنی گرافیت در نمونه‌ها بیش از درصد بهینه، کاهش

می‌شود. توزیع مناسب و ایجاد اتصالات قوی گرافیت‌ها و زمینه منجر به جذب انرژی بالا توسط گرافیت‌ها می‌شود. علاوه بر این، گرافیت‌ها نقش مهمی را در ممانعت از رشد ترک بازی کرده و در نتیجه باعث بهبود چقرمگی شکست نمونه‌ی کامپوزیتی می‌گردد. به این ترتیب میزان افزایش انرژی جذب شده تا شکست به میزان توزیع گرافیت‌ها در زمینه برمی‌گردد. چنانچه مشاهده می‌شود در نمونه کامپوزیتی حاوی ۳/۵ درصد وزنی گرافیت، کاهش انرژی جذب شده تا شکست نسبت به نمونه حاوی ۳ درصد وزنی گرافیت به دلیل تجمع زیادتر گرافیت‌ها رخ داده است. بنابراین مشاهده می‌شود که چقرمگی پارامتری است که هم به استحکام و هم به انعطاف‌پذیری ماده بستگی دارد.

به منظور دستیابی به چقرمگی بهینه دو مطلب حائز اهمیت است:

اول اینکه تقویت‌کننده بتواند به صورت یک فاز ثانویه در زمینه توزیع شود و دوم اینکه زمینه بتواند یک چسبندگی بالایی داشته باشد که این مسئله روی پیوندها تأثیرگذار است.



شکل ۶ نمودار چقرمگی نمونه‌های کامپوزیتی و خالص تولید شده به روش همگن‌سازی در فاز مایع و تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در فشار ۲۸ مگاپاسکال و تف‌جوشی شده به مدت زمان ۳۹۰ ثانیه

نکته دیگری که در این تحقیق بدست آمد این است که چقرمگی در تمامی درصدهای گرافیت (۱/۵ تا ۴/۵) نسبت

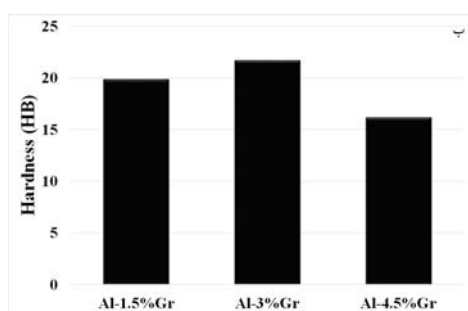
عدم شرکت گرافیت‌ها در تغییر شکل است. در تحقیقات مشابه نیز این مشکل مشاهده شده است. به طور مثال کوزوماکی [24]، با افزودن ۳ درصد وزنی گرافیت به سیستم، کاهش قابل توجه ۷۵ درصدی در تغییرات طول نسبت به نمونه خالص را مشاهده کرد که علت آن را عدم توزیع مناسب ذرات گرافیت در زمینه اعلام کرد.

واضح است که توزیع یکنواخت فاز تقویت‌کننده نرم درون زمینه اثرات مهمی روی خواص مکانیکی کامپوزیت دارد. افزایش درصد تقویت‌کننده تا مقدار بحرانی معمولاً باعث افزایش خواص مکانیکی، و بیش از آن باعث کاهش می‌شود و از طرفی هم افزایش درصد فاز تقویت‌کننده نرم با توزیع یکنواخت قابلیت فشردن پودر و پر شدن فضای خالی بین ذرات پودر را افزایش داده و باعث کاهش تخلخل می‌شود.

چقرمگی کامپوزیت‌های آلومینیم-گرافیت چقرمگی یک ماده میزان توانایی جذب انرژی تا مرحله شکست می‌باشد. یکی از راه‌هایی که می‌توان با آن چقرمگی را تعریف کرد این است که آن را برابر با سطح زیر منحنی تنش-کرنش فرض نمود. این مساحت نشان‌دهنده مقدار کار در واحد حجم است که می‌تواند روی ماده اعمال شود تا این که باعث شکست ماده گردد. بنابراین هرچه این مساحت بیشتر باشد، چقرمگی ماده نیز بیشتر است. تأخیر در رشد ترک که منجر به افزایش کرنش در نمونه‌های کامپوزیتی می‌شود، اشاره به بهبود چقرمگی شکست دارد. مواد ترد معمولاً استحکام بالایی داشته و در مقابل چقرمگی پایینی دارند.

شکل (۶) نشان می‌دهد که حضور گرافیت‌ها باعث بهبود انرژی جذب شده تا شکست در نمونه‌ی کامپوزیتی شده است.

مطالعات روی کامپوزیت آلومینیم-گرافیت نشان می‌دهد که آنها قادر به تغییر شکل الاستیک تحت تنش‌های بالا هم در کشش و هم در فشار می‌باشند که سبب جذب انرژی بالا توسط آنها در حین شکست



شکل ۷ الف) نمودار سختی کامپوزیت آلومینیم/گرافیت با درصد های مختلف گرافیت تولید شده به روش همگن سازی در فاز مایع و تفجوشی پلاسمای جرقه ای در فشار ۲۸ مگاپاسکال و ب) نمودار سختی کامپوزیت آلومینیم/گرافیت با درصد های مختلف گرافیت تولید شده به روش همگن سازی در فاز مایع و تفجوشی پلاسمای جرقه ای در فشار ۱۴ مگاپاسکال در این تحقیق به منظور بررسی تأثیر فشار تفجوشی پلاسمای جرقه ای روی سختی، مقدار سختی نمونه های کامپوزیتی در فشار کمتر (۱۴ مگاپاسکال) نیز بدست آمد که نتایج آن در (شکل ۷-ب) ارائه شده است.

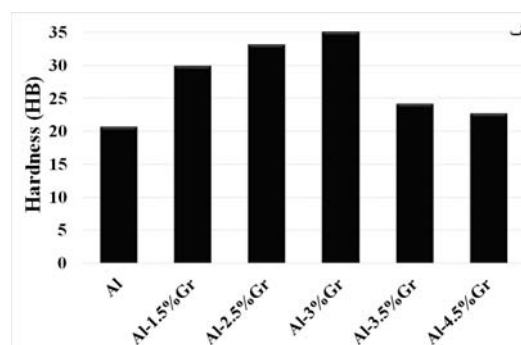
همانطور که طبق داده های شکل (۸) مشاهده می شود، در روش پرس سرد-تفجوشی نیز با افزایش درصد گرافیت، سختی کامپوزیت ابتدا تا یک درصد بهینه ای افزایش و سپس کاهش می یابد. علت آن این است که توزیع گرافیت در زمینه آلومینیم تا ۲/۵ درصد در این روش به طور یکنواخت و همگن و بدون کلوخه شدن انجام می شود که باعث افزایش سختی می گردد. با افزایش درصد گرافیت بیش از مقدار بهینه، تجمعات تقریباً کروی گرافیت و کلوخه شدن آن رو به رشد است و با توجه به اینکه گرافیت ماده ی نرم تری نسبت به آلومینیم است، طبیعی است که با افزایش درصد آن، سختی کامپوزیت کاهش یابد. ضمناً سختی کامپوزیت های Al-2.5%Gr و Al-1.5%Gr از آلومینیم خالص بیشتر است که ناشی از بهبود خواص مکانیکی آن می باشد.

به آلومینیم خالص بهبود یافته و بیشترین چقرمگی، در همان بهینه ترین درصد توزیع گرافیت یعنی ۳ درصد بود. **سختی سنجی.** نتایج سختی سنجی نمونه های ساخته شده در فشار ۲۸ مگاپاسکال در شکل (۷) ارائه شده است. طبق داده های نمودار مشاهده می شود که با افزایش درصد گرافیت، سختی کامپوزیت ابتدا تا یک درصد بهینه ای افزایش و سپس کاهش می یابد. علت آن این است که چون توزیع گرافیت در زمینه آلومینیم تا سه درصد در فشار تفجوشی پلاسمای جرقه ای ۲۸ مگاپاسکال به طور یکنواخت و همگن و بدون کلوخه شدن انجام می شود، باعث بهبود خواص مکانیکی شده و سختی رو به افزایش است. با افزایش درصد گرافیت بیش از مقدار بهینه، تجمعات تقریباً کروی گرافیت و کلوخه شدن آن رو به رشد است و از آنجایی که گرافیت ماده ی نرم تری نسبت به آلومینیم است، طبیعی است که با افزایش درصد آن، سختی کامپوزیت کاهش یابد.

طبق داده های

شکل (۷) مشاهده می شود که سختی نمونه ها با کاهش فشار تفجوشی پلاسمای جرقه ای نیز همین روند قبل را دارد اما مقدارش نسبت به نمونه های با فشار بیشتر، کمتر است که این بدیهی است زیرا در قطعات متالورژی پودر، با افزایش فشار پرس، سختی و استحکام و خواص مکانیکی نمونه ها افزایش می یابد.

در روش همگن سازی در مایع و پرس سرد-تفجوشی شده، سختی نمونه ها اندازه گیری و نتایج حاصل در شکل (۸) نشان داده شده است.



نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

۱- با استفاده از همگن‌سازی ذرات گرافیت در مایع و روش متالورژی پودر می‌توان یکنواختی بیشتری را در توزیع گرافیت ایجاد نمود، که این موجب افزایش و بهبود خواص مکانیکی می‌شود.

۲- با افزایش درصد گرافیت (۰، ۱/۵ و ۲/۵) تا درصد بهینه (۳ درصد)، میزان سختی ۶۹/۶ درصد (نسبت به آلومینیم خالص) افزایش یافت. در مقدار بیشتر از درصد بهینه (۳/۵ و ۴/۵ درصد گرافیت)، عکس این روند رخ داد.

۳- با افزایش درصد گرافیت بیش از درصد بهینه، بزرگتر شدن توده‌های کروی گرافیتی مشاهده می‌شود که به عنوان محل‌های تمرکز تنش و باعث کاهش خواص مکانیکی می‌شوند.

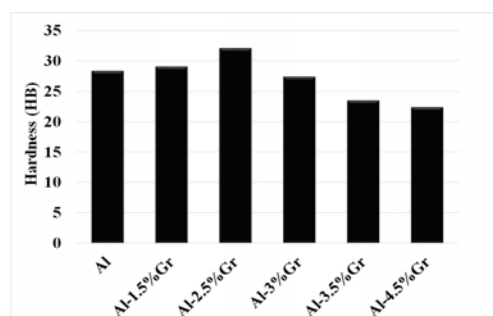
۴- در مقایسه با روش‌های دیگر، در این روش حذف عیوب ریخته‌گری از جمله جدایش اتفاق می‌افتد و نسبت به روش آسیاکاری نیز افزایش یکنواختی در توزیع گرافیت در زمینه مشاهده می‌شود که باعث افزایش خواص مکانیکی می‌شود.

۵- با افزایش فشار تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (از ۱۴ به ۲۸ مگاپاسکال)، میزان سختی ۶۱/۷ درصد افزایش پیدا کرد.

۶- با افزایش زمان تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (از ۳۹۰ ثانیه به ۶۰۰ ثانیه)، میزان تف‌جوشی نمونه، استحکام فشاری (تا ۱۱/۵ درصد) افزایش یافت. ولی تأثیر زمان تف‌جوشی کردن روی استحکام فشاری کمتر از تأثیر فشار است.

۷- نتایج نشان داد که روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای برای تف‌جوشی، بیشترین بازدهی را نسبت به روش پرس سرد-تف‌جوشی دارد.

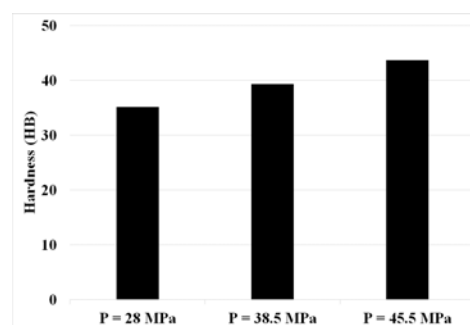
۸- با افزایش درصد گرافیت (۰ و ۱/۵ و ۲/۵) تا مقدار بهینه (۳ درصد)، میزان استحکام فشاری تا ۱۳۸/۷ درصد افزایش یافت. برای حالت مقدار بیشتر از درصد بهینه، عکس این روند رخ داد.



شکل ۸ نمودار سختی کامپوزیت آلومینیم/گرافیت با درصدهای مختلف گرافیت تولید شده به روش همگن‌سازی در مایع و پرس سرد-تف‌جوشی شده

همانگونه که مشاهده می‌شود افزودن گرافیت به ذرات پودر آلومینیم تا مقادیر تقریباً ۳ درصد وزنی و کمتر از آن باعث ایجاد یک ساختار شبکه‌ای در محل سختی‌سنجی شده و مقدار سختی را در این نمونه‌ها افزایش می‌دهد. ولی با افزایش درصد وزنی گرافیت باعث به هم چسبیدن و آگلومره شدن آنها شده که در نهایت افت سختی را در این نمونه‌ها بدنبال دارد.

شکل (۹)، نمودار سختی نمونه‌های کامپوزیتی Al-3%Gr تولید شده به روش همگن‌سازی در فاز مایع و تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در فشارهای مختلف را نشان می‌دهد که نتایج آن روند مشابهی با حالت نمونه‌های پرس سرد-تف‌جوشی شده را دارد. یا به عبارتی با افزایش فشار تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، سختی افزایش می‌یابد.



شکل ۹ نمودار سختی نمونه‌های کامپوزیتی Al-3%Gr تولید شده به روش همگن‌سازی در فاز مایع و تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در فشارهای مختلف

مراجع

1. Lin J. F., Shih M.G., Chen Y.W., "The tribological performance of 6061 aluminium materials in oil lubricants with EP additives", *Wear*, Vol. 198, pp. 58-70, (1996).
2. Rohatgi P.K., Liu Y., Yin M., Barr T., "A surface-analytical study of tribo-deformed aluminum alloy 319-10Vol graphite particle composite", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 123, pp. 213-218, (1990).
3. Basavara Jappa S., Chandramohan G., Davim J., "Application of Taguchi techniques to study dry sliding wear behavior of metal matrix composites", *Materials and Design*, Vol. 28, pp. 1393-1398, (2006).
4. Das S., Parasad S.V., Ramachandran T.R., "Tribology of Al-Si alloy - graphite composites: triboinduced graphite films and the role of silicon morphology", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 138, pp. 123-132, (1991).
5. Rohatgi P.K., Liu Y., Barr T., "Tribological behavior and surface analysis of tribo-deformed Al alloy-50 pct graphite particle composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 22, pp. 1435-1441, (1991).
6. Yang J.B., Lin C.B., Wang T.C., Chu H.Y., "The tribological characteristics of A356.2 Al alloy/Gr(p) composites", *Wear*, Vol. 257, pp. 941-952, (2004).
7. Ibrahim I.A., Mohamed F.A., Lavernia E.J., "Particulate reinforced metal matrix composites-a review", *Journal of Materials Science*, Vol. 26, pp. 1137-1156, (1991).
8. Liu H., Rohatgi P.K., "Tribological characteristics of aluminum-50 vol pct graphite composite", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 22, pp. 151-159, (1993).
9. Pillai U.T.S., Pal B.C., Satyanarayana K.G., Damodaran A.D., "Fracture behaviour of pressure die-cast aluminium-graphite composites", *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 1455-1461, (1995).
10. Parasad K., Das S., "The significance of the matrix microstructure on the solid lubrication characteristics of graphite in aluminium alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 144, pp. 229-235, (1991).
11. Wei J.N., Cheng H.F., Zhang Y.F., Han F.S., Zhou Z.C., Shui J.P., "Effects of macroscopic graphite particulates on the damping behavior of commercially pure aluminum", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 325, pp. 444-453, (2002).
12. Jha A.K., Prasad S.V., Upadhyaya G.S., "Preparation and properties of 6061 aluminium alloy/graphite composites by PM route", *Powder Metallurgy*, Vol. 32, pp. 309-313, (1989).
13. Biswas S., Srinivasa U., Seshan S., Rohatgi P.K., "Cast aluminum-graphite composites for industrial applications", *AFS Transactions*, Vol. 88, pp. 159-166, (1980).
14. Torralba J.M., Costa A.E., Velasco F., "PM aluminum matrix composites: an overview", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 133, pp. 203-206, (2003).
15. Latief F.H., Sherif El-Sayed M., "Effects of sintering temperature and graphite addition on the

- mechanical properties of aluminum", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 2129–2134, (2012).
16. Flores-Zamora M.I., Estrada-Guel I., Gonzalez-Hernandez J., Miki-Yoshida M., Martinez-Sanchez R., "Aluminum–graphite composite produced by mechanical milling and hot extrusion", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 434-435, pp. 518–521, (2007).
 17. Guo M.L., Tsao C.Y.A., "Tribological behavior of self-lubricating Aluminum/SiC/Graphite hybrid composites synthesized by the semi-solid powder densification method", *Composite Science and Technology*, Vol. 60, No. 1, pp. 65-74, (2000).
 18. Chu H., Liu K., Yeh J., "An insitu composite of Al (graphite, Al_4C_3) produced by reciprocating extrusion", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 277, pp. 25-32, (2000).
 19. Estrada-Guel I., Carreno-Gallardo C., Mendoza-Ruiz D.C., Miki-Yoshida M., Rocha-Rangel E., Martinez-Sanchez R., "Graphite nanoparticle dispersion in 7075 aluminum alloy by means of mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 483, No. 1-2, pp. 173–177, (2009).
 20. Lin C.B., Chang R.J., Wang W.P., "A study on process and tribological behavior of Al alloy /Gr(p) composite", *Wear*, Vol. 217, pp. 167-174, (1998).
 21. Gupta M., Lim S.C., Ng W.B., "Processing, microstructure, and mechanical properties of (Al-Cu)/Cu composites synthesized using partial liquid phase casting process", *Materials Science and Technology*, Vol. 13, pp. 584-589, (1997).
۲۲. تفریشی ر.، باباخانی ا.، "بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت آلومینیم گرافیت تولید شده به روش متالورژی پودر"، سومین همایش مشترک مهندسان متالورژی ایران، (۱۳۸۸).
23. Daneshvar Sh., Khoramshahi F., Khademi D., Yavari Mehrabani H., Babakhani A., "Fabrication of Aluminum–Graphite Composites by SPS Method", *The 3rd International Conference on Composites: Characterization, Fabrication and Application (CCFA-3)*", Tehran, Iran, (2012).
 24. Kuzumaki T., Miyazawa K., Ichinose H., Ito K.J., "Processing of carbon nanotubes aluminium composite", *Materials Research*, Vol. 13, No. 9, pp. 2445–2449, (1998).

تأثیر نیتروژن بر ریزساختار و خواص مکانیکی و خوردگی فولادهای زنک زن آستنیتی بدون نیکل *

سید محسن صالحی^(۱) شهرام خیراندیش^(۲) سید مهدی عباسی^(۳)

چکیده

مقادیر متفاوتی از نیتروژن به فولادهای زنک زن آستنیتی بدون نیکل پر منگنز به کمک فروآلیاژ نیتريدی اضافه شد. ریزساختار توسط میکروسکوپ نوری، خواص مکانیکی توسط سختی سنجی و کشش مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین خواص خوردگی توسط طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون بررسی شد. نتایج نشان داد که فولاد پر نیتروژن و کم نیتروژن به ترتیب دارای ساختار آستنیتی و آستنیت + فریت است. افزایش نیتروژن باعث افزایش استحکام تسلیم و استحکام کشش نهایی و سختی می شود. علاوه بر این، افزایش نیتروژن باعث کاهش چگالی جریان و جابجایی پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت تر می شود.

واژه های کلیدی فولادهای زنک زن آستنیتی، نیتروژن، خواص مکانیکی، خوردگی.

Effects of Nitrogen on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior in Nickel-Free Austenitic Stainless Steels

S. M. Salehi SH. Kheirandish S. M. Abbasi

Abstract

Different amounts of nitrogen were added to nickel-free high manganese austenitic stainless steels with addition of a nitrided ferroalloy. The microstructure was evaluated by optical microscopy and the mechanical properties were determined by macro-hardness and tensile tests. The corrosion behavior was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and polarization. The results showed that the microstructure of high nitrogen and low nitrogen steels were austenite and ferrite and austenite, respectively. The hardness, yield strength and ultimate tensile strength of the steels increased with increasing nitrogen content. In addition, corrosion current densities decreased and corrosion potentials shifted to more positive values with increasing nitrogen content.

Key Words Austenitic Stainless Steels; Nitrogen; Mechanical properties; Corrosion.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۱/۲۳ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۱۱/۴ به دفتر نشریه رسیده است.

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

Email: s_ms5@yahoo.com

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

(۳) دانشیار، مرکز مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

مقدمه

فولادهای زنگ نزن آستنیتی دسته وسیعی از فولادها هستند که بیشتر برای مقاومت در برابر خوردگی توسعه یافته‌اند. شکل‌پذیری عالی، چقرمگی خوب در دمای اتاق و دمای پایین، مقاومت در برابر پوسته شدن، مقاومت در برابر اکسایش و خزش در دمای بالا از جمله ویژگی‌های این فولادها است [1، 2]. این ویژگی‌ها در کنار دارا بودن خاصیت پارامغناطیس در این دسته از فولادهای زنگ نزن آستنیتی، سبب شده این فولادها در حوزه پزشکی و به‌عنوان مواد کاشتنی مورد استفاده قرار می‌گیرند [3]. مناسب‌ترین ریزساختار برای فولادهای زنگ نزن آستنیتی ریزساختاری است که شامل فقط آستنیت باشد و فاقد هرگونه ترکیبات میانی یا فریت و مارتنزیت باشد [4]. از جمله عناصر پایدارکننده فاز آستنیت، نیکل و نیتروژن است. اضافه کردن این دو عنصر موجب گسترش حلقه گاما می‌شود [2].

فولادهای زنگ‌نزن حاوی نیکل باعث ایجاد حساسیت، تورم و یا بیماری در انسان می‌شود [5]. این فولادها وقتی در معرض خوردگی قرار می‌گیرند، دوز بالایی از محصولات خوردگی (شامل یون نیکل) را تولید می‌کنند که این یون با بدن در تماس قرار می‌گیرد. این محصولات می‌توانند باعث تضعیف سلول‌هایی بشوند که در مکانیزمهای دفاع در برابر عفونت نقش دارند و همچنین باعث کاهش سرعت واکنش‌های ترمیمی بافت‌های بدن گردند [6]. بر طبق مطالعات مینزل میزان نیکل در تجهیزات پزشکی باید کمتر از ۰/۲ درصد جرمی و برای استفاده از این فولاد در داخل بدن و بخش‌های حساس کمتر از ۰/۰۵ درصد باشد [7، 8]. به همین دلیل از نیتروژن به‌عنوان عنصر جایگزین نیکل استفاده می‌شود. نیتروژن به‌عنوان عنصر پایدار کننده قوی فاز آستنیت شناخته می‌شود. در تحقیقاتی نشان داده شده است [9] که قدرت پایدارکنندگی ۰/۰۵ درصد وزنی نیتروژن، معادل یک درصد وزنی نیکل است. نیتروژن باعث بهبود خواص فولادهای آستنیتی می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: افزایش قابل توجه در

استحکام بدون تأثیر زیاد در چقرمگی، بهبود خواص خوردگی، افزایش استحکام کششی در دماهای بالا و کاهش تمایل به تشکیل مارتنزیت تحت اعمال کار سرد [10-14].

به منظور پیش‌بینی ریزساختار فولاد، می‌توان از روابط (۱) و (۲) مقدار کروم و نیکل معادل را محاسبه نمود؛ سپس با قرار دادن آن در نمودار شفلر که در شکل (۱) قابل مشاهده است، می‌توان ریزساختار فولاد را پیش‌بینی نمود [10]:

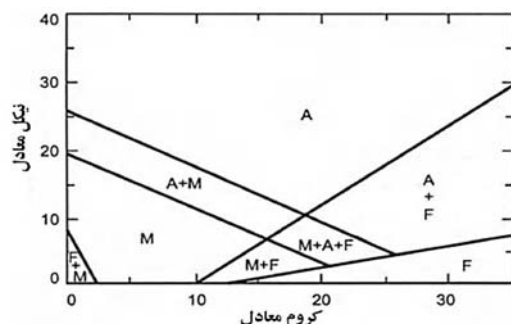
$$Ni_{eq} = Ni + Co + 0.5Mn + 0.3Cu + 2.5N + 3.0C \quad (1)$$

$$Cr_{eq} = Cr + 2Si + 1.5Mo + 0.5V + 0.5Al + 1.75Ti + 0.75W \quad (2)$$

کمترین میزان نیتروژن حل‌شده در فولاد برای دستیابی به ساختار تماماً آستنیتی از معادله (۳) پیروی می‌کند [9]:

$$\begin{aligned} [\%N]_{min} = & -0.88(wt\%/C) + 0.46(wt\%/Cr) - 0.009 \\ & (wt\%/Mn) + 0.38(wt\%/Mo) - 0.53(wt\%/Si) + 0.82 \\ & (wt\%/Ni) - 0.208(wt\%/Cu) - 0.32(wt\%/W) - 0.278 \end{aligned} \quad (3)$$

اخیراً تحقیقات زیادی بر روی فولادهای پزشکی انجام شده است. یکی از این فولادها آلیاژ P558 است [11]. این فولاد حاوی مقادیری از منگنز (۱۰ درصد) و نیتروژن (۰/۵ درصد وزنی) و مقدار کمی نیکل (کمتر از ۰/۲ درصد وزنی) است. این فولاد استحکام و سختی بالایی را در حالت آنیل شده دارد [11].



شکل ۱ تغییر مکان خطوط نمودار شفلر نسبت به نمودار مرسوم [۲۴]

مناسب، آلیاژهای کار شده تحت عملیات حرارتی آنیل در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت قرار گرفت و به منظور عدم تشکیل فازهای ثانویه، نمونه‌ها در آب کوئنچ شدند [۱۳]. ابتدا نمونه‌ها توسط محلول گلیسرول (شامل ۱۵ میلی لیتر هیدروکلرید اسید، ۵ میلی لیتر نیتریک اسید و ۱۰ میلی لیتر گلیسرول) اچ شده و سپس ریزساختار آن‌ها توسط میکروسکوپ نوری مورد مطالعه قرار گرفت و توسط نرم افزار Clemex اندازه دانه محاسبه شد.

نمونه‌های کشش طبق استاندارد ASTM E8 تهیه شد و توسط دستگاه کشش Instron 8512 با سرعت ۲ میلیمتر بر دقیقه و با دقت ۰/۱ نیوتن تحت آزمایش قرار گرفت. سختی نمونه‌ها نیز به وسیله روش سختی سنجی ویکرز با بار ۳۰ کیلوگرم نیرو اندازه گیری شد.

جهت بررسی فازی نمونه‌ها از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده گردید. آنالیز پراش اشعه ایکس بر روی نمونه‌ها در حالت پولیش شده انجام گردید. آنالیز پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه X'Pert Pro MPD PANalytical با لامپ Cukα و در ولتاژ ۴۰ کیلوولت انجام شد. آنالیزها در محدوده زاویه ای ۲۰θ تا ۱۲۰ درجه با اندازه گام ۰/۰۲۶ درجه انجام شد. جهت آنالیز داده‌های پراش اشعه ایکس از نرم افزار X'Pert HighScore استفاده شد.

از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات IVIUMSTAT جهت اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی به دو روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون استفاده شد. آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰ مگاهرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز و آزمایش پلاریزاسیون در محدوده ۲۵۰- میلی ولت تا ۲ ولت و با سرعت روبش ۰/۰۰۱ ولت بر ثانیه انجام گرفت. محلول مورد استفاده در آزمایش خوردگی محلول رینگر است که ترکیب این محلول در جدول (۳) آورده شده است [4]. سطح در معرض خوردگی برابر ۰/۲ سانتیمتر مربع بود.

فولاد BioDur108 با مقدار نیتروژن ۰/۹ درصد وزنی دارای استحکام تسلیم ۶۰۶ مگاپاسکال در حالت آنیل شده است [12]. در حالی که فولاد ۳۱۶L در حالت آنیل دارای استحکام تسلیم ۲۴۱ مگاپاسکال است [12]. در این مقاله، فولاد زنگ‌زن آستنیتی بدون نیکل با دو مقدار مختلف نیتروژن به وسیله کوره القایی تولید شد و سپس فرایند ESR برای تصفیه فولاد مورد استفاده قرار گرفت. ریزساختار و خواص مکانیکی به ترتیب توسط میکروسکوپ نوری و آزمایش کشش و سختی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین مقاومت به خوردگی فولاد توسط آزمایش پتانسیواستات مورد آزمایش قرار گرفت.

روش انجام تحقیق

ترکیب فولاد مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۱) آورده شده است. آلیاژسازی فولاد در کوره القایی صورت گرفت و سپس تصفیه مذاب در ESR (Electro Slag Remelting) انجام شد. ابعاد شمش ورودی ۳۰۰×۶۰×۴۰ میلی متر و ابعاد شمش خروجی برابر ۱۵۰×۸۰×۶۰ میلی متر بود. سرباره مورد استفاده در فرایند ESR ترکیب CaF_2 و Al_2O_3 به ترتیب با نسبت ۷۰ و ۳۰ درصد وزنی بود. همچنین از گاز نیتروژن به عنوان گاز محافظ استفاده شد.

برای نیتروژن دار کردن آلیاژ از فروکروم حاوی نیتريد استفاده شد. ترکیب شیمیایی نیتريد فروکروم در جدول (۲) آورده شده است. میزان اکسیژن و نیتروژن آلیاژ و نیتريد فروکروم توسط روش آنالیز گاز با دقت ۰/۰۲۵ppm اندازه گیری شد. همچنین آنالیز شیمیایی سایر عناصر شیمیایی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری صورت پذیرفت.

آلیاژهای تولید شده با دو درصد مختلف نیتروژن تحت عملیات نورد گرم قرار گرفت. این عملیات در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد انجام شد. میزان کاهش ضخامت در هر پاس نورد، حدود ۲-۱ میلی متر بود. به منظور دستیابی به ساختار یکنواخت با دانه بندی

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد پر نیتروژن و کم نیتروژن (درصد وزنی)

فولاد	C	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	Cu	S	P	Al	O	N	Fe
پر نیتروژن	۰/۰۴	۱۹/۸	۲۲/۱	-	۱/۴۰	۱/۴۱	۰/۳۲	۰/۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۴	۰/۰۰۵۷	۱/۱۰	پایه
کم نیتروژن	۰/۰۴	۱۹/۷	۲۱/۹	-	۱/۳۸	۱/۳	۰/۳۱	۰/۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۴	۰/۰۰۵۲	۰/۰۳	پایه

جدول ۲ ترکیب شیمیایی FeCrN

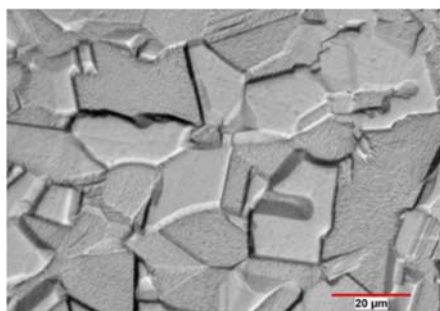
Cr	N	C	Si	P	S
۵۸-۶۵	۷-۹	۰/۰۶	۱/۵	۰/۰۴	۰/۰۴

جدول ۳ نمک‌های تشکیل دهنده محلول رینگر بر حسب گرم بر لیتر [۴]

NaHCO _۳	CaCl _۲	KCl	NaCl
۰/۲	۰/۲۵	۰/۴۲	۶/۵

نتایج و بحث

جدول (۱) محاسبه نمود. سپس با نقطه‌یابی این اعداد در شکل (۱)، مشاهده می‌شود که پیش بینی ریزساختار نمودار شغلر با نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختاری یکسان است. از طرفی با توجه به معادله (۳) کمترین مقدار نیتروژن برای فولادها در حالت آنیل ۰/۵ درصد وزنی است و چون این مقدار در فولاد پر نیتروژن محقق شده است، ریزساختار فولاد تماماً آستنیتی است؛ و ندرشیو و همکاران با بررسی ریزساختار فولاد Cr_{۱۸}Mn_{۱۹}N_{۰/۹} مشاهده کردند که ریزساختار فولاد مورد آزمایش تماماً آستنیتی است که این امر تایید کننده ریزساختار فولاد پر نیتروژن است [16]. در عوض در فولاد بدون نیتروژن به علت عدم فراهم شدن مقدار نیتروژن کافی، ساختار فولاد دوفازی شده است.



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار فولاد پر نیتروژن شامل دانه‌های آستنیت به همراه دوقلویی حرارتی

بررسی ریزساختاری شکل (۲) و شکل (۳) ریزساختار فولادهای پر نیتروژن و کم نیتروژن را نشان می‌دهد. ریزساختار فولاد پر نیتروژن در شکل (۲)، شامل دانه‌های هم‌محور آستنیت با اندازه دانه حدود 20 ± 5 میکرومتر است. این ساختار شامل دوقلویی آنیلی نیز می‌شود. اساس تشکیل دوقلویی آنیلی در کریستال FCC بر مبنای کاهش انرژی مرزهای دانه در ساختار کریستالی است [14]. ریزساختار در شکل (۳) شامل دانه‌های فریت (مناطق تیره‌تر) و آستنیت (مناطق روشن‌تر) است. میانگین اندازه دانه‌های فریت در فولاد کم نیتروژن در حدود 25 ± 5 میکرومتر و اندازه دانه‌های آستنیت در حدود 8 ± 3 میکرومتر است. یکی از مکانیزمهای کاهش اندازه دانه وجود آلومینیوم در فولاد است. مکانیزم کنترل اندازه دانه‌ها بر این اساس استوار است که آلومینیوم موجود در فولاد، با نیتروژن موجود در مذاب ترکیب شده و تشکیل ذرات بسیار ریز و پراکنده نیتريد آلومینیوم را می‌دهد. این ذرات از تحرک مرز دانه‌های آستنیت کاسته و حتی می‌توانند آن‌ها را متوقف کنند [۱۵]. به این ترتیب از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌شود.

مقدار کروم و نیکل معادل آلیاژهای پر نیتروژن و کم نیتروژن را می‌توان با استفاده از معادلات (۱) و (۲) و

بررسی خواص مکانیکی

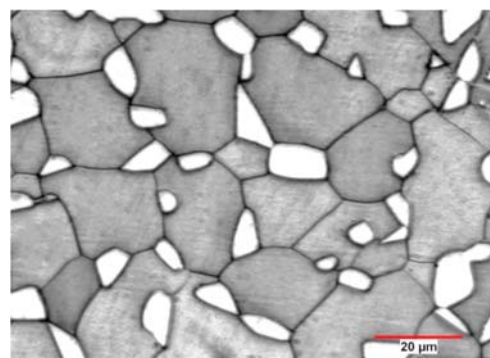
شکل (۵) نمودار تنش-کرنش مهندسی فولادهای پر نیتروژن و کم نیتروژن و فولاد 316LVM را نشان می‌دهد. جدول (۴) نتایج آزمایش تنش-کرنش و سختی را بر روی فولادهای پر نیتروژن و کم نیتروژن نشان داده و این نتایج با فولادهای مشابه مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استحکام فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن بسیار بیشتر است. همچنین افزایش طول فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن بیشتر است و در مقایسه با فولاد 316LVM دارای استحکام بیشتر و چقرمگی کمتری است. مکانیزم غالب در افزایش استحکام فولاد پر نیتروژن، استحکام محلول جامد است. نیتروژن با ایجاد اعوجاج در شبکه کریستالی استحکام محلول جامد را افزایش می‌دهد [17].

معادله هولومان بر روی کارسختی این فولادها صادق است [18]. این معادله در زیر آمده است:

$$\sigma = k\epsilon^n \quad (4)$$

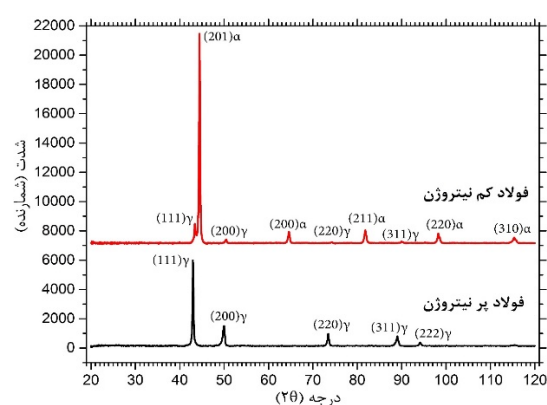
پارامترهای n و k معادله (۴) برای دو فولاد مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۵) آمده است. این دو پارامتر از نمودار تنش-کرنش حقیقی استخراج شده است. ضریب K توانایی آستنیت را به کار سخت شدن نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که فولاد پر نیتروژن توانایی بیشتری در کار سخت شدن دارد بدون اینکه پارگی در ماده ایجاد شود. همچنین پارامتر n نشان‌دهنده سرعت کار سختی است. بیشتر بودن این پارامتر برای فولاد پر نیتروژن نشان‌دهنده قابلیت بیشتر ماده به تغییر شکل قبل از گلوئی شدن نسبت به فولاد کم نیتروژن است [19].

علت اصلی افزایش کارسختی فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن، افزایش قابل توجه استحکام محلول جامد فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن است. در واقع عناصری که باعث ایجاد بیشترین تغییر در پارامتر شبکه آستنیت می‌شوند بیشترین تأثیر بر استحکام را دارند. نیتروژن و کربن بیشترین اعوجاج در شبکه را ایجاد می‌کنند [3]. از طرفی دیگر وجود عناصر



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار فولاد کم نیتروژن. فاز روشن‌تر، آستنیت و فاز تیره، فریت است

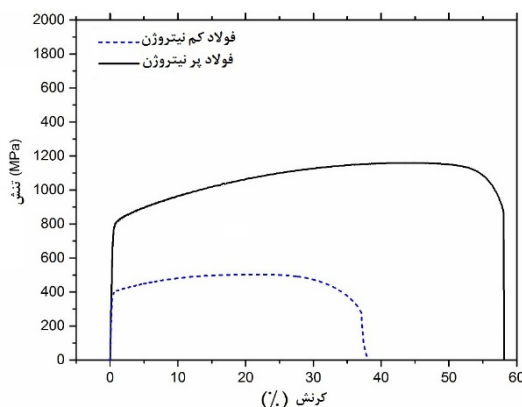
شکل (۴) آزمایش پراش اشعه ایکس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در فولاد پر نیتروژن فقط پیک‌های آستنیت و در فولاد کم نیتروژن فقط پیک‌های آستنیت و فریت مشاهده می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که پیک‌های فاز آستنیت در دو فولاد نسبت به هم تغییر موقعیت اندکی داشته است. این امر نشان‌دهنده اعوجاج ایجاد شده در شبکه ناشی از حل شدن نیتروژن در فضای اکتاهدرال شبکه FCC آستنیتی است. نیتروژن به دلیل حل شدن بین نشینی در شبکه کریستالی، بیشترین اعوجاج را در شبکه ایجاد می‌کند. میزان اعوجاج شبکه کریستالی نیتروژن ۱/۵ برابر کربن است [3]. همچنین اثری از پیک هیچ نوع فاز دیگری اعم از کاربید یا ترکیبات بین فلزی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۴ آزمایش پراش اشعه ایکس از دو فولاد پر نیتروژن و کم نیتروژن

انبوه نابجایی‌های قفل شده است [3]. جدول (۴) نتایج سختی سنجی برای دو فولاد پرنیتروژن و بدون نیتروژن و برخی آلیاژهای مشابه را در حالت آنیل محلولی شده نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول (۴) مشاهده می‌شود، سختی فولاد پرنیتروژن حدود ۱۲۴ ویکرز از فولاد بدون نیتروژن بیشتر است. عناصر بین نشین باعث افزایش سختی در فولادهای آستنیتی در حالت آنیل محلولی شده است [21]. حضور کربن و خصوصاً نیتروژن در هر دو فولاد باعث ایجاد اعوجاج در شبکه آستنیت شده و در اثر برهم کنش بیشتر با نابجایی‌ها باعث افزایش سختی می‌شود. همان‌طور که در جدول (۴) مشاهده می‌شود افزایش نیتروژن سبب افزایش سختی در آلیاژهای مشابه نیز شده است که این امر تایید کننده سختی فولادهای مورد آزمایش است.

بین نشین (نیتروژن و کربن) باعث جلوگیری از حرکت نابجایی‌ها در آلیاژ می‌شود. این عناصر با برهم کنش با نابجایی‌ها، مانع حرکت آنها می‌شوند [20]. نابجایی‌ها در فولادهای حاوی عناصر بین نشین با مقادیر بالا، محصور شده‌اند. به همین دلیل این نابجایی‌ها توسط اتم‌های بین نشین قفل می‌شود [17]. مقدار تنش لازم برای آزاد کردن نابجایی‌ها در حدود $\frac{G}{10}$ تا $\frac{G}{5}$ است که این عدد بسیار بیشتر از تنش کششی نهایی است. در این شرایط مقدار تنش لازم برای جوانه زنی نابجایی جدید کمتر از آزاد کردن نابجایی‌های قفل شده است. همین امر سبب می‌شود که در استحکام تسلیم، نابجایی‌ها (به جای اینکه آزاد شوند) با جوانه زنی و رشد نابجایی‌های جدید، باعث ایجاد تغییر شکل در ماده گردد. در واقع در منطقه بعد از استحکام تسلیم کارسختی، ناشی از تقاطع نابجایی‌های ایجاد شده با



شکل ۵ منحنی تنش-کرنش مهندسی فولاد پرنیتروژن و کم نیتروژن

جدول ۴ نتایج آزمایش کشش و سختی برای نمونه‌ها در شرایط آنیل محلولی شده

سختی (Hv)	درصد تغییر طول (%)		استحکام کششی (مگاپاسکال)	استحکام تسلیم (مگاپاسکال)	فولاد
	کل	یکنواخت			
۳۳۱	۵۷	۴۳	۱۱۶۰	۷۹۰	پرنیتروژن
۲۰۶	۳۷	۲۳	۵۰۳	۳۸۷	کم نیتروژن
۱۶۵	۷۳	۵۶	۶۲۴	۳۱۲	316LVM [۱۸]
۲۴۰	۴۲	—	۶۸۶	۵۶۲	Cr _{۲۱} Mn _۱ Ni _{۰/۱۷} Mo _{۰/۰۲} N _{۰/۰۲۳} (فولاد دو فاز) [۲۵]
—	۴۹	—	۹۳۱	۶۰۷	BioDur 108 [۱۲]

جدول ۵ پارامترهای کار سختی از رابطه هولمان محاسبه شده از

نمودار تنش-کرنش حقیقی

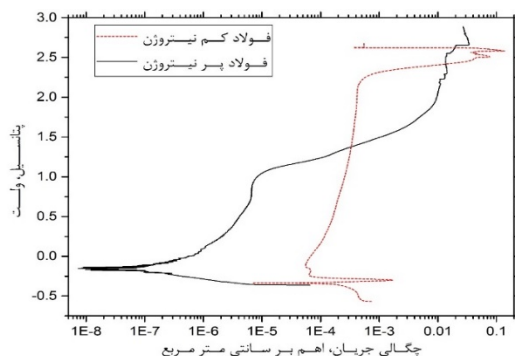
ک	n	فولاد
۱۸۸۸	۰/۲۱	پر نیتروژن
۷۳۵	۰/۱۳	کم نیتروژن

بررسی خواص خوردگی

شکل (۶) منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو فولاد کم نیتروژن و پر نیتروژن را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از دو منحنی در جدول (۶) ذکر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود چگالی جریان فولاد کم نیتروژن ۹ برابر بیشتر از فولاد پر نیتروژن است. این نشان‌دهنده سرعت خوردگی پایین‌تر فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن است. مقدار چگالی جریان در فولاد 316LVM برابر ۵/۱۶۹ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع گزارش شده است [22]. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار چگالی جریان فولاد 316LVM نسبت به فولاد کم نیتروژن مورد پژوهش ۱۸ برابر و نسبت به فولاد پر نیتروژن ۱۶۰ برابر بیشتر است. این امر نشان از مقاومت به خوردگی بالای فولادهای پر نیتروژن در برابر خوردگی است. در فولاد کم نیتروژن به دلیل داشتن مقدار بیشتر کروم نسبت به فولاد 316LVM باعث افزایش مقاومت به خوردگی شده است. در فولاد پر نیتروژن، علاوه بر کروم، نیتروژن نیز نقش مؤثری را در کاهش سرعت خوردگی ایفا می‌کند. نیتروژن با تشکیل یون آمونیوم و به دنبال آن تشکیل ترکیبات نیتريت و نیترات، باعث کاهش خوردگی

می‌شود [23]. همچنین گفته شده است که نیتروژن باعث بهبود خاصیت روینگی در فولادها می‌شود [22]. همان‌طور که در جدول (۶) و شکل (۶) مشاهده می‌شود، افزایش نیتروژن سبب افزایش پتانسیل روینگی و افزایش پتانسیل شکست لایه روین شده است.

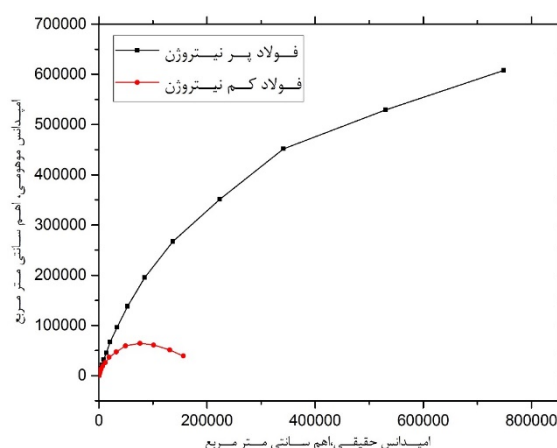
شکل (۷) منحنی نایکوئیست حاصل از طیف‌شناسی امپدانس الکتروشیمیایی دو فولاد کم نیتروژن و پر نیتروژن در محلول رینگر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در منحنی نایکوئیست هر دو فولاد فقط یک حلقه خازنی ناقص دیده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل لایه روین با خواص محافظتی است. نقطه اوج فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن در فرکانس‌های بالاتری قرار دارد که این هم امر نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی بالاتر فولاد پر نیتروژن است. برای مدل‌سازی نمودارهای نایکوئیست فولادهای مورد استفاده در این تحقیق از مدار معادل شکل (۸) استفاده شد. در این مدار R_{ct} مقاومت انتقال بار، CPE المان فاز ثابت مربوط به فصل مشترک فولاد/محلول است. نتایج حاصل از برون‌یابی منحنی نایکوئیست در جدول (۷) قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقاومت فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن بسیار بیشتر است (حدود ۹ برابر). این روند افزایش مقاومت فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن با کاهش چگالی جریان خوردگی فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن در جدول (۶) مطابقت دارد.



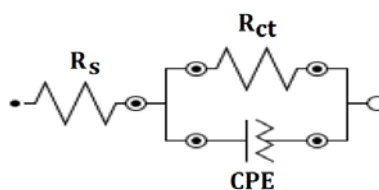
شکل ۶ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو فولاد زنگ‌نزن آستینیتی پر نیتروژن و بدون نیتروژن در محلول رینگر

جدول ۶ مقادیر اندازه‌گیری شده از منحنی پلاریزاسیون فولادهای پر و کم نیتروژن در محلول رینگر

فولاد	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	C. Rate (mm/y)	LPR (Ω)	E_{bd} (V)
کم نیتروژن	-۰/۳۷۳۷	۰/۲۷۷	۰/۰۰۳۲۵۶	$۱/۳۵۶ \times 10^5$	-۰/۲۱
پر نیتروژن	-۰/۱۴۶۳	۰/۰۳۱۶	۰/۰۰۰۳۷۱	$۲/۶۴ \times 10^6$	۱/۱۵



شکل ۷ نمودار نایکوئیست دو فولاد پر نیتروژن و کم نیتروژن در محلول رینگر



شکل ۸ نمودار معادل مناسب برای معادل‌سازی نمودارهای نایکوئیست

جدول ۷ نتایج به دست آمده از آزمایش امپدانس فولادهای پر نیتروژن و کم نیتروژن

فولاد	R_{ct} (ohm)	CPE (F/cm^2)	n
کم نیتروژن	$۱/۷۸۳ \times 10^5$	$۱/۴۵ \times 10^{-6}$	۰/۸۲۹۲
پر نیتروژن	$۱/۶ \times 10^6$	$۴/۰۱۶ \times 10^{-7}$	۰/۸۱۱

نتیجه‌گیری

استحکام و سختی شده است. به طوری که استحکام تسلیم و استحکام کششی برای فولاد کم نیتروژن و فولاد پر نیتروژن به ترتیب از مقدار ۳۸۷ و ۶۲۸ مگاپا سکال به مقدار ۷۹۰ و ۱۷۳۱ مگاپا سکال تغییر یافته است؛ از طرفی مقدار سختی فولاد پر نیتروژن ۱۲۴ ویکرز بیشتر از فولاد کم نیتروژن است. این امر درحالی که صورت گرفته است که ازدیاد طول فولاد

- ۱- نیتروژن در فولاد پر نیتروژن باعث ایجاد ساختاری تماماً آستنیتی شده است؛ درحالی که در فولاد کم نیتروژن به علت کم بودن این عنصر، ساختار فریتی + آستنیتی ایجاد شده است. در هر دو فولاد هیچ کاربید و یا ترکیبات بین فلزی مشاهده نشد.
- ۲- افزایش نیتروژن در فولاد باعث افزایش قابل توجه در

پرنیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن نیز افزایش یافته است.

۳- افزایش نیتروژن در فولاد باعث کاهش قابل توجه سرعت خوردگی می شود. به طوری که مقدار چگالی جریان در فولاد کم نیتروژن برابر ۰/۲۷۷ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع و در فولاد پر نیتروژن برابر ۰/۰۳۱۶ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع است.

مراجع

1. Cobb H.M., "The History of Stainless Steel", ASM International, (2010).
2. Bhadeshia H., Honeycombe R., "Steel: Microstructure and Properties", 3rd ed., Butterworth-Heinemann, (2006).
3. Gavriljuk V.G., Berns H., "High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications", Springer Berlin Heidelberg, (1999).
4. Winters G.L., Nutt M.J., "Stainless Steels for Medical and Surgical Applications", ASTM International, (2003).
5. Yang K., Ren Y., Wan P., "High nitrogen nickel-free austenitic stainless steel: A promising coronary stent material," *Science China Technological Sciences*, Vol. 55, pp. 329-340, (2011).
6. Fontana M.G., "Corrosion Engineering", McGraw-Hill Book Company, (1985).
7. Menzel J., Kirschner W., Stein G., "High nitrogen containing Ni-free austenitic steels for medical applications," *ISIJ international*, Vol. 36, (1996).
8. Uggowitzer P.J., Magdowski R., Speidel M.O., "Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels," *ISIJ International*, Vol. 36, pp. 901-908, (1996).
9. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B., Rao P.K., "Some Theoretical Aspects on Designing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels," *ISIJ International*, Vol. 41, pp. 1018-1027, (2001).
10. Klueh R.L., Maziasz P.J., Lee E.H., "Manganese as an austenite stabilizer in Fe-Cr-Mn-C steels," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 102, pp. 115-124, (1988).
11. Thomann U.I., Uggowitzer P.J., "Wear-corrosion behavior of biocompatible austenitic stainless steels," *Wear*, Vol. 239, pp. 58-48, (2000).
12. Walter M.J., "stainless steel for medical implants," *Advanced Materials & Processes*, Vol. 164, pp. 84-86, (2006).
13. Jiang Z.-h., Zhang Z.-r., Li H.-b., Li Z., Qi-feng M., "Microstructural evolution and mechanical properties of aging high nitrogen austenitic stainless steels," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol. 17, pp. 729-736, (2010).
14. Fullman R.L., Fisher J.C., "Formation of annealing twins during grain growth," *Journal of Applied Physics*, Vol. C, pp. 1350-1355, (1951).

۱۵. گل‌عذار م.ع.، "اصول و کاربرد عملیات حرارتی فولادها"، ویرایش دوم، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۵).

16. Vanderschaeve F., Taillard R., Foct J., "Discontinuous precipitation of Cr₂N in a high nitrogen, chromium-manganese austenitic stainless steel," *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 6035-6046, (1995).
17. Berns H., Gavriljuk V., Riedner S., "High Interstitial Stainless Austenitic Steels", Springer Berlin Heidelberg, (2013).
18. Talha M., Behera C.K., Sinha O.P., "Effect of nitrogen and cold working on structural and mechanical behavior of Ni-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications," *Materials Science and Engineering C*, Vol. 47, pp. 196-203, (2015).
19. Akbarpour M.R., Ekrami A., "Effect of ferrite volume fraction on work hardening behavior of high bainite dual phase (DP) steels," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 477, pp. 306-310, (2008).
20. Abbaschian R., Abbaschian L., Reed-hill R.E., "Physical Metallurgy Principles", 4th ed., Cengage Learning, (2008).
21. Ohkubo N., Miyakusu K., Uematsu Y., Kimura H., "Effect of Alloying Elements on the Mechanical Properties of the Stable Austenitic Stainless Steel," *ISIJ International*, Vol. 34, pp. 764-772, (1994).
22. Talha M., Behera C.K., Sinha O.P., "In-vitro long term and electrochemical corrosion resistance of cold deformed nitrogen containing austenitic stainless steels in simulated body fluid," *Materials Science and Engineering C*, Vol. 40, pp. 455-466. (2014),
23. Shih H., "Corrosion Resistance", InTech, (2012).
24. Lai J.K.L., Shek C.H., Lo K.H., "Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments", Bentham Science Publishers, (2012).
25. Kumar A., "Development and Characterization of Nickel Free Duplex Stainless Steel," Master of Science Thesis, Materials Science and Engineering, Thapar University, (2008).

تأثیر واکنشگر فنتون در اصلاح سطح آلیاژ حافظه‌دار نایتینول برای کاربردهای پزشکی*

رامین اصغری^(۱)جعفر خلیل‌علافی^(۲)

چکیده

آلیاژ حافظه‌دار نایتینول در تهیه ایمپلنت‌ها و استنت‌های پزشکی بسیار پرکاربرد است. اکسیداسیون حرارتی و پوشش نیتريد تیتانیوم از جمله عملیات اصلاح سطح متداول برای این آلیاژ هستند و در مقابل فرایند اکسیداسیون به کمک واکنشگر فنتون روشی جدید در اصلاح سطح آلیاژهای نایتینول برای کاربردهای پزشکی محسوب می‌شود. به منظور بررسی تأثیر این فرایند جدید، آزمایشاتی برای مشخصه‌یابی و مطالعه رفتار خوردگی و زیست‌سازگاری سطوح اکسیدی در محلول شبیه سازی مایعات بدن طراحی گردید. متغیرهای دما و زمان اکسیداسیون مورد مطالعه قرار گرفتند و در نهایت بر اساس نتایج بدست آمده شرایط بهینه دمایی و زمانی تعیین گردید. بر اساس این نتایج، انجام فرایند اکسیداسیون فنتون در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت، سطح عاری از ترک ایجاد می‌کند که زیست‌سازگاری مطلوب و مقاومت به خوردگی بالایی فراهم می‌کند و می‌تواند به بهبود عملکرد آن در محیط بدن کمک کند.

واژه‌های کلیدی آلیاژ حافظه‌دار نایتینول، اکسیداسیون فنتون، محیط مشابه بدن، رفتار خوردگی، زیست‌سازگاری

Effects of Fenton's Reagent on Surface Modification of Nitinol Shape Memory Alloy for Biomedical Applications

J. Khalil-Allafi

R. Asghari

Abstract

Nitinol shape memory alloy is very useful in manufacturing of medical implants and stents. Thermal oxidation and TiN coating are of common Nitinol surface modification processes and in return Fenton's oxidation using Fenton reagent is a new approach in modifying the surface of Nitinol for medical applications. To study the effects of this novel process, experimental tests including oxide surface characterization, investigation of corrosion behavior and biocompatibility of the created oxide surfaces in simulated body fluids were performed. Parameters such as temperature and duration of oxidation process were studied. Based on the results, the optimized conditions considering temperature and process duration were determined. Accordingly, Fenton's oxidation process at 65 °C for 24 hours can create an oxide surface without any cracks which produces desirable biocompatibility and corrosion resistance and helps to improve its in vivo performance.

Key Words Shape Memory Alloy; Fenton's Oxidation; in vitro; corrosion behavior; biocompatibility.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۲/۲ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۵/۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند.

(۲) نویسنده مسئول: استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند.

مقدمه

امروزه آلیاژهای نیکل-تیتانیوم یکی از رایج‌ترین آلیاژهای مورد استفاده در زمینه پزشکی هستند که تحت عنوان نایتینول شناخته شده‌اند. خواص سوپر الاستیسیته، زیست سازگاری، حافظه‌داری و مقاومت به خوردگی سبب برتری این آلیاژها نسبت به سایر مواد کاربردی در پزشکی می‌شود [1-5].

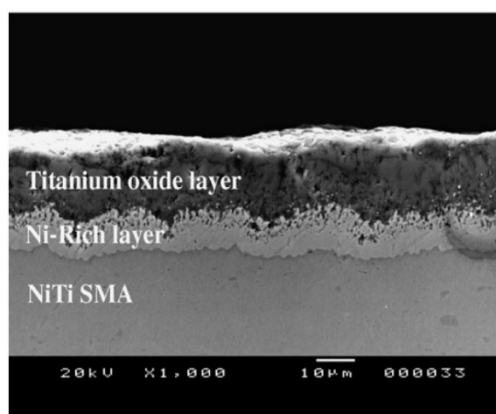
یکی از دلایل اصلی زیست سازگاری خوب نایتینول اکسیداسیون سریعتر تیتانیوم نسبت به نیکل در سطح آلیاژ است [6]. اولین واکنش بافت سخت یا نرم بدن در برابر مواد زیستی نوعی عدم پذیرش است، چرا که مواد زیستی از طرف بافت میزبان به عنوان «ماده‌ی خارجی» شناسایی می‌شوند [7]. بنابراین اصلاح سطح نایتینول برای بهبود عملکرد امری ضروری به نظر می‌رسد.

عملیات اصلاح سطحی برای نایتینول در عمق‌های متنوعی از چند نانومتر تا چندین میکرومتر انجام می‌شوند و برای این منظور پروسه‌های مختلفی از جمله عملیات مکانیکی، الکتروپولیش، عملیات حرارتی، عملیات اشعه یونی، ذوب لیزری، پوشش نیتريد تیتانیوم و ... می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند که هر کدام معایب و مزایایی دارند [6].

در میان این روش‌ها، روش آندایزینگ در اسید استیک خواص خوردگی را بهبود می‌بخشد، اما لایه سطحی ایجاد شده حاوی ۲/۱ درصد اتمی نیکل است که از منظر زیست سازگاری قابل قبول نیست [8]. لایه نیتريد تیتانیوم از نظر زیست سازگاری و تعامل با سلول‌های اندوتلیال ثمربخش بوده و از رهايش يون نیکل جلوگیری می‌کند، ولی اعمال این پوشش به عنوان یکی از روش‌های در حال توسعه مشکلاتی از قبیل دمای بالای فرایند نیتروژن‌دهی که دماهای استحاله را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد را به همراه دارد. از طرفی پوشش نیتريد تیتانیوم ترد بوده و در اثر کرنش ترک می‌خورد و بنابراین خاصیت حافظه‌داری زیرلایه‌ی نایتینولی را ناکارآمد می‌سازد [9-11].

اکسیداسیون سطحی با عملیات حرارتی در هوا، آرگون و اتمسفر احیایی از دیگر روش‌های اصلاح سطح نایتینول محسوب می‌شود و آلیاژ نایتینول رفتار متفاوتی در اثر اکسیداسیون حرارتی در هوا، در دماهای بالا و پایین ۵۰۰ درجه سانتیگراد از خود نشان می‌دهد که هر کدام معایب خاص خود را دارد. در دماهای زیر ۵۰۰ درجه سانتیگراد مقداری نیکل عنصری و نیز اکسید نیکل در لایه‌ی اکسید تیتانیوم وجود دارد. در بالاتر از این دما مطابق شکل (۱) در زیر لایه اکسید تیتانیوم ناحیه‌ای غنی از نیکل شکل می‌گیرد و فاز غالب آن Ni_3Ti است [12]. همچنین نیکل در لایه اکسید خارجی بصورت ذرات عنصری یا اکسیدی مشاهده می‌شود. وجود یک لایه غنی از نیکل در زیر لایه‌ی ضخیم اکسید تیتانیوم مشکلاتی از قبیل رهايش زياد نیکل و افت مقاومت به خوردگی را در پی خواهد داشت [13].

در سال ۲۰۰۷ برای اولین بار تأثیر اکسیداسیون فنتون در اصلاح سطح آلیاژهای نایتینول مورد بررسی قرار گرفت و با ارائه‌ی پوشش زیست سازگار و انعطاف‌پذیر به عنوان فرایندی دماپایین و مطلوب در عملیات اصلاح سطوح نایتینولی مطرح شد [12]، و پس از آن مطالعات چندانی در این زمینه انجام نشده است.



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نایتینول بعد از اکسیداسیون به مدت ۱ ساعت در هوا در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد [۱۲]

نام عنصر	نیکل	تیتانیوم	کربن	اکسیژن
درصد اتمی	۵۰/۸	۴۹/۱	۰/۰۵	۰/۰۴

جدول ۲ دماهای استحاله نمونه‌های نایتینولی

نوع استحاله	M _s	M _f	A _s	A _f
دمای استحاله (درجه سانتیگراد)	-۲۰	-۴۱	-۱۹	۸

دو فاکتور زمان و دمای فرایند اکسیداسیون به عنوان متغیرهای آزمایش در نظر گرفته شده و نمونه‌ها مطابق جدول (۳) در گروه‌های مشخصی قرار گرفتند. سه دمای ۶۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد به عنوان متغیرهای دمای در نظر گرفته شدند و تاثیر فاکتور زمان انجام فرایند در دو مدت زمان ۲۴ و ۳۶ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های ۱-۶ در شرایط مختلف تحت اکسیداسیون فنتون قرار گرفتند و گروه هفتم به عنوان شاهد با سطح نهایی پولیش شیمیایی مورد مقایسه قرار گرفت.

پایداری نایتینول در برابر خوردگی به شدت تحت تاثیر آماده‌سازی است [16-17]. پسیواسیون به روش ASTM F86 خواص مقاوم به خوردگی و زیست سازگاری بهتری را بدست می‌دهد [18]، بنابراین آماده‌سازی نمونه‌ها طی سه مرحله و با توجه به این استاندارد انجام گرفت. تمامی نمونه‌ها از سمباده‌ی مش ۸۰ تا ۲۵۰۰ تحت جریان آب و با ۹۰ درجه چرخش در هر بار تعویض سمباده تحت شرایط یکسان آماده شدند. اسیدشویی در محلول با ترکیب ۱۰٪ اسید هیدروفلوئوریک، ۴۰٪ اسید نیتریک و ۵۰٪ آب دو بار تقطیر شده برای تمامی نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام گرفت که بلافاصله با آب مقطر شسته شده و سپس خشک شدند. شستشوی اولتراسونیک در استون برای تمامی نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد و سپس نمونه‌ها خشک گردیدند.

بعد از آماده‌سازی، تمامی نمونه‌ها به غیر از نمونه شاهد تحت عملیات اکسیداسیون فنتون قرار گرفتند. محلول فنتون با نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} برابر با 200/1 و

واکنشگر فنتون به مخلوطی از هیدروژن پراکسید و یون‌های آهن اطلاق می‌شود که در آن هیدروژن پراکسید با تجزیه‌ی کاتالیزوری توسط یون‌های آهن به رادیکال‌های هیدروکسیل ($\cdot OH$) که پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به هیدروژن پراکسید دارند تبدیل می‌شود [14]. رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان عامل اکسیدکننده‌ی غیرانتخابی و بسیار فعال مورد استفاده قرار می‌گیرند [15].

اکسیداسیون فنتون با تجزیه‌ی کاتالستی هیدروژن پراکسید به رادیکال‌های هیدروکسیل طبق واکنش‌های زیر پیش می‌رود:



یون Fe^{2+} تجزیه‌ی هیدروژن پراکسید را آغاز و کاتالیز می‌کند که در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل بوجود می‌آیند. رادیکال‌ها یک الکترون جفت نشده دارند و بعد از عنصر فلز قویترین و فعال‌ترین عامل اکساینده از نظر واکنش‌پذیری هستند [12].

در این پژوهش، روش اکسیداسیون فنتون برای ایجاد لایه‌ی اکسیدی محافظ در برابر خوردگی روی آلیاژ نیکل-تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته و تلاش شده است تا با تغییر و بهینه‌سازی شرایط عملیات، لایه‌ی مقاوم‌تری ایجاد شود. برای این منظور فاکتورهای دما و زمان به عنوان متغیر در نظر گرفته شده و از محلول مشابه مایعات بدن به عنوان محیط آزمون‌های مختلف برای سنجش رفتار خوردگی و زیست سازگاری لایه‌ی ایجاد شده در سطح بهره گرفته شده است.

مواد و روش تحقیق

نمونه‌های نایتینولی به روش برش سیمی به صورت دیسک با ضخامت ۱ میلی‌متر و قطر ۱۲/۷ میلی‌متر بریده شدند. ترکیب شیمیایی و دماهای استحاله‌ی نمونه‌ها به ترتیب در جدول‌های (۱) و (۲) قید شده است. جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌های نایتینولی

جدول ۵ ترکیب شیمیایی محلول رینگر

مقدار ماده	اجزای سازنده
۰/۸۶ g/۱۰۰ml	NaCl
۰/۰۳ g/۱۰۰ml	KCl
۰/۰۳۳ g/۱۰۰ml	CaCl ₂ · ۲H ₂ O
۱۴۷ mEq/l	Na ⁺
۴/۵ mEq/l	Ca ^{۲+}
۴ mEq/l	K ⁺
۱۵۶ mEq/l	Cl ⁻

اندازه گیری سختی در مقیاس میکرو با نیروی ۲۵ گرمی توسط دستگاه M-400-G1/G2/G3 انجام گرفت. تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به کمک دستگاه Cam Scan MV2300 انجام شد. دستگاه مورد استفاده برای آزمون طیف سنجی جذب اتمی ساخت شرکت Analytic Jena مدل novAA 400 با اتمایزر کوره ی گرافیتی است. جهت تهیه ی نمونه های این آزمون، هر یک از نمونه های اکسیدی و یک نمونه ی شاهد در ظرف های متفاوت داخل محلول رینگر همراه با هم زدن محلول به مدت ۱۵ روز در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. آزمون پلاریزاسیون با کمک پیل استاندارد سه الکترودی با الکترود پلاتین به عنوان الکترود مخالف و الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع و نمونه های تهیه شده به عنوان الکترود کاری انجام شد. در این تحقیق تمامی پتانسیل ها نیز نسبت به این الکترود مرجع گزارش شده اند. لازم به ذکر است که نمونه ها قبل از آزمون جهت رسیدن به حالت پایدار به مدت یک ساعت در این محلول غوطه ور شدند.

نتایج و بحث

نتایج آزمون میکروسختی سنجی سختی معیاری از مقاومت ماده در برابر تغییر شکل دائمی بصورت موضعی است. نکته ی قابل توجه در این خصوص با توجه به ضخامت کم پوشش [12]، اندازه گیری سختی پوشش همراه با زمینه است. به این معنی که عمق فرو رونده بیش

غلظت اولیه ی هیدروژن پراکسید برابر ۵٪ مطابق با جدول (۴) تهیه شد. سولفات آهن به عنوان منبع یون های آهن مورد استفاده قرار گرفت و در نهایت pH محلول با افزودن مقادیر بسیار کمی اسید هیدروکلریک به عدد ۳ رسید. پس از آماده سازی نمونه ها و محلول واکنش، عملیات اکسیداسیون فنتون برای هر نمونه در دما و زمان مشخص همراه با هم زدن محلول و در عدم حضور نور انجام شد. بعد از اتمام فرایند اکسیداسیون نمونه ها با آب مقطر شسته و سپس خشک شدند.

جهت مطالعه ی نتایج حاصل شده از فرایند اکسیداسیون فنتون، آزمایشات مختلفی برای مشخصه یابی و بررسی مورفولوژی سطح به کمک میکروسختی سنجی ویکرز و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. برای تعیین رفتار خوردگی و زیست سازگاری سطوح اکسیدی، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و همچنین طیف سنجی جذب اتمی انجام شد.

اثر متقابل مواد فلزی با مایعات بدن در محیط مشترک با آزمایشات خوردگی در محلول های شبیه سازی شده ی مایعات بدن مانند محلول فیزیولوژیک هانک، محلول رینگر و محلول کلرید سدیم با درصد وزنی ۰/۹ مطالعه می گردد [19-20]. از این رو در آزمایشات خوردگی و زیست سازگاری از محلول رینگر به عنوان محیط آزمون استفاده شد. اجزای سازنده ی محلول رینگر در جدول (۵) ارائه شده است.

جدول ۳ دسته بندی نمونه های تحت فرایند اکسیداسیون

زمان/دما	۶۰°C	۶۵°C	۷۰°C
۲۴ ساعت	۶۰C۲۴h	۶۵C۲۴h	۷۰C۲۴h
۳۶ ساعت	۶۰C۳۶h	۶۵C۳۶h	۷۰C۳۶h

جدول ۴ ترکیب محلول واکنشگر فنتون

اجزای محلول	هیدروژن پراکسید	آب مقطر	سولفات آهن
مقدار ماده	۲۰ ml	۳۸۰ ml	۱۱/۳ ml

در کاربردهای پزشکی مواد مهندسی کیفیت سطحی است. ایجاد سطحی صاف و عاری از ترک و حفره قدم اول در پذیرش یک پوشش برای کاربرد در محیط بدن است. شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی از سطح اکسیدی نمونه‌های 60C24h، 60C36h، 65C24h، 65C36h، 70C24h و 70C36h را نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های بازگشتی از سطح نمونه‌های اکسید شده در محلول فنتون نمایش دهنده‌ی سطوح عاری از ترک هستند. ترک‌ها محل مساعدی برای شکست لایه‌ی اکسیدی هستند و همچنین مکان‌های عمده‌ی نفوذ به بیرون و رهائش نیکل در سطوح اکسیدی به‌شمار می‌آیند که این مسئله می‌تواند از نقطه نظر زیست‌سازگاری مشکلات و عواقب جدی در ایمپلنت‌های پزشکی به همراه داشته باشد. برخلاف روش‌های اکسیداسیون چند مرحله‌ای که سطوح ترک داری را ایجاد می‌کنند، سطح نمونه‌های اکسید شده طی فرایند اکسیداسیون یک مرحله‌ای خالی از ترک بوده و شرایط مساعدی را از این نظر فراهم می‌کند.

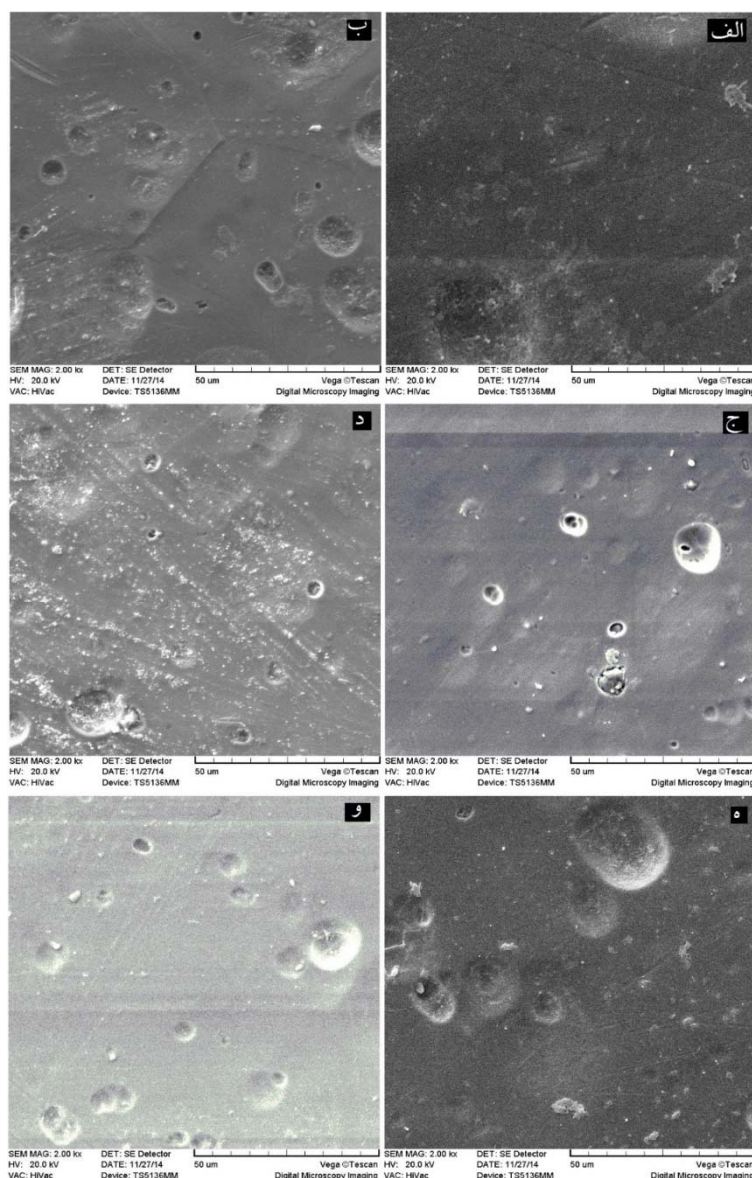
نقاط حفره ماندی در سطح لایه اکسیدی مشاهده می‌شود که در واقع تخلخل‌های سطحی هستند که به اچ بیش از حد نسبت داده می‌شوند. در نمونه‌های نایتینولی که عملیات آماده‌سازی سطح پولیش مکانیکی، شستشوی اولتراسونیک و پولیش شیمیایی را سپری کرده‌اند تخلخل‌های مشابهی مشاهده می‌شود که ناشی از اچ بیش از حد توسط عامل پولیش در برخی نقاط حساس هستند [15].

از ضخامت پوشش اعمالی است و در نتیجه سختی سطح در این روش حاصل سختی پوشش و زیرلایه بطور مشترک است. هر یک از نمونه‌ها در ۵ نقطه از سطح اکسیدی تحت آزمون میکروسختی سنجی قرار گرفتند که میانگین عدد سختی برای هر نمونه محاسبه شده و در نمودار شکل (۲) ارائه شده است. مقایسه‌ی عدد سختی در دو زمان مختلف اکسیداسیون حاکی از روند افزایشی در هر کدام از آنها با افزایش دما است. در هر دو زمان ۲۴ و ۳۶ ساعت اکسیداسیون، هرچه دمای اکسیداسیون نمونه‌ها بالاتر می‌رود، عدد سختی ویکرز هم بزرگتر می‌شود که این افزایش به بالا رفتن ضخامت پوشش با افزایش دمای اکسیداسیون نسبت داده می‌شود. در یک دمای ثابت، افزایش زمان اکسیداسیون در تمامی نمونه‌ها باعث افزایش سختی می‌گردد. با توجه به نمودارها افزایش زمان اکسیداسیون از ۲۴ تا ۳۶ ساعت در دماهای ثابت موجب تغییر ۲ تا ۱۰ درصدی در عدد سختی سطح می‌شود. در نمونه‌ی پولیش شیمیایی عدد سختی میانگین برابر با ۳۵۱/۸ بدست می‌آید که مقایسه‌ی سختی نمونه‌ی شاهد با نمونه‌های مختلف، حاکی از افزایش عدد سختی در اثر فرایند اکسیداسیون است.

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی.
خواص شیمیایی لایه‌ی محافظ نقش مهمی در زیست سازگاری ایمپلنت‌های تیتانیومی و بافت مجاورشان ایفا می‌کند. برای کاشت یک ایمپلنت موفق، نباید لایه‌ی اکسیدی دچار شکست شود [8]. یکی از مهم‌ترین مسائل



شکل ۲ نمودار مقایسه‌ای سختی نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون



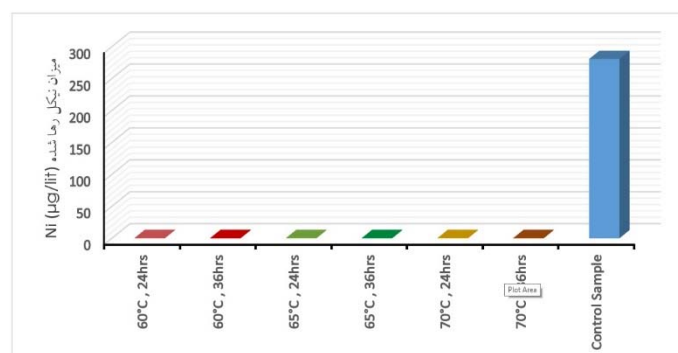
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون، الف) نمونه 60C24h، ب) نمونه 60C36h، ج) نمونه 70C24h، د) نمونه 65C24h، ه) نمونه 70C36h، و) نمونه 65C36h

است. دقت این آنالیز در حد ۱ppb بوده و میزان نیکل آزاد شده برای تمامی نمونه‌ها به غیر از نمونه‌ی شاهد کمتر از این مقدار است. برای نمونه‌ی شاهد، میزان رهائش نیکل در حدود ۲۸۰/۸ ppb (میکروگرم بر لیتر) بدست می‌آید. جدول (۶) به خوبی مقایسه‌ی میزان رهائش نیکل از روش‌های اصلاح سطحی مختلف که از منابع علمی برگرفته شده است، با نمونه‌های فرایند اکسیداسیون فنتون را برحسب

بررسی زیست سازگاری بررسی میزان رهائش نیکل از سطح نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون در نمونه‌های 60C24h و 60C36h و 65C24h و 65C36h و 70C24h و 70C36h و نیز نمونه‌ی شاهد به کمک طیف‌سنجی جذب اتمی انجام گرفته و نمودار مقایسه‌ای نتایج آن در شکل (۴) ارائه شده است. نتایج این آزمون بیانگر این امر است که میزان رهائش نیکل از نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون در مقایسه با نمونه‌ی شاهد بسیار ناچیز

روز غوطه‌وری در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد در محلول رینگر، میزان رهائش نیکل را کمتر از $\mu\text{g.L}^{-1}.\text{mm}^{-2}$ ۰/۰۰۶ نشان می‌دهند که این مقدار نسبت به حد مجاز ورود روزانه‌ی نیکل به بدن به‌طور قابل توجهی کمتر است. بنابراین از جنبه‌ی زیست‌سازگاری، روش اکسیداسیون فنتون برتری خود را نسبت به سایر روش‌ها اثبات می‌کند. این روش سطوح بسیار مناسبی را ایجاد می‌کند که رهائش عنصر نیکل از آنها به عدد صفر میل می‌کند.

میکروگرم بر لیتر میلی‌متر مربع نشان می‌دهد. با توجه به اطلاعات ارائه شده در این جدول، عملیات سطحی از قبیل اکسیداسیون جرقه‌ای و عملیات قلیایی سطوحی را ایجاد می‌کنند که میزان آزادسازی نیکل از آنها نسبت به سایر عملیات سطحی بررسی شده بالاتر است و این روش‌ها به‌عنوان عملیات سطحی نهایی نیازمند بهسازی و بررسی بیشتر هستند. میزان نیکل آزاد شده از نمونه‌ی پولیش شیمیایی در مقایسه با مطالعات قبلی تفاوت چندانی نداشته و در حدود $1/685 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{mm}^{-2}$ گزارش می‌شود. نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون بعد از ۱۵



شکل ۴ نمودار نتایج حاصل از طیف‌سنجی جذب اتمی برای نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون و نمونه‌ی شاهد

جدول ۶ مقایسه میزان رهائش نیکل از نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون با نتایج حاصل از چند عملیات سطحی دیگر

شماره منبع	میزان رهائش نیکل ($\mu\text{g.L}^{-1}.\text{mm}^{-2}$)	محلول غوطه‌وری	زمان غوطه‌وری (روز)	نوع عملیات سطحی
[۲۱]	۱۱/۵	آب فوق خالص	۷	اکسیداسیون جرقه‌ای
[۲۱]	۰/۱۱	آب فوق خالص	۷	اکسیداسیون حرارتی در ۲۰۰°C
[۲۱]	۰/۲۲	آب فوق خالص	۷	اکسیداسیون حرارتی در ۴۰۰°C
[۲۱]	۰/۲۱	آب فوق خالص	۷	اکسیداسیون حرارتی در ۶۰۰°C
[۲۱]	۶/۲	آب فوق خالص	۷	عملیات قلیایی
[۲۱]	۰/۱۱	آب فوق خالص	۷	سطح سمباده‌ای تا حد آینه‌ای شدن
[۱۲]	۰/۰۹۲	محلول SBF	۱۴	۵ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۶۰°C
[۱۲]	۰/۰۵۴	محلول SBF	۱۴	۲۴ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۶۰°C
[۱۲]	۱/۳۱۲	محلول SBF	۱۴	پولیش شیمیایی شده
-	۱/۶۸۵	محلول رینگر	۱۵	پولیش شیمیایی شده
-	< ۰/۰۰۶	محلول رینگر	۱۵	۲۴ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۶۰°C
-	< ۰/۰۰۶	محلول رینگر	۱۵	۳۶ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۶۰°C
-	< ۰/۰۰۶	محلول رینگر	۱۵	۲۴ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۶۵°C
-	< ۰/۰۰۶	محلول رینگر	۱۵	۳۶ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۶۵°C
-	< ۰/۰۰۶	محلول رینگر	۱۵	۲۴ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۷۰°C
-	< ۰/۰۰۶	محلول رینگر	۱۵	۳۶ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۷۰°C

اعداد مربوطه جهت سادگی در مقایسه، با واحد و ضریب مشابه درج شده‌اند.

مطالعه‌ی تأثیر زمان فرایند اکسیداسیون با ثابت نگه داشتن متغیر دما امکان‌پذیر است و از این رو نتایج حاصل از آزمون‌های خوردگی در دماهای ثابت ۶۰ درجه سانتیگراد (60C24h و 60C36h)، ۶۵ درجه سانتیگراد (65C24h و 65C36h) و ۷۰ درجه سانتیگراد (70C24h و 70C36h) برای نمونه‌های مختلف با یکدیگر مقایسه گردید.

شکل (۵) نمودارهای مربوط به نتایج آزمایشات خوردگی نمونه‌های 60C24h و 60C36h را نمایش می‌دهد. مقایسه‌ی نمودارهای پلاریزاسیون برای این دو نمونه حاکی از نزدیکی دو نمودار بوده و به نظر می‌رسد رفتار خوردگی مشابهی داشته باشند. مقادیر پتانسیل و جریان خوردگی برای نمونه‌های اکسید شده به کمک رابطه‌ی استرن-گری محاسبه شده و در جدول (۸) ارائه شده است. با توجه به مقادیر پتانسیل خوردگی برای دو نمونه عملیات شده در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، افزایش زمان فرایند اکسیداسیون از ۲۴ به ۳۶ ساعت تأثیر قابل توجهی در پتانسیل خوردگی ندارد. جریان خوردگی طبق جدول (۸) با افزایش مدت زمان اکسیداسیون کاهش یافته و به مقدار $4/235 \times 10^{-5} \text{ mA.cm}^{-2}$ رسیده و می‌توان نتیجه گرفت که افزایش مدت زمان اکسیداسیون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با اندکی کاهش در جریان خوردگی سبب بهبود در عملکرد خوردگی می‌گردد.

تأثیر زمان اکسیداسیون در رفتار خوردگی برای مقایسه رفتار خوردگی نمونه‌های این آزمون با تجارب و آزمایشات سابق، نتایج چندین مطالعه بطور مختصر ارائه می‌گردد.

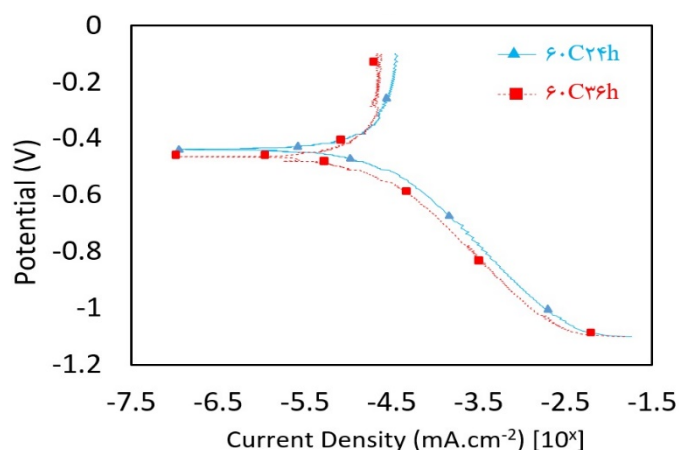
طبق مطالعه سال ۲۰۱۰ برای تعیین رفتار خوردگی آلیاژ حافظه دار نایتینول که مراحل آماده‌سازی سمباده‌زنی، پولیش و اچ شیمیایی را طی کرده است، در محیط محلول رینگر دانسته جریان خوردگی برابر با $5/1 \times 10^{-5} \text{ mA.cm}^{-2}$ از آزمون پلاریزاسیون حاصل می‌شود [19]. دانسته جریان خوردگی بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در سه pH مختلف در مطالعات سال ۲۰۱۲ در محلول فیزیولوژیک هنک برای نمونه‌های نایتینولی با مراحل آماده‌سازی شامل سمباده‌زنی، پولیش مکانیکی و اچ شیمیایی مطابق جدول (۷) ارائه شده است [16]. در آزمایش دیگری در سال ۲۰۱۲ محققان دو روند متفاوت برای آماده‌سازی در نظر گرفتند که برای دسته اول (G) فقط سمباده‌زنی تا مش ۴۰۰۰ و در ادامه برای دسته دوم (P) پولیش مکانیکی نیز انجام شد. این نمونه‌ها تحت دو فرایند مختلف عملیات سطحی قرار گرفتند. نمونه‌های با مشخصه B به مدت یک ساعت در آب جوشانده شدند و نمونه‌های T تحت اکسیداسیون حرارتی در کوره با اتمسفر هوا در دماهای ۱۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند که دانسته جریان خوردگی برای این نمونه‌ها نیز در جدول (۷) جهت مقایسه و بررسی آورده شده است [17]. تمامی

جدول ۷. مقادیر جریان خوردگی برای نمونه‌های با شرایط مختلف آماده‌سازی و عملیات سطحی

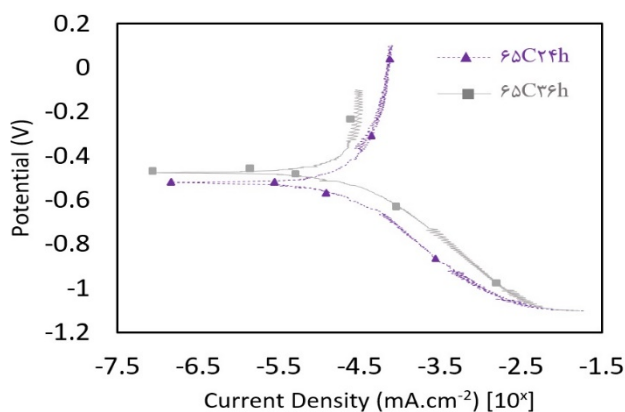
منبع	۷/۵	۶/۵	۴/۵	pH	متغیر
[۱۶]	34×10^{-5}	16×10^{-5}	38×10^{-5}	$i_{\text{corr.}} (\text{mA.cm}^{-2})$	pH
[۱۷]	G+T۶۰۰	G+T۵۰۰	G+T۴۰۰	G+B	G
	$2/3 \times 10^{-5}$	$1/4 \times 10^{-5}$	$0/3 \times 10^{-5}$	14×10^{-5}	16×10^{-5}
[۱۷]	P+T۶۰۰	P+T۵۰۰	P+T۴۰۰	P+B	P
	$0/5 \times 10^{-5}$	1×10^{-5}	$1/5 \times 10^{-5}$	$7/6 \times 10^{-5}$	86×10^{-5}

پتانسیل خوردگی عدد منفی‌تری بوده ولی جریان خوردگی کمتر، مقاومت به خوردگی بیشتری را در نمونه 65C24h رقم می‌زند و در نتیجه تاثیر افزایش مدت زمان اکسیداسیون در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد، کاهش مقاومت به خوردگی پوشش است.

شکل (۶) نمودار نتایج آزمون خوردگی را برای نمونه‌های 65C36h و 65C24h نشان می‌دهد. مقایسه‌ی مقادیر جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی (جدول ۸) برای این نمونه‌ها مقاومت به خوردگی بالاتری را در نمونه‌ی 65C24h نشان می‌دهد. برای این نمونه اگر چه



شکل ۵ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های 60C24h و 60C36h



شکل ۶ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های 65C24h و 65C36h

جدول ۸ مقادیر جریان و پتانسیل خوردگی برای نمونه‌های اکسید شده به روش فتون

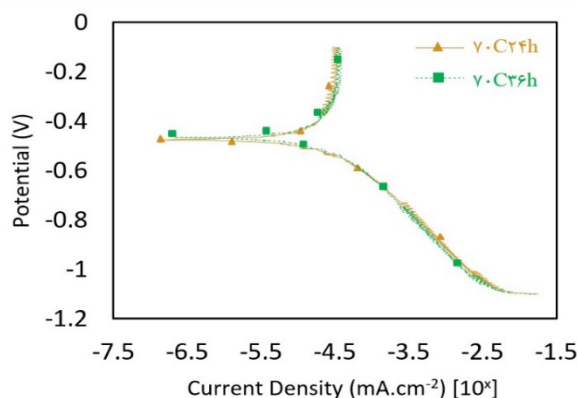
شماره نمونه	دمای عملیات (درجه سانتیگراد)	زمان عملیات	جریان خوردگی i_{corr} (mA.cm ⁻²)	پتانسیل خوردگی (mV)
۶۰C۲۴H	۶۰	۲۴ ساعت	$5/316 \times 10^{-5}$	-۴۴۰
۶۰C۳۶H		۳۶ ساعت	$4/235 \times 10^{-5}$	-۴۶۴
۶۵C۲۴H	۶۵	۲۴ ساعت	$4/102 \times 10^{-5}$	-۵۲۰
۶۵C۳۶H		۳۶ ساعت	$4/457 \times 10^{-5}$	-۴۷۵
۷۰C۲۴H	۷۰	۲۴ ساعت	$4/143 \times 10^{-5}$	-۴۷۶
۷۰C۳۶H		۳۶ ساعت	$6/717 \times 10^{-5}$	-۴۶۴

انتخاب مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM F86 و سپس انجام اکسیداسیون فنتون منجر به ایجاد سطوحی می‌شود که جریان خوردگی را نزدیک به ده برابر نسبت به نمونه‌های عملیات شده در pH مختلف کاهش می‌دهد. مطابق جدول (۷)، تنها نمونه‌هایی که در دماهای بالای ۴۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات قرار گرفته‌اند، جریان خوردگی کمتری نسبت به نمونه‌های اکسیداسیون فنتون نشان می‌دهند که شامل نمونه‌هایی مانند G+T400 و P+T400 می‌باشد. عملیات اکسیداسیون در چنین دماهای بالایی علاوه بر اینکه می‌تواند در خواص حافظه داری اثر منفی بگذارد، بلکه در فرایندهای اکسیداسیون حرارتی که در دماهای بالاتر انجام می‌گیرد غالباً دو حالت بوجود می‌آید؛ همانطور که در بخش مقدمه عنوان شد، در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتیگراد ناحیه‌ای غنی از نیکل در زیر لایه اکسید تیتانیوم شکل می‌گیرد و در دماهای زیر ۵۰۰ درجه سانتیگراد نیکل عنصری و نیز اکسیدهای نیکل در لایه اکسید تیتانیوم حضور دارند که هر چند جریان خوردگی در این نمونه‌ها پایتتر است، رهایش نیکل در بلند مدت از لایه اکسیدی مشکلات زیست سازگاری را به همراه دارد و از این منظر روشی پذیرفته در اصلاح سطح نایتینول برای کاربرد در محیط بدن نیست و رهایش نیکل می‌تواند آثار آلرژی، سمی بودن و یا سرطان‌زایی را دربر داشته باشد [9].

شکل (۷) نمودارهای پلاریزاسیون را برای نمونه‌های اکسید شده در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، نمونه‌های 70C24h و 70C36h اختلاف بسیار کمی در نمودار پلاریزاسیون دارند. جریان خوردگی در نمونه‌ی 70C36h بیشتر ولی پتانسیل خوردگی دو نمونه بسیار نزدیک به هم است. مشاهده می‌شود که مقاومت به خوردگی پوشش در نمونه‌ی 70C24h بالاتر است و افزایش مدت اکسیداسیون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، موجب کاهش مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده است.

در جمع‌بندی مبحث بررسی تأثیر مدت زمان اکسیداسیون در رفتار خوردگی نمونه‌ها، روند ثابتی مشاهده نمی‌شود. تنها در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، افزایش مدت زمان اکسیداسیون در محلول فنتون سبب افزایش مقاومت به خوردگی می‌گردد و در دماهای ۶۵ درجه سانتیگراد و ۷۰ درجه سانتیگراد طولانی شدن زمان فرایند اکسیداسیون باعث افت مقاومت به خوردگی است. می‌توان نتیجه گرفت که هرچند افزایش زمان اکسیداسیون در تمام نمونه‌ها حجم لایه‌ی اکسیدی را بیشتر می‌کند، اما ضخیم‌تر شدن لایه اکسید همواره به معنای بهبود در رفتار خوردگی نیست و همانطور که مشاهده می‌شود برای دماهای مختلف تأثیر زمان فرایند متفاوت خواهد بود.

در بحث و بررسی نتایج مطالعه حاضر در مقایسه با داده‌های ارائه شده در جدول (۷)، مشهود است که



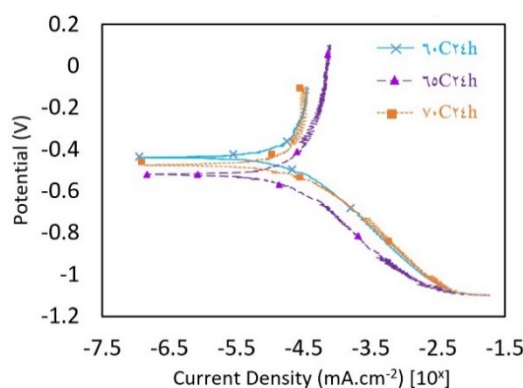
شکل ۷ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های 70C24h و 70C36h

و 70C36h توسط نمودارهای پلاریزاسیون شکل (۹) انجام می‌شود. مقایسه پتانسیل خوردگی در این سه نمونه، اختلاف چندانی را بین آنها نشان نمی‌دهد. اما مقایسه‌ی مقادیر جریان خوردگی (جدول ۸) روند افزایشی جریان خوردگی را با افزایش دما از ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. نمودارهای پلاریزاسیون حاکی از مقاومت به خوردگی بهتر در دماهای پایین‌تر در زمان اکسیداسیون ۳۶ ساعت هستند. افزایش دمای اکسیداسیون سرعت اکسید شدن سطح را بالا می‌برد و احتمال تشکیل تخلخل‌ها و حفرات ریز بیشتر می‌شود که منجر به افت مقاومت به خوردگی می‌گردد که این کاهش در دماهای بالاتر واضح است.

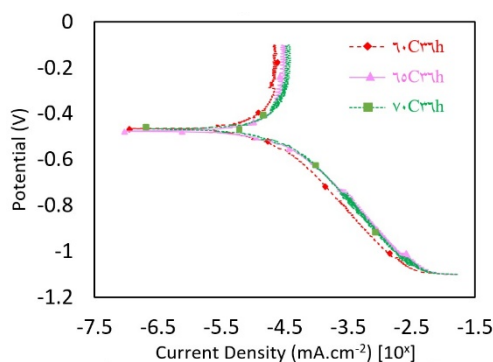
با توجه به مقایسات انجام شده، دماهای بالاتر در زمان‌های کوتاه‌تر فرایند اکسیداسیون، و همچنین دماهای پایین‌تر در زمان‌های طولانی‌تر فرایند اکسیداسیون فتنون مقاومت به خوردگی بهتری را فراهم می‌کنند.

تاثیر دمای اکسیداسیون در رفتار خوردگی در این بخش از نمودارهای پلاریزاسیون استفاده می‌گردد تا با ثابت نگه داشتن زمان فرایند، تاثیر دمای فرایند اکسیداسیون فتنون بر رفتار خوردگی مورد مطالعه قرار گیرد. شکل (۸) نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های 60C24h، 65C24h و 70C24h را که به مدت زمان مساوی ۲۴ ساعت تحت عملیات اکسیداسیون قرار گرفته‌اند نشان می‌دهد. در بین نمونه‌های اکسید شده به مدت ۲۴ ساعت، هر چند نمونه‌ی اکسید شده در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد پتانسیل منفی‌تری دارد، اما کمترین جریان خوردگی (جدول ۸) را از خود نشان می‌دهد. بعد از آن، نمونه اکسید شده در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد مقاومت به خوردگی بهتری دارد. به‌طور کلی در مدت زمان اکسیداسیون ۲۴ ساعت، دماهای بالاتر نسبت به دمای ۶۰ درجه سانتیگراد پوشش مقاوم‌تری در برابر خوردگی ایجاد می‌کنند.

بررسی خوردگی در زمان اکسیداسیون ۳۶ ساعت با مقایسه‌ی رفتار خوردگی نمونه‌های 60C36h و 65C36h



شکل ۸ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های 60C24h، 65C24h و 70C24h با ۲۴ ساعت اکسیداسیون



شکل ۹ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های 60C36h، 65C36h و 70C36h با ۳۶ ساعت

نتیجه‌گیری

۷۰ درجه سانتیگراد زمان‌های کوتاه‌تر اکسیداسیون می‌توانند نتایج بهتری را حاصل کنند، در حالی که دستیابی به پوشش مقاوم‌تر در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با زمان‌های طولانی‌تر اکسیداسیون میسر می‌شود.

۵- در مقایسه با سایر فرایندهای اصلاح سطحی، فرایند اکسیداسیون فنتون از نظر فرایند فاکتورهای مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری (عدم رهاش نیکل مضر) نتایج مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهد.

۶- زمان و دمای بهینه برای انجام این فرایند، غوطه‌وری در محلول واکنشگر فنتون در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد و به مدت زمان ۲۴ ساعت است که بهترین نتایج را از نظر خوردگی و زیست سازگاری در بین شرایط بررسی شده فراهم می‌کند.

۱- مطابق انتظار حجم لایه اکسید سطحی با افزایش زمان و دمای اکسیداسیون بیشتر می‌گردد.

۲- ایجاد لایه اکسیدی به کمک واکنشگر فنتون با روش شیمیایی منجر به ایجاد پوششی مقاوم در برابر رهاش عنصر مضر نیکل در محیط محلول مایعات بدن می‌شود.

۳- افزایش ضخامت لایه اکسیدی لزوماً منجر به افزایش مقاومت به خوردگی نمی‌گردد و نمی‌توان تاثیر مطلق و ثابتی از افزایش یا کاهش زمان و دمای اکسیداسیون در بازه‌ی بررسی شده جهت بهبود کیفیت لایه اکسیدی از نظر خوردگی و زیست سازگاری ارائه کرد، ولی می‌توان حالت بهینه‌ی دمایی و زمانی را بدست آورد.

۴- براساس نتایج آزمون‌های خوردگی در دماهای ۶۵ و

مراجع

1. Peponi L., Kenny J.M., "Smart polymers and their applications", Woodhead Publishing Limited, UK, pp. 204-236, (2014).
2. Weston B.R., Ross W.A., Liu J., Lee J.H., "Clinical outcomes of nitinol and stainless-steel uncovered metal stents for malignant biliary strictures, is there a difference", *Clinical Endoscopy, Gastrointestinal Endoscopy*, Vol. 72, pp. 1195-1200, (2010).
3. Baumann M.A., "Nickel-titanium: options and challenges", *The Dental Clinics of North America*, Vol. 48, pp. 55-67, (2004).
4. Brunette D.M., "Titanium in Medicine", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, pp. 54-58, (2001).
5. Harrison J.D., "Shape Memory Alloys technology: Past, Present, and Future", *Proceeding of the First European Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-99)*, Antwerp Zoo, Belgium, pp1-5, (1999).
6. Auricchio F., Boatti E., Conti M., "Shape Memory Alloy Engineering", Elsevier Ltd., pp. 307-341, (2015).
7. Oshida Y., "Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials", Elsevier B.V., pp. 88-115, (2013).

8. Milošev I., Blejan D., Varvar, S., "Effect of Anodic Oxidation on the Corrosion Behavior of Ti-based Materials in Simulated Physiological Solution", *Applied Electrochemistry*, Vol. 43, pp. 645-654, (2013).
9. Kwok D.T.K., Schulz M., Hu T., Chu C., Chu P., "Biomedical Engineering, Trends in Materials Science", InTech, Croatia, pp. 269-276, (2011).
10. Yang D., Lu X., Hong Y., Xi T., Zhang D., "The molecular mechanism for effects of TiN coating on NiTi alloy on endothelial cell function", *Biomaterials*, Vol. 35, pp. 6195-6205, (2014).
11. Jin S., Zhang Y., Wang Q., Zhang D., Zhang S., "Influence of TiN coating on the biocompatibility of medical NiTi alloy", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 101, pp. 343-349, (2013).
12. Chu C.L., Hu T., Wu S.L., Dong Y.S., Yin L.H., Pu Y.P., Lin P.H., Chung C.Y., Yeung K.W.K., Chu P.K., "Surface Structure and Properties of Biomedical NiTi Shape Memory Alloy after Fenton's Oxidation", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 795-806, (2007).
13. Bazochaharbakhsh E., "Surface Nitriding and Oxidation of Nitinol", Master's Thesis, SJSU ScholarWorks, San Jose State University, Paper 4037, (2011).
14. Barbusinski K., "Fenton Reaction-controversy concerning the chemistry", *Ecological Chemistry and Engineering S*, Vol. 3, pp. 347-358, (2009).
15. Wang R.M., Chu C.L., Hu T., Dong Y.S., Guo C., Sheng X.B., Lin P.H., Chung C.Y., Chu P.K., "Surface XPS characterization of NiTi shape memory alloy after advanced oxidation processes in UV, H₂O₂ photocatalytic system", *Applied Surface Sciences*, Vol. 253, pp. 8507-8512, (2007).
16. Milošev I., Kapun B., "The Corrosion Resistance of Nitinol Alloy in Simulated Physiological Solutions, Part 1-The Effect of Surface Preparation", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 32, pp. 1087-1096, (2012).
17. Milošev, I., Kapun B., "The Corrosion Resistance of NiTiNol Alloy in Simulated Physiological Solutions, Part 2-The Effect of Surface Treatment", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 32, pp. 1068-1077, (2012).
18. Wu, M.H., "Fabrication of Nitinol Materials and Components", *Proceeding of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST2001)*, Kunming, China, pp. 285-292, (2001).
19. Khalil-Allafi J., Amin-Ahmadi B., Zare M., "Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 30, pp. 1112-1117, (2010).
20. Singh R., Dahotre N.B., "Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic

- materials", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 18, pp. 725-751, (2007).
21. Chrzanowski W., Abou Neel E.A., Armitage D.A., Knowles J.C., "Surface Preparation of Bioactive Ni-Ti Alloy Using Alkali, Thermal Treatments and Spark Oxidation", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 19, Vol. 19, pp1553-1558, (2008).

ارزیابی ریزساختار، ترکیب فازی و خواص پوشش زیرکونیا اعمال شده بر روی سطح فولاد کربنی API5L به عنوان تابعی از شرایط مختلف پخت*

مریم جعفری^(۱)مهدی کلانتر^(۲)

چکیده

در این تحقیق پوشش چهار لایه ای زیرکونیا با استفاده از پیش ماده زیرکونیوم پروپوکساید از طریق فرآیند سل-ژل بر روی سطح فولاد کربنی API5L اعمال گردید. برای نمونه های گروه اول، بعد از هر لایه پوشش و برای نمونه های گروه دوم پس از اعمال چهار لایه پوشش فرآیند پخت به مدت یک ساعت در دمای مورد نظر انجام گرفت (۳۵۰، ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه سانتیگراد). برای تعیین تحولات فیزیکی شیمیایی و تغییرات فازی ایجاد شده در ضمن عملیات حرارتی بر روی ژل بدست آمده از آنالیز حرارتی افتراقی و تفرق اشعه ایکس کمک گرفته شد. برای اطلاع از عوامل یونی و نوع پیوندهای موجود در ژل از آزمون FTIR و برای مشاهدات ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. خواص پوشش توسط آزمایشات خوردگی الکتروشیمیایی، میکروسختی و استحکام چسبندگی مورد ارزیابی قرار گرفت. برای نمونه های گروه اول در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد و برای نمونه های گروه دوم در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد ریزساختاری همگن تر و مقاومت به خوردگی بالاتری حاصل می شود. برای هر دو گروه از نمونه ها بالاترین میزان میکروسختی و کمترین میزان استحکام چسبندگی در دمای پخت ۵۵۰ درجه سانتیگراد حاصل می شود.

واژه های کلیدی پوشش زیرکونیا، سل ژل، ریزساختار، ترکیب فازی، مقاومت به خوردگی، استحکام چسبندگی.

Evaluation of Microstructure, Phase Composition and Properties of Four Layer Zirconia Coating on API5L Steel as a Function of Different Sintering Condition

M. Jafari

M. Kalantar

Abstract

In this study four layers of zirconia coating were applied on the surface of API5L steel samples by sol-gel method using zirconium isopropoxide precursor. In the first group of samples, after each layer of coating and for the second group after four-layer coating, heat treatment (calcination and sintering) were carried out at the desired temperatures (350-550 °C). X-ray diffraction and differential thermal analysis were used to evaluate the physico-chemical reactions and phase changes in the obtained gels caused by heat treatment. Microstructural features, adhesion strength and corrosion resistance of the coated samples were determined by scanning electron microscope, microhardness, adhesion and electrochemical corrosion testing, respectively. The results showed that by increasing the sintering temperature from 350 to 550 °C, the structure evolved from amorphous to crystalline state. For the first group of samples, sintering at 450 °C and for second group, sintering at 550 °C offered a more homogenous microstructure and improved corrosion resistance.

Key words Zirconia Coating; Sol-gel, Microstructure; Composition Phase; Properties.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۳/۱۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۱/۳۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد.

مقدمه

فولادهای کربنی به طور گسترده به عنوان یک ماده ساختاری در کاربردهای مختلف مهندسی استفاده می شوند. بنابراین لازم است مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش فولادها در دماهای بالا و محیطهای خورنده افزایش یابد [1]. وجود پوشش های سرامیکی بر روی فلزات و آلیاژها باعث افزایش مقاومت به خوردگی، مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت در برابر سایش و پایداری حرارتی می شود [2,3]. امروزه انواع پوشش های سرامیکی مانند آلومینا، سیلیکا، زیرکونیا و تیتانیا به روش های گوناگون مانند PVD، CVD، پلاسما اسپری و سل ژل بر روی بسترهای فلزی اعمال می شوند. از مزایای روش سل ژل نسبت به سایر روش ها می توان به پایین بودن هزینه تولید، اجرا در دمای پایین، امکان تولید پوشش برای اشکال پیچیده و تولید لایه های بسیار خالص و یا کامپوزیتی همگن اشاره نمود [4]. پوشش زیرکونیا به دلیل نزدیک بودن ضریب انبساط حرارتی آن به بسیاری از فلزات مشکل ریزترک دار شدن در ضمن عملیات پخت و سرد کردن بعدی آن نسبت به سایر پوشش های سرامیکی کمتر خواهد بود، همچنین به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی و مقاومت به سایش بالای آن محافظ خوبی برای فلزات و آلیاژها بوده طول عمر قطعات فلزی را در دمای بالا و محیط های اکسید کننده و خورنده افزایش می دهد [5,6]. ویژگی پوشش تابع نوع ماده اولیه مورد استفاده، پارامترهای فرآیند سل-ژل و دمای کلسیناسیون می باشد [4-10]. در تحقیقی که توسط بارن روی زیرلایه Fe-1.25 Cr-0.5 MO انجام گرفت مشاهده شده که با استفاده از کاتالیست اسیدی پوشش به صورت جزیره ای روی سطح ایجاد می شود در حالی که با استفاده از کاتالیست بازی پوشش پیوسته روی سطح ایجاد شده و ترک ها و جزایر با استفاده از کنترل غلظت محلول کاهش می یابند. بدین ترتیب آن ها دریافتند که پوشش

به دست آمده با استفاده از کاتالیست بازی بهتر از کاتالیست اسیدی می باشد [6]. نتایج مطالعات برای پوشش زیرکونیای پایدار شده با ایتربا بر روی فولاد کربنی AISI 1012 نشان می دهد که پوشش در ساعات اولیه از زیرلایه محافظت می کند اما به دلیل وجود ریزترک ها در پوشش در بیشتر از ۱ روز دوام نیاورده و زیرلایه تخریب می شود [7]. زمانی که پوشش خام ژله ای بر پایه زیرکونیا در دماهای بالا در اتمسفر آرگون عملیات حرارتی شود میزان ترک ها به طور قابل توجهی کاهش می یابند [8]. در حقیقت استفاده از اتمسفر آرگون باعث شده تا اکسیداسیون کمتری برای ترکیب پلیمری شامل زیرکونیم در پوشش رخ دهد و اجازه داده تا به تدریج تجزیه شده و مواد آلی آن به شکل بخار به آهستگی خارج شده و اکسید زیرکونیم شکل گیرد. در غیر این صورت مواد آلی با سرعت بالایی سوخته و شدت خروج آنها هم بالاتر است بدین ترتیب اتمسفر آرگون محافظت بهتری از پوشش و زیرلایه انجام می دهد. کاهش یا حذف ریزترک های موجود در نمونه با کمک غوطه وری چند مرحله ای و افزایش ضخامت قابل اصلاح است، اما با افزایش ضخامت از حد بحرانی ترک های عمیق در نمونه ایجاد می شود که خواص پوشش را تحت تاثیر قرار می دهد [9]. در تحقیق انجام شده توسط تیواری و همکارانش [10] برای بررسی پوشش چند لایه ای نشان داده شد که پوشش ۲ لایه کمترین میزان مقاومت به خوردگی را از خود نشان داده است و ضخامت پوشش جهت حفاظت سطح کافی نمی باشد. پوشش ۴ لایه باعث کاهش ریزترک ها و افزایش مقاومت به خوردگی می شود اما چنانچه تعداد لایه ها به ۶ برسد مقاومت به خوردگی مجددا کاهش می یابد. در حقیقت وجود ریزترک ها در پوشش باعث تسهیل نفوذ الکترولیت به زیرلایه می شود [10]. در مطالعات انجام شده قبلی بر روی ترکیب مواد اولیه [2,4]، غلظت، pH [8]، نوع کاتالیست [6,11] و ضخامت و تعدد لایه ها [9,12] به

سطح می‌شود. به منظور بررسی تحولات فیزیکی شیمیایی و انتخاب دمای مناسب برای عملیات حرارتی کلسیناسیون پوشش، مقداری پودر ژل خشک تهیه شده و مورد آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و وزنی (TG) در دماهای مختلف از ۳۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت (BAHR, STA504, ۱۰درجه بر دقیقه). پودر ژل خشک از حرارت دادن مقداری از سل نهایی به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد بدست آمد. برای نمونه های گروه اول (گروه ۱)، بعد از هر لایه پوشش دهی عمل پخت در دمای مورد نظر انجام می گیرد و این عمل تا چهار لایه تکرار می گردد. در حالی که برای نمونه های گروه دوم (گروه ۲) پس از چهار چرخه تکراری غوطه وری و خشک کردن در نهایت پخت در دمای مورد نظر انجام می گیرد. عملیات پخت برای هر دو گروه از نمونه ها در دماهای ۴۵۰، ۳۵۰ و ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت انجام گرفته است. با استفاده از آنالیز تفرق اشعه X (XRD Pertpro, Holland, CuK α 10-80) ترکیب فازی ژل بعد از کلسینه شدن در دماهای مختلف تعیین گردید. مشاهدات ریزساختاری پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA3 TESCAN, CZECH) انجام گرفت. برای ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش ها از یک سلول الکتروشیمیایی شامل سه الکترود (الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کاری) و الکترولیت شامل محلول نمک کلرید سدیم با غلظت ۳/۵٪ استفاده گردید. حدود ۳۰ دقیقه زمان داده شد تا مجموعه الکترولیت و الکترودها به تعادل برسند. پتانسیل مدار باز با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (SAMA500، ایران) اندازه گیری گردید. منحنی های پلاریزاسیون در شرایط سرعت روبش ۰/۰۱ میلی ولت بر ثانیه و در پتانسیل های ۱۰۰۰+ و ۵۰۰- میلی ولت از پتانسیل به دست آمده در پتانسیل مدار باز به دست آمدند. سختی نمونه های بدون پوشش و نمونه های

خوبی بحث شده و بنابر این در این مطالعه تاثیر دمای پخت برای پوشش چهار لایه ای در دو حالت تک پخت و چند بارپخت بر روی ریزساختار، ترکیب فازی، میکروسختی و استحکام چسبندگی پوشش سرامیکی زیرکونیا و مقاومت به خوردگی فولاد APIL5 مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق

نمونه های زیرلایه از فولاد کربنی API5L (جدول ۱) با ابعاد ۳×۲۰×۳۰ میلی متر مورد پولیش توسط سمباده ۱۵۰ قرار گرفته تا زبری سطحی لازم بر روی آن ایجاد شود و سپس به کمک استون و آب مقطر مورد شستشو قرار می گیرند. سل زیرکونیا از انحلال پیش ماده زیرکونیوم پروپوکساید در ایزوپروپانول به عنوان حلال با نسبت مولی ۱ به ۱۵ حاصل می شود. استیک اسید به صورت قطره قطره با نسبت مولی استیک اسید/ زیرکونیوم معادل ۲ به ۱ اضافه شده و عمل هم زدن به مدت ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق ادامه می یابد تا واکنش بین پروپوکساید و استیک اسید کامل شود. در این حال یک محلول کاتالستی با نسبت مولی ۰/۶ نیتریک اسید، ۷/۵ ایزوپروپانول و ۱ آب تهیه شده و به محلول فوق اضافه می شود [11] تا اینکه سل نهایی با نسبت مولی ۱ زیرکونیوم، ۱/۲ نیتریک اسید، ۲ استیک اسید، ۲ آب و ۳۰ ایزوپروپانول حاصل شود. این محلول به مدت ۲ ساعت هم زده شده و pH آن توسط نیتریک اسید در حدود ۴-۳ تنظیم می گردد تا سل شفاف و پایدار زیرکونیا، حاصل شود. پس از پیر سازی ۲۴ ساعته سل در دمای محیط، زیرلایه های فولادی به صورت عمودی در داخل محلول ساکن غوطه ور شده و پس از ۴۰ ثانیه توقف با سرعت ثابت ۶ سانتی متر بر دقیقه از آن خارج می شوند. نمونه های پوشش داده شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک شده که این کار سبب خروج رطوبت و مواد فرار می شود و باعث ژله ای شدن پوشش بر روی

پیک گرماگیر در ۳۰۷ درجه سانتیگراد نشان دهنده تجزیه و بخار شدن ترکیبات آلی است. در مرحله سوم که کاهش وزن کمتری مشاهده می شود، با توجه به نتایج پراش اشعه ایکس در شکل (۲ الف-د)، پیک گرمازا در حدود ۳۷۸ درجه سانتیگراد مربوط به کریستالیزاسیون فاز تتراگونال از حالت آمورف و پیک گرماگیر در ۵۴۰ درجه سانتیگراد مربوط به انتقال فاز تتراگونال به منوکلینیک می باشد. در حقیقت طبق نظریه گاروی [12-15] کریستالیزه شدن فاز آمورف به شکل فاز تتراگونال به پایین تر بودن انرژی آزاد سطحی ویژه این فاز نسبت به فاز منوکلینیک مربوط می باشد. بنابراین از لحاظ ترمودینامیکی فاز تتراگونال زودتر ظاهر می شود. دمای استحاله فازی تتراگونال به منوکلینیک به پایداری نسبی این دو فاز نسبت داده می شود و پایداری این فازها هم به مجموع انرژی آزاد سطحی و حجمی ذرات بستگی دارد. از آن جایی که انرژی آزاد فاز منوکلینیک در حالت حجمی پایین تر از تتراگونال و بر عکس انرژی آزاد سطحی ذرات تتراگونال پایین تر از منوکلینیک است، لذا زمانی که اندازه ذرات ژل در یک دمای معین از یک حد بحرانی کوچکتر باشد، فاز تتراگونال پایدار خواهد بود و در بالاتر از آن حد بحرانی فاز منوکلینیک پایدار است [۱۶]. بدین ترتیب در دماهای بالاتر در محدوده ۵۴۰ درجه سانتیگراد با رشد تعدادی از دانه های تتراگونال به تدریج ناپایدار شده و به فاز منوکلینیک تبدیل می شوند. مطابق الگوهای پراش اشعه ایکس ژل کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد هیچ پیکی مربوط به فاز زیرکونیا دیده نمی شود به عبارتی ژل در این دما حالت آمورف خود را حفظ می نماید (شکل ۲-الف).

مطابق طیف پراش اشعه ایکس برای ژل کلسینه شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد کریستالیزاسیون رخ داده و پیک های مربوط به فاز کریستالی تتراگونال دیده می شود (شکل ۲-ب). در حالی که برای ژل کلسینه شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد (شکل ۲-ج) هر دو

پوشش داده شده توسط دستگاه میکروسختی (Micro Hardness Tester KOOPA-MH3) با فرورونده ویکرز تحت نیروی ثابت ۱/۹۶ نیوتن و زمان بارگذاری ۲۰ ثانیه اندازه گیری گردید. استحکام چسبندگی پوشش های زیرکونیایی بر روی زیرلایه فولادی با توجه به استاندارد ASTM D3359 (جدول ۲) به روش Cross-Cut انجام شد. به طوری که بر روی پوشش برش شبکه ای با ۶ تا ۱۱ شکاف توسط ابزار برش ایجاد شد و چسب پرماسل ۹۹ بر روی پوشش چسبانده شد و با زاویه ۱۸۰ درجه نسبت به نمونه از روی آن کنده شد. استحکام چسبندگی بر اساس مقایسه با حالت های استاندارد ارزیابی شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی API5L گرید

عنصر	C	Si	Mn	P	S
درصد وزنی	۰/۱۷	۰/۴۵	۰/۴	۰/۰۴	۰/۰۳۵

جدول ۲ جدول کلاس های کیفیت چسبندگی پوشش در

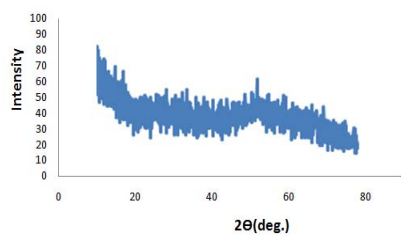
استاندارد ASTM D3359

سطح جدا شده	%	<۰/۵	۱/۵-۳/۵	۳/۵-۶/۵	>۶/۵
کلاس بندی	۵B	۴B	۳B	۲B	۱B

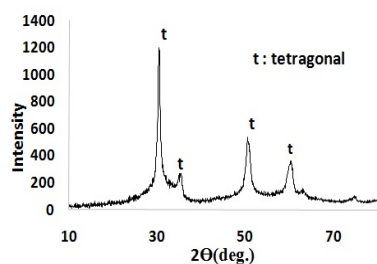
بحث و نتایج

در شکل (۱) نتایج آنالیز DTA و TG مربوط به ژل زیرکونیا مشاهده می شود. با توجه به منحنی تغییرات وزن نمونه مرحله اول کاهش وزن در محدوده دمایی ۱۳۷ الی ۲۸۵ درجه سانتیگراد مربوط به حذف آب و الکل می باشد و پیک گرماگیر در ۲۱۶ درجه سانتیگراد در منحنی DTA بر این موضوع دلالت دارد. مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمایی ۲۸۵ الی ۳۵۰ درجه سانتیگراد مربوط به خروج ترکیبات آلی می باشد و

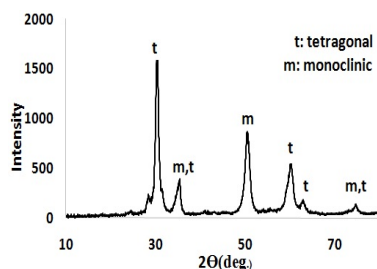
درجه سانتیگراد، کریستالیزاسیون و تراکم پذیری پوشش انجام گرفته است (شکل ۴-ب). با پخت در ۵۵۰ درجه سانتیگراد، پیوستگی پوشش نسبت به دو دمای دیگر افزایش می یابد اما به واسطه انتقال فاز تتراگونال به منوکلینیک و افزایش حجم در پوشش ریزترک هایی در ساختار شکل می گیرد (شکل ۴-ج).



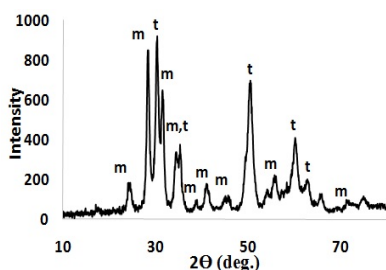
(الف)



(ب)



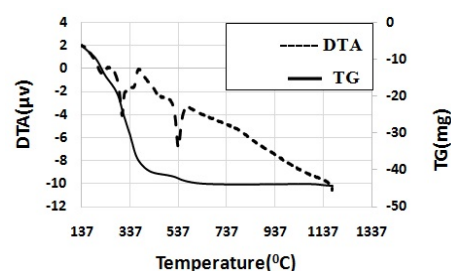
(ج)



(د)

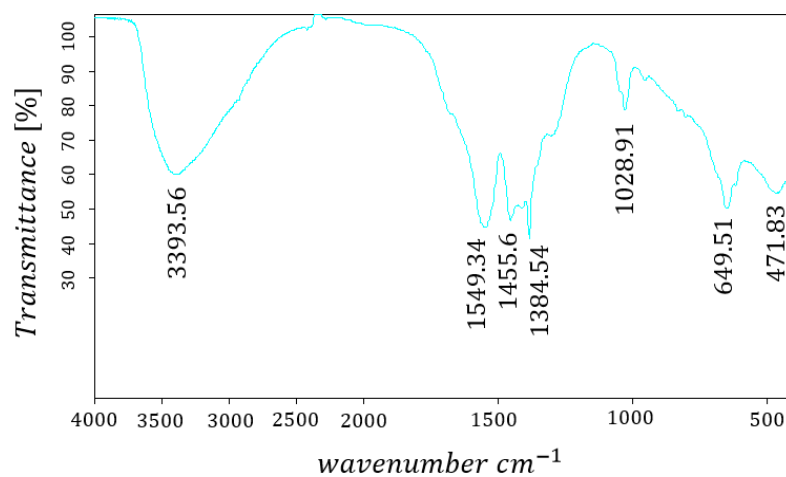
شکل ۲ الف-ج) الگوی پراش اشعه ایکس برای ژل کلسینه شده در دمای الف) ۳۵۰ (ب) ۴۵۰ (ج) ۵۵۰ (د) ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

فاز کریستالی تتراگونال و منوکلینیک دیده می شود. در حقیقت برای دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد دامنه دمایی سرد شدن بالاتر بوده که احتمال شکل گیری فاز منوکلینیک از تتراگونال را افزایش می دهد [۱۷]. به طوری که برای ژل کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تعداد پیک های مربوط به فاز منوکلینیک افزایش می یابد (شکل ۲-د). از طرفی مطابق نظریه گاروا به دلیل رشد دانه زمینه پایداری فاز منوکلینیک فراهم می شود.

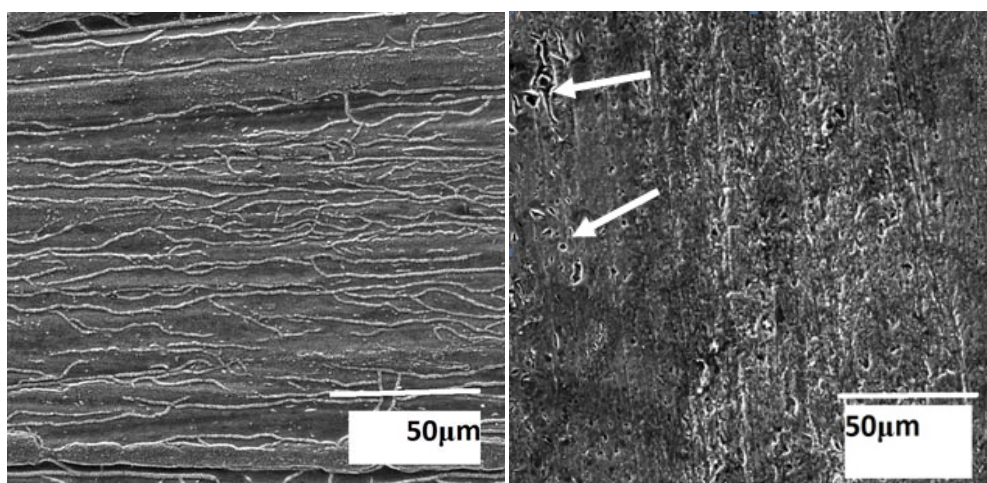


شکل ۱ منحنی TG-DTA مربوط به ژل زیرکونیا

برای اطلاع از عوامل یونی و نوع پیوندهای موجود در ژل، آزمون FTIR انجام گرفت که نتایج آن برای ژل زیرکونیای خشک شده در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد در شکل (۳) آورده شده است. پیک اصلی و نسبتاً گسترده در بالاتر از 3200 cm^{-1} مربوط به حالت ارتعاشی OH در ساختار مولکول H_2O ، پیک مشخصه ZrO_2 در $471/83\text{ cm}^{-1}$ و $649/51\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند کششی Zr-O، پیک در $1384/54\text{ cm}^{-1}$ مختص پیوند ارتعاشی Zr-O، پیک دیگر در $1028/91\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند کششی Zr-O می باشد و پیک دیگر در 1455 و 1549 cm^{-1} مربوط به پیوند Zr-O-C می باشد [18-21]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه های گروه اول در شکل (۴-الف-ج) آورده شده است که مطابق آن برای نمونه پخت شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد حفره های ریزی در لایه پوشش مشاهده می شود. دلیل آن مربوط به خارج شدن بخار آب و بخار ترکیبات آلی می باشد اما ریزساختار همگن و فاقد ترک می باشد (شکل ۴-الف). با پخت در ۴۵۰

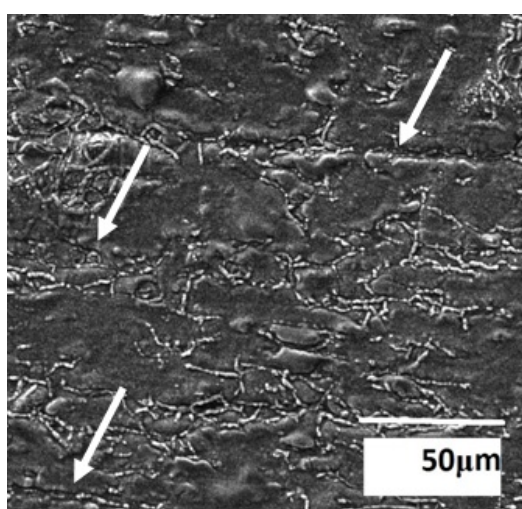


شکل ۳ نمودار FT-IR ژل زیرکونیا



(ب)

(الف)

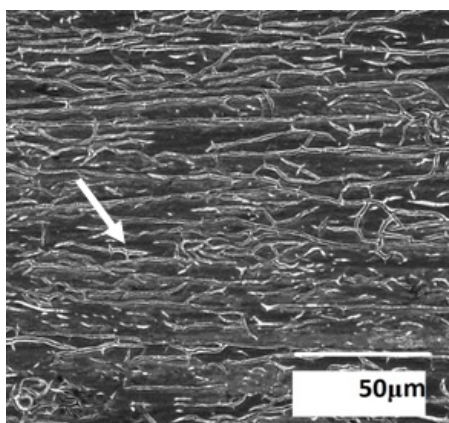


(ج)

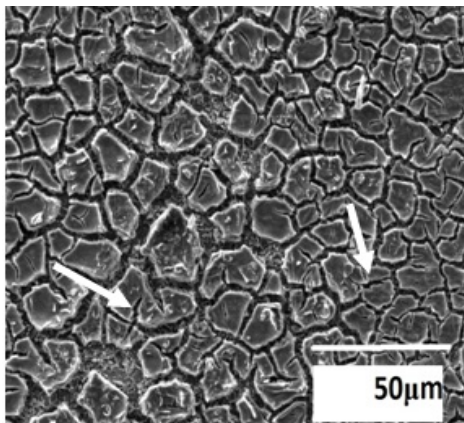
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی از نمونه های گروه اول پخت شده در دمای الف) ۳۵۰ (ب) ۴۵۰ (ج) ۵۵۰ درجه سانتیگراد

روی لبه جزایر به هم پیوسته دیده می شود. در این دما با کریستالیزاسیون مواد آمورف دانه های کریستالی بسیار ریز شکل گرفته که به واسطه سطح ویژه بالا قابلیت زینتر پذیری خوبی دارند که تراکم پوشش را به دنبال دارد. با پخت در ۵۵۰ درجه سانتیگراد پیوستگی در جزایر کامل تر شده و پوشش یکنواخت تری حاصل می شود اما در سطح پوشش به دلیل خروج کامل ترکیبات آلی تخلخل های ریزی شکل گرفته است (شکل ۵-ج). از طرفی به دلیل انتقال فاز تتراگونال به منوکلینیک ترک های ریزی هم دیده می شود. ریزترک های موجود در سطح پوشش در طول فرآیند پخت برای تمامی نمونه ها اعم از گروه ۱ یا ۲ به اختلاف در ضریب انبساط حرارتی زیرلایه ($10^{-4}/K$) و پوشش ($10^{-6}/K$) نیز مربوط می شود [22].

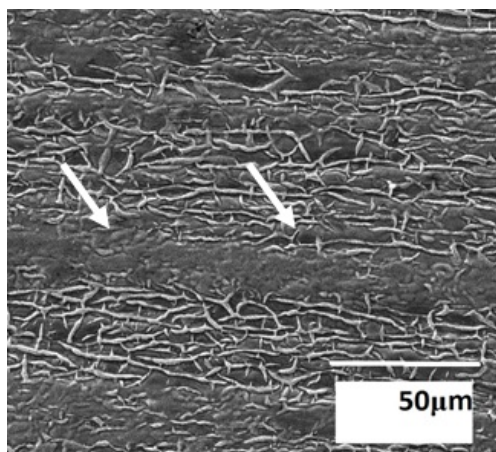
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های گروه ۲ که چهار لایه پوششی در دمای مورد نظر یک مرتبه پخت می شوند در شکل (۵-الف-ج) آورده شده است. مطابق شکل فوق برای پوشش پخت شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد ریزساختار به شکل جزیره ای بوده (شکل ۵-الف) که می تواند به واسطه تبخیر حلال (فاز مایع)، کاهش انرژی سیستم و انقباض در فاز جامد باشد. وجود ریزترک ها بر روی سطح جزایر به دلیل اختلاف در تنش های سطحی در فصل مشترک زیرلایه/پوشش می باشد [6]. در شکل ۵-ب دیده می شود که با عملیات حرارتی پخت در ۴۵۰ درجه سانتیگراد پیوستگی و تراکم پوشش نسبت به دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد افزایش یافته و سطح پوشش بدون تخلخل می باشد ولی هنوز هم ترک هایی بر



(ب)

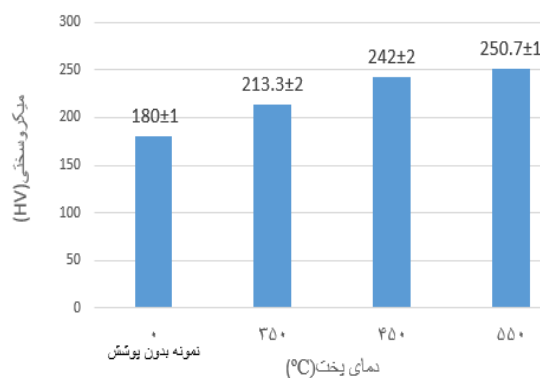


(الف)



(ج)

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه های گروه دوم پخت شده در دمای (الف) ۳۵۰ (ب) ۴۵۰ (ج) ۵۵۰ درجه سانتیگراد

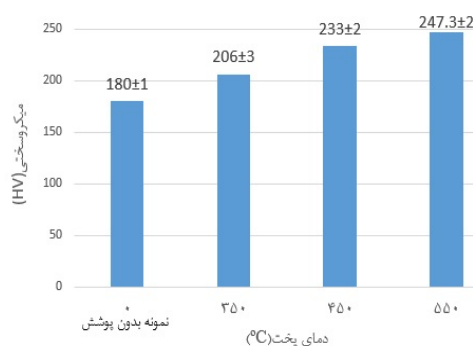


(ب)

شکل ۶ نمودار تغییرات سختی با دمای پخت برای نمونه های (الف) گروه ۱ (ب) گروه ۲

نمونه های پوشش دار تهیه شده در شرایط مختلف مورد تست خوردگی الکتروشیمیایی در الکترولیت کلرید سدیم گرفتند. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه های بدون پوشش و پوشش دار پخت شده در دماهای مختلف در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم برای نمونه های گروه ۱ و ۲ در شکل (۷-الف) و (۷-ب) آمده است. پارامترهای E_{corr} و E_{corr} مربوط به هر دو گروه از نمونه ها در جدول های (۳) و (۴) آورده شده است. همانطور که دیده می شود اعمال پوشش زیرکونیا بر روی فولاد کربنی باعث بهبود مقاومت به خوردگی در محلول خورنده کلرید سدیم می شود. با افزایش دمای پخت از ۳۵۰ به ۴۵۰ درجه سانتیگراد چگالی جریان خوردگی کم می شود و مقاومت به خوردگی بالا می رود که به دلیل خروج مقداری از ترکیبات آلی و کریستالیزه شدن نسبی فاز آمورف و متراکم شدن پوشش می باشد. اما با افزایش دمای پخت تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد چگالی جریان خوردگی افزایش می یابد و مقاومت به خوردگی کم می شود که به دلیل کریستالیزاسیون کامل فاز آمورف و خروج کامل ترکیبات آلی و کاهش پیوستگی و چسبندگی می باشد. به عبارتی با ترد شدن نسبی پوشش، تنش های کششی موثر واقع شده و ریز ترک دار

نتایج آزمون میکروسختی نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش دار گروه ۱ و ۲ در شکل (۶-الف) و (۶-ب) آمده است. همانطور که مشاهده می شود، اعمال پوشش بر روی فولاد کربنی باعث افزایش سختی می شود. ثانیاً نمونه های پخت شده در ۵۵۰ درجه سانتیگراد بالاترین و نمونه های پخت شده در ۳۵۰ درجه سانتیگراد کمترین میزان سختی را دارند. می توان نتیجه گرفت که با افزایش دما ساختار ژلی پوشش به واسطه خروج مواد آلی و زیتتر شدن استحکام یافته و با تبدیل ساختار از حالت آمورف به کریستالی سختی افزایش می یابد. برای نمونه های گروه ۱ (چهار نوبت پخت شده) با هر مرحله پخت لایه های پوششی متراکم تر می شوند. به همین دلیل برای یک دمای پخت مشابه، سختی نمونه های گروه ۱ نسبت به گروه ۲ (تک پخت) بالاتر است. در حقیقت برای حالت تک پخت، حذف بخار آب و مواد آلی و پدیده کریستالیزاسیون به طور همزمان در مرحله نهایی پخت انجام می گیرد به طوری که امکان خروج کامل گازها قبل از کریستالیزاسیون و زیتتر شدن نهایی وجود ندارد و از طرفی شدت خروج گازها بالاتر است که نمونه را با حفره، مک گازی و ریزترک مواجه می سازد و سختی را کاهش می دهد. اما برای نمونه هایی که هر لایه به طور جداگانه پخت می شود به دلیل خروج مرحله ای و تدریجی بخار آب و ترکیبات آلی و همینطور کریستالیزاسیون مرحله ای پوشش عیوب کمتری داشته و سختی بالاتری حاصل می شود.

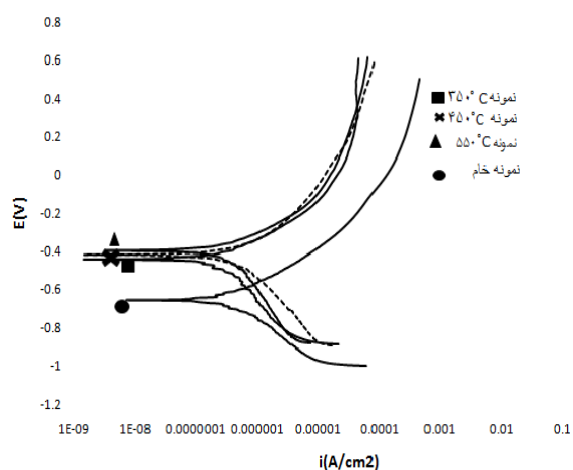


(الف)

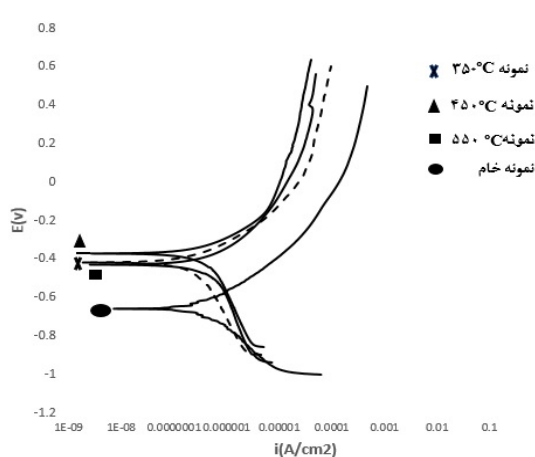
پوشش های پخت شده در دمای ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد بطور متوسط در کلاس ۵B قرار دارند و پوشش با چسبندگی قابل قبول بر روی زیرلایه قرار گرفته است. اما برای پوشش پخت شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد در گروه ۱ کیفیت نمونه در کلاس ۴B قرار می گیرد و استحکام چسبندگی نسبت به دو دمای دیگر کمتر است. که به دلیل وجود ریزترک و حفره ها در در ریزساختار پوشش می باشد (تحول فازی، خروج کامل مواد آلی-شکل ۴ - ج). ترد شدن نمونه به دلیل خروج مواد آلی نیز می تواند دلیلی بر کاهش استحکام چسبندگی باشد.

شدن پوشش را به دنبال خواهد داشت. برای نمونه های گروه ۲ با افزایش دمای پخت از ۳۵۰ به ۵۵۰ درجه سانتیگراد چگالی جریان خوردگی کم و مقاومت به خوردگی افزایش می یابد. در حقیقت برای نمونه های گروه ۲ با افزایش دمای پخت حالت جزیره ای در ریزساختار به تدریج حذف شده و حالت پیوستگی افزایش می یابد که نتیجه آن کاهش میزان حفره و ریزترک های بین جزیره ای می باشد.

نتایج آزمون چسبندگی به روش کراس-کات (Cross-Cut) برای نمونه های گروه ۱ و ۲ نشان می دهد که استحکام چسبندگی برای هر دو گروه کیفیت



(ب)



(الف)

شکل ۷ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه فولادی بدون پوشش و نمونه های پوشش دار،

الف) نمونه های گروه ۱، ب) نمونه های گروه ۲

جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده برای نمونه های فولاد کربنی بدون پوشش و نمونه های پوشش دار گروه ۱

نمونه	$I_{\text{corr}}(\text{A/cm}^2)$	$E_{\text{corr}}(\text{mv})$
۳۵۰°C	6×10^{-7}	-۰/۴۳
۴۵۰°C	$3/5 \times 10^{-7}$	-۰/۳۳
۵۵۰°C	$7/5 \times 10^{-7}$	-۰/۵۰
نمونه بدون پوشش	4×10^{-6}	-۰/۸۳

جدول ۴ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده برای نمونه های فولاد کربنی بدون پوشش و نمونه های پوشش دار گروه ۲

نمونه	Icorr(A/cm ²)	Ecorr(mv)
۳۵۰°C	9×10^{-7}	-۰/۶۵۲
۴۵۰°C	$8/3 \times 10^{-7}$	-۰/۶۳
۵۵۰°C	$7/9 \times 10^{-7}$	-۰/۵۲
نمونه بدون پوشش	4×10^{-6}	-۰/۸۳

نتیجه گیری

۵. در پوشش ۴ لایه ۱ مرتبه پخت شده با افزایش دما از ۳۵۰ به ۵۵۰ درجه سانتیگراد مقاومت به خوردگی افزایش یافته است.
 ۶. با افزایش دمای پخت تا دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد استحکام چسبندگی پوشش زیاد و با افزایش دما به ۵۵۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد.
 ۷. با پخت هر لایه پوشش خواص بهتری نسبت به یک مرتبه پخت نهایی پوشش حاصل می شود.

۱. با افزایش دمای پخت از ۳۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد ترکیبات آلی از پوشش خارج می شوند و ساختار پوشش از حالت آمورف به حالت کریستالی تبدیل می شود.
 ۲. با پخت پوشش در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد فاز تتراگونال و با پخت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد فاز تتراگونال و منوکلینیک ظاهر می شود.
 ۳. با افزایش دمای پخت از ۳۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد میزان سختی پوشش افزایش می یابد.
 ۴. در پوشش ۴ لایه ۴ مرتبه پخت شده با افزایش دمای پخت تا دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد مقاومت به خوردگی افزایش یافته و با افزایش دما به ۵۵۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد.

تقدیر و تشکر

از حمایت و پشتیبانی شرکت گاز استان چهارمحال و بختیاری تشکر و قدر دانی می شود.

مراجع

- Li H., Liang K., Mei L., Gu S., "Oxidation resistance of mild steel by zirconia sol-gel coatings", *Materials Letters*, Vol. 51, pp. 320-324, (2001).
- Uhlmann I., Hawelka D., Hildebrandt E., Pradella J., Rödel J., "Structure and mechanical properties of silica doped zirconia thin films", Vol. 527, pp. 200-204, (2013).
- Adraider Y., Pang Y.X., Nabhani F., Hodgson S.N., Sharp M.C., Waidh A., "Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 9665-9670, (2013).
- Díaz-Parralejo A., Macías-García A., Sánchez-González J., Díaz-Díez M., Eduardo Á., Cuerda-Correa M., "A novel strategy for the preparation of yttria-stabilized zirconia powders Deposition and scratching of thin films obtained by the sol-gel method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.

- 357, pp. 1090–1095, (2011).
5. Haibin L., Kaiming L., Shouren G., "Oxidation resistance of mild steel by zirconia sol gel coatings", *Materials Science and Engineering*, Vol. 341, pp. 87-91, (2003).
 6. Baron Y., Ruiz S., "Sol–gel coating to reduce 1.25Cr–0.5Mo steel oxidation at 700 °C: Catalyst type effect", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1060-1065, (2011).
 7. Domnguez Crespo M.A., Garca Murillo A., Torres-Huerta A.M., Yanez-Zamora C., Carrillo-Romo F., "Electrochemical behavior of ceramic yttria stabilized zirconia on carbon steel synthesized via sol–gel process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 483, pp. 437-441, (2009).
 8. Perdomol F., Avaca L.A., Aegerter M.A., Lima P., "Oxygen-free deposition of ZrO₂ sol-gel films on mild steel for corrosion protection in acid medium", *Journal Materials Science Letters*, Vol. 17, pp. 295-298, (1998).
۹. میرکاظمی ن.، مقصودی پور ا.، تمیزی فر م.، باغشاهی س.، "ساخت پوشش سرامیکی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا بر پایه متخلخل به روش سل ژل و تکنیک غوطه وری: بررسی اثر زمان غوطه وری بر ضخامت پوشش"، *نهمین کنگره سرامیک ایران*، ۲۵ و ۲۶ اردیبهشت، (۱۳۹۲).
10. Tiwari S.K., Tripathi M., Singh R., "Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol–gel method", *Corrosion Science*, Vol. 63, pp. 334-341, (2012).
 11. Girolamo G. Blasi D., Pagnotta C., Schioppa M., "Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 2273-2280, (2010).
 12. Soo M.T., Prastomo N., Matsudab A., Kawamurab G., Muto H., Mohd A.F., Lockman Z., Cheong K., "Elaboration and characterization of sol–gel derived ZrO₂ thin films treated with hot water", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 5250-5258, (2012).
 13. Santos V., Zani M., Bergmann C.P., Honemberger J.M., "Corelation between thermal treatment and tetragonal / monoclinic nano structure zirconia powder obtained by sol-gel process", *Review Advanced Materials Science*, Vol. 17, pp. 62-70, (2008).
 14. MoraAn-Pinedaa M., Castilloa S., LoApezb T., GoAmezb R., Borboac C., Novaro O., "Synthesis, Characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina zirconia sol gel derived mixed oxides", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 21, pp. 79-88, (1999).
 15. Garvie RC, "Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 82, pp. 218, (1978).
۱۶. نوری ا.، شاهمیری م.، رضایی ح.، "تاثیر عملیات حرارتی بر تحولات فازی، تغییرات مورفولوژیکی و اندازه نانو پودرهای زیرکونیایی سنتز شده با روش سل ژل"، *فصلنامه فرآیندهای نوین در مواد*، سال ششم، شماره دوم، (۱۳۹۱).
۱۷. کلاتر م.، "سرامیک های سازه ای دما بالا"، انتشارات دانشگاه یزد، ص ۴۵۱، (۱۳۸۷).
18. MoraAn-Pinedaa M., Castilloa S., LoApezb T., Borboac R., Novaro O., "Synthesis, Characterization

- and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina zirconia sol gel derived mixed oxides", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 21, pp. 79-88, (1999).
19. Hao Y., Li J., Yang X., Wang X., Lu L., "Preparation of $ZrO_2-Al_2O_3$ composite membranes by sol-gel process and their characterization", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 367, pp. 243-247, (2004).
20. Brenier R., Gagnaire A., "Densification and aging of ZrO_2 films prepared by sol gel", *Thin Solid Films*, Vol. 392, pp. 142-148, (2001).
21. Atik M., Kha C.R., Delimaneto P., Avaca L.A., Aegerter M.A., Zarzycki j., "Protection of 316L stainless steel by zirconia sol gel coatings in 15% H_2SO_4 solutions", Vol. 474, pp. 178-181, (2009).
22. Markowitz A.E., "Optimization of sol-gel composite films through chemical and thermal processing", Master of Science Thesis, Queen's University Kingston, Ontario, Canada May, (1998).

بررسی خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ زن مارتنزیتی ۴۰۳ در محیط حاوی یون‌های برماید و یداید*

سهراب پهلوان^(۱) کیوان صفار^(۲) ایمان تاجی^(۳) محمد هادی مؤید^(۴) سحر ملازاده بیدکختی^(۵)

چکیده

در مطالعه‌ی حاضر، با استفاده از روش‌های پتانسیودینامیک و پتانسیواستاتیک، رفتار خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ‌زن مارتنزیتی ۴۰۳ در محلول‌های NaI و NaBr مورد بررسی قرار گرفته است. مشاهدات نشان داد که یون‌های هالید اثری دوسویه بر خوردگی حفره‌ای دارند. یون برماید به دلیل شعاع یونی کوچک‌تر در مرحله‌ی جوانه‌زنی حفرات ناپایدار مخرب‌تر ظاهر می‌شود به طوری که فرکانس وقوع حفرات ناپایدار بیش‌تری دارد. از طرفی یون یداید به دلیل پایین‌تر بودن اسیدیته‌ی HI در مرحله‌ی رشد و گسترش حفرات ناپایدار اثر بیش‌تری خواهد داشت. اما روی هم رفته یون برماید مخرب‌تر بوده و پتانسیل حفره‌دار شدن در محلول حاوی یون برماید پایین‌تر است.

واژه‌های کلیدی خوردگی حفره‌ای، یداید، برماید، حفرات ناپایدار، فولاد زنگ زن مارتنزیتی

Investigation of the Pitting Corrosion Behavior of 403 Martensitic Stainless Steel in Bromide and Iodide Solutions

S. Pahlavan K. Safar I. Taji M.H. Moayed S. Mollazadeh Beidokhti

Abstract

In this study, the pitting corrosion behavior of 403 martensitic stainless steel was investigated in NaBr and NaI solutions, by using potentiodynamic and potentiostatic techniques. The observations showed that halide ions have a bilinear effect on the pitting corrosion. The bromide ion due to its smaller ionic radius is more active in the initiation step of metastable pits, so that it increases the frequency of occurrence of metastable pits. On the other hand, the iodide ion has a greater effect on the propagation step, due to the low acidity of HI. Altogether, the bromide ion is more aggressive than iodide and has a lower pitting potential.

Key Words Pitting Corrosion; Iodide; Bromide; Metastable pits; Martensitic stainless steel.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۳/۱۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۷/۲۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) دانش‌آموخته کارشناسی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

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

Email: mhmoayed@um.ac.ir

(۵) استادیار، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد.

مقدمه

هنگامی که از فولادهای زنگ نزن سخن به میان می‌آید، منظور فولادهایی هستند که با حداقل ۱۲٪ کرم آلایز شده‌اند [1]. این فولادها به علت تشکیل لایه‌ای اکسیدی موسوم به لایه‌ی روپین بر روی سطح، مقاومت به خوردگی بالایی را از خود نشان می‌دهند. عموماً فولادهای زنگ‌نزن به لحاظ ریزساختاری به پنج دسته‌ی فولادهای زنگ نزن آستنیتی، فریتی، مارتنزیتی، دوفازی و رسوب‌سخت‌شونده تقسیم می‌شوند [1،2]. امروزه گروه فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی به دلیل خواص مکانیکی مطلوب، کاربردهای بسیاری در صنعت پیدا کرده‌اند. از جمله کاربرد این دسته از فولادها، می‌توان به استفاده‌ی آن‌ها در دماهای بالا، صنایع پالایش و انتقال نفت و ابزارآلات و لوازم برش، ژنراتورهای بخار و پره‌ی توربین‌ها اشاره کرد. مهم‌ترین خواص فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی، استحکام بالا، سختی و چقرمگی مناسب در دماهای بالا و مقاومت به خوردگی و خزش است [1-3]. خوردگی حفره‌ای از خطرناک‌ترین انواع خوردگی است که معمولاً در فولادهای زنگ نزن رخ می‌دهد. حفره‌دار شدن این فولادها در اثر شکست موضعی لایه‌ی روپین در نقاط ضعیف فیلم مانند آخال‌ها، مرزخانه‌ها و به طور کلی هر ناپیوستگی در این لایه و در حضور یون‌های مخرب اتفاق می‌افتد [4-8]. پس از شکست موضعی لایه‌ی روپین، فرآیند خوردگی با انحلال یون‌های فلزی زیرلایه و ورود آن‌ها به درون حفره ادامه می‌یابد. انحلال یون‌های فلزی، هیدرولیز شدن آب و در نتیجه اسیدی شدن محلول درون حفره را در پی دارد. از این رو غلظت پروتون‌ها در محلول حفره رفته‌رفته افزایش می‌یابد. در راستای ختنی شدن بار الکتریکی درون حفره، آنیون‌های مخرب نیز وارد حفره شده و شرایط مخرب آن تشدید می‌شود. بنابراین دو عامل روی خوردگی حفره‌ای مؤثر است؛ یکی جوانه‌زنی حفره و دیگری رشد و گسترش آن. آنیون‌های مخرب موجود در محلول هم در مرحله‌ی

جوانه‌زنی و هم در مرحله‌ی رشد تأثیر به‌سزایی بر فرآیند حفره‌دار شدن دارند [9-12].

در مقالات، آنیون‌های مخرب متعددی برای آلایزهای گوناگون گزارش شده‌اند؛ اما اغلب، در فولادهای زنگ نزن، حفره‌دار شدن در حضور آنیون‌هایی چون کلراید، برماید و یداید روی می‌دهد؛ گرچه، پژوهش‌های صورت گرفته درباره‌ی برماید و یداید نسبت به کلراید بسیار اندک است. بررسی‌های کانکو و آیزاکس [13] بر روی تغییرات پتانسیل خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن فریتی حاوی مقادیر مختلف مولیبدن، در محلول‌های کلراید و برماید، بیان‌گر تأثیر مثبت مولیبدن در کاهش اثرات مخرب این دو یون بر حفره‌دار شدن این فولاد است. هر چند که این تأثیر مثبت در هر دو محلول یکسان نیست، بلکه در محلول کلراید بیش‌تر از برماید است. هم‌چنین مطالعات عبدالمجید و محمود [14] این موضوع را ثابت می‌کند که برای فولادهای زنگ نزن تحت شرایط آزمایشگاهی و ترکیب آلایز گوناگون، شدت مهاجم بودن یون‌های هالید به ترتیب کلراید < برماید < یداید دسته‌بندی می‌شود. آزمایش‌های این گروه بر روی فولاد زنگ نزن ۹۰۴L در محلول برماید، نشان داد که پتانسیل حفره‌دار شدن با افزایش لگاریتمی غلظت برماید، به صورت خطی کاهش می‌یابد، ولی از سوی دیگر مستقل از pH محلول است.

جانیک زاکور [15] با انجام آزمایش‌هایی تأثیر متفاوت هالیدها بر روی جوانه‌زنی حفره‌های خوردگی در آهن را بررسی کرد. او پس از آماده‌سازی‌های اولیه، نمونه‌ها را به مدت ۲۴ ساعت در یک محلول بافر بورات پیش‌رویین کرد. سپس با استفاده از روش گالوانواستاتیک نتایج چشم‌گیری را در خصوص تأثیر هالیدها بر پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن به‌دست آورد. او چنین دریافت که برای یک غلظت ثابت از هالیدها، حفره‌دار شدن فولاد در محلول یداید نیازمند بالاترین پتانسیل آندی اعمالی است. پس از یداید، برماید قرار دارد و این کمیت برای محلول کلراید کم‌ترین مقدار است. افزون بر این، اندازه‌گیری او

انجام شده و تاریخچه‌ی احتمالی نمونه‌ها که باعث عدم تکرارپذیری و خطا در نتایج آزمایش‌های خوردگی می‌شود، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی آنیل انحلالی قرار گرفتند. نمونه‌ها در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت آنیل و سپس در اتمسفر و دمای محیط سرد شدند. بعد از این مرحله، نمونه‌ها در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت بازپخت شده و در نهایت در دمای محیط آب‌دهی شدند.

به‌منظور کاهش احتمال وقوع خوردگی شیباری در فصل مشترک نمونه و رزین، نمونه‌ها پیش از مانت شدن، پولیش آینه‌ای شده و به مدت ۹۰۰ ثانیه در محلول ۰/۱ مولار سدیم سولفات در پتانسیل ۸۵۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع، پیش‌رویین شدند. پیش از انجام هر آزمون خوردگی، الکتروود کار که همان نمونه‌ی مانت شده است، تا سناده‌ی ۱۲۰۰ تحت عملیات سناده‌کاری تر قرار گرفته و سپس با آب مقطر شست‌وشو داده می‌شد. سپس توسط یک پیچ از پشت مانت و نیز یک سیم مسی اتصال الکتریکی نمونه‌ها برقرار شد.

آماده‌سازی محلول‌ها. برای انجام آزمون‌های پتانسیودینامیک در این پژوهش، از نمک‌های سدیم برماید و سدیم یداید با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. محلول‌هایی با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵ و ۱ مولار از این نمک‌ها تهیه و آزمون‌ها در این محلول‌ها انجام شد. هم‌چنین آزمون‌های پتانسیواستاتیک در محلول‌هایی با غلظت ۰/۵ مولار از این نمک‌ها و در پتانسیل ۵۰ mV/SCE انجام گرفت. لازم به ذکر است با توجه به نوع محلول مورد نیاز، برای هر سه آزمون، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول تازه تهیه و در یک بشر روباز قرار گرفته و آزمون‌های لازم در آن انجام گرفت.

نشان داد که کم‌ترین دوره‌ی زمانی برای جوانه‌زنی حفره در یک پتانسیل ثابت به‌وسیله‌ی یداید بر روی فولاد، بیش‌ترین مقدار نسبت به دیگر هالیدها است.

در این پژوهش سعی شده است تا با آماده کردن محیط کنترل‌شده و استاندارد، تأثیر غلظت‌های مختلف دو یون برماید و یداید بر روی خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی ۴۰۳، بررسی شود. تعیین پتانسیل حفره‌دار شدن، جریان رویینگی، بررسی چگونگی شکل‌گیری، رشد و رویینگی حفرات ناپایدار از جمله پارامترهایی است که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای این منظور از دو روش آزمون خوردگی پتانسیودینامیک استاندارد سه الکتروودی برای بررسی پتانسیل خوردگی حفره‌ای و پتانسیواستاتیک استاندارد سه الکتروودی برای بررسی حفرات ناپایدار تشکیل شده، استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

آماده‌سازی نمونه در این پژوهش از فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی ۴۰۳ استفاده شد. جدول (۱) نتایج آزمون کوانتومتری این فولاد را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، درصد کم کرم و عدم حضور عناصر آلیاژی دیگر به مقدار زیاد، این فولاد را در زمره‌ی فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی قرار می‌دهد.

برای انجام آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر (پتانسیودینامیک) جهت اندازه‌گیری پتانسیل حفره‌دار شدن، نمونه‌هایی مکعبی به ضلع ۱ سانتی‌متر و برای انجام آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت نمونه‌هایی به‌صورت مکعب مستطیل با ابعاد ۱×۰/۵×۰/۵ سانتی‌متر آماده‌سازی شد. جهت از بین بردن آثار عملیات از پیش

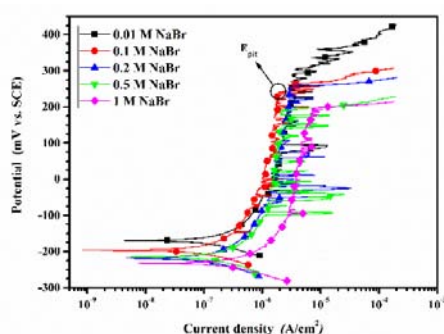
جدول ۱ نتایج آزمون کوانتومتری فولاد مورد بحث (درصد وزنی)

C	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Mo	N	Co	V	P	S	دیگر	Fe
۰/۱۶۵	۱۱/۶۴	۱/۰۰	۰/۸۳	۰/۲۹	۰/۱۶	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۱	<۰/۰۱	پایه

نتایج و بحث

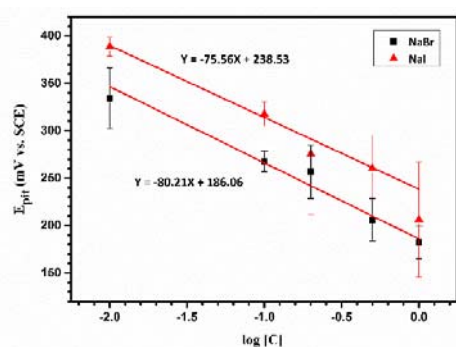
آزمون‌های پتانسیودینامیک. در این بخش، نتایج آزمون‌های انجام‌شده جهت بررسی تأثیر یون برماید و یداید آورده شده است. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌ی فولادی در پنج غلظت مختلف از یون برماید در دمای اتاق در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، محدوده‌ی تغییر ناگهانی شیب یا شکست شدت جریان به عنوان پتانسیل حفره‌دار شدن در نظر گرفته شده است؛ به این معنا که بالاتر از آن هیچ‌یک از حفره‌ها دوباره روین نشده و حفره‌های پایدار جایگزین حفره‌های ناپایدار می‌گردند. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یون برماید، پتانسیل خوردگی تقریباً ثابت بوده و از طرفی پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد کاهش می‌یابد. حفرات ناپایداری که در پتانسیل‌های کم‌تر از پتانسیل حفره‌دار شدن تشکیل شده و مجدداً روین می‌شوند نیز به صورت نوسان‌هایی در شدت جریان خوردگی قبل از تشکیل حفره‌ی پایدار قابل مشاهده‌اند.

شکل (۲) نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را برای پنج غلظت مشخص از یون یداید در محلول سدیم یداید نمایش می‌دهد. پتانسیل حفره‌دار شدن در حضور یون یداید برای محلول ۰/۱ مولار سدیم یداید به عنوان نمونه علامت‌گذاری شده است. افزایش غلظت یون یداید نیز سبب کاهش پتانسیل حفره‌دار شدن می‌شود. در این نمودار نیز شکل‌گیری حفرات ناپایدار و روین شدن مجددشان قابل مشاهده است.



شکل ۱ نمایش آزمون پلاریزاسیون برای ۵ غلظت مختلف NaBr

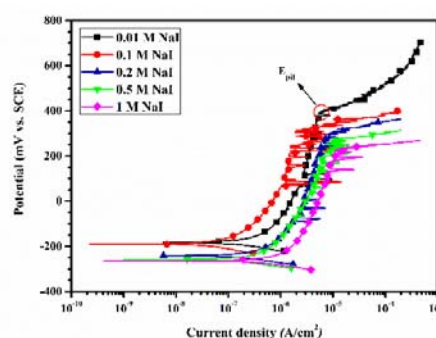
آزمون‌های خوردگی. در همگی آزمایش‌های خوردگی انجام شده از دستگاه پتانسیواستات ACM Instrument استفاده شد. هم‌چنین، برای نمایش داده‌های حاصل از آزمون‌ها از یک رایانه‌ی متصل به دستگاه پتانسیواستات کمک گرفته شد. پیل الکتروشیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، پیل سه الکترودی است. در این پیل از الکتروود کالومل اشباع به‌عنوان الکتروود مرجع و از یک صفحه پلاتینی به مساحت ۲ سانتی‌متر مربع به‌عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. تمامی پتانسیل‌های گزارش شده از الکتروود کار در نتایج، نسبت به الکتروود کالومل اشباع است. در این تحقیق دو نوع آزمون الکتروشیمی شامل آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و ثابت انجام گرفته شده است. در آزمون‌های پتانسیودینامیک، ابتدا الکتروود به مدت ۳۶۰۰ ثانیه درون محلول قرار گرفته و پتانسیل مدار باز نمونه تا پایدار شدن پتانسیل خوردگی، اندازه‌گیری می‌شود. سپس الکتروود از پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت منطقه‌ی کاتدی با نرخ رویش ۳۰ میلی‌ولت بر ثانیه پلاریزه می‌شود تا هنگامی که افزایش شدید و برگشت-ناپذیر شدت جریان در منطقه‌ی آندی پلاریزاسیون مشاهده گردد. پتانسیل متناظر با آغاز افزایش شدید جریان به عنوان پتانسیل حفره‌دار شدن در نظر گرفته شد. بدین صورت می‌توان با مقایسه‌ی پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در محلول حاوی یون برماید و یداید، تأثیر مخرب بودن هر یک را سنجید. آزمون پتانسیواستاتیک نیز به منظور بررسی تأثیر هر کدام از یون‌ها بر وقوع حفره‌های ناپایدار به‌کار گرفته شد. به این صورت که پیش از انجام هر آزمون، ۶۰۰ ثانیه زمان برای پایدار شدن پتانسیل خوردگی به نمونه داده شد و سپس در پتانسیل ۵۰- میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل، جریان الکتروود کاری به مدت ۹۰۰ ثانیه و با سرعت داده برداری ۴۰ داده بر ثانیه ثبت گردید. هم‌چنین جهت رسیدن به شرایط آماری مورد قبول و نیز کاهش خطا، برای هر آزمون پتانسیودینامیک و پتانسیواستاتیک ۳ بار تکرار انجام پذیرفت.



شکل ۳ پتانسیل حفره دار شدن برای ۵ غلظت مختلف از دو محلول NaBr و NaI و برازش خطی آنها

با توجه به بیش تر بودن پارامتر B یا همان شیب نمودار برامید، نسبت به یداید و نیز کم تر بودن ثابت A در برامید، که همان عرض از مبدأ است؛ می توان نتیجه گرفت که در یک غلظت ثابت، تأثیر یون برامید بر کاهش پتانسیل خوردگی حفره ای فولاد، به مراتب بیش تر از یداید است. این بدین معناست که یون برامید نسبت به یون یداید مخرب تر بوده و کاهش پتانسیل حفره دار شدن در آن با افزایش غلظت یون با شیب بیش تری انجام می پذیرد.

آزمون های پتانسیو/استاتیک. همان گونه که پیش تر گفته شد؛ خوردگی حفره ای دربرگیرنده ی دو مرحله ی جوانه زنی و رشد حفره است. از این رو برای بررسی تأثیر یون های برامید و یداید بر خوردگی حفره ای نیاز است تا رفتار این دو یون در هر مرحله بررسی شود. مرحله ی جوانه زنی را می توان متناظر با تعداد حفره های ناپایدار تشکیل شده در نظر گرفت؛ چرا که تعداد حفره ی بیش تر حاکی از جوانه زنی حفره ی بیش تر خواهد بود. هم چنین مرحله ی رشد را می توان با عمر حفره و شدت جریان های بیشینه برای هر حفره ی ناپایدار متناظر دانست. بنابراین نمودارهای فرکانس وقوع حفرات ناپایدار که در ادامه خواهد آمد؛ رفتار یون ها در مرحله ی جوانه زنی را مقایسه می کنند. به علاوه نمودارهایی که به بررسی آماری رفتار حفره های ناپایدار می پردازد، عملکرد یون ها را در مرحله ی رشد و گسترش حفره بررسی می کند.

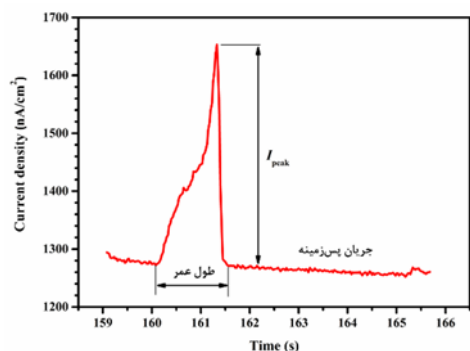


شکل ۲ نمایش آزمون پلاریزاسیون برای ۵ غلظت مختلف NaI

به طور کلی حفره دار شدن پدیده ای آماری و احتمالی است؛ به گونه ای که شرایط متفاوت سنباده زنی و نیز مورفولوژی سطح، می تواند بر روی پتانسیل حفره دار شدن اثر بگذارد. بنابراین اتکای به یک آزمون در بحث پتانسیل حفره دار شدن می تواند خطا ایجاد کند [16,17]. به همین دلیل در این تحقیق، برای هر غلظت یون مخرب سه آزمون انجام گرفته و میانگین آن به عنوان پتانسیل حفره دار شدن در آن غلظت گزارش شده است. مقادیر این میانگین به همراه بازه ی خطا، در غلظت های مختلف یون مخرب در شکل (۳) نشان داده شده است. از این نمودار چنین برمی آید که پتانسیل حفره دار شدن با لگاریتم غلظت یون مخرب رابطه ای خطی دارد؛ چنان که دیگر پژوهشگران نیز چنین رفتاری را گزارش کرده اند [9, 12, 18]. در مقالات گزارش شده است که پتانسیل حفره دار شدن به صورت زیر با غلظت یون های مهاجم رابطه دارد:

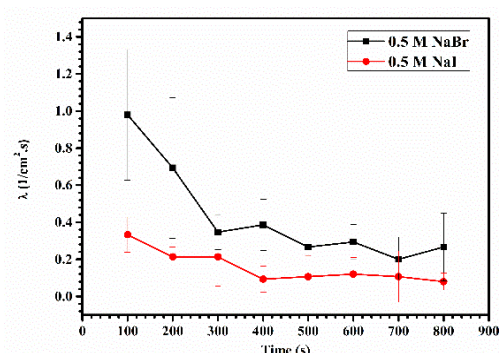
$$E_p = A - B \log C_x \quad (1)$$

در این معادله A و B اعداد ثابت، E_p پتانسیل حفره دار شدن و C_x غلظت آنیون های مهاجم است. هم چنین گزارش شده که ثابت B در محدوده ی ۵۰-۱۰۰ mV/SCE قرار دارد [19] و همان گونه که در نمودار نشان داده شده، در این پژوهش ثابت B برای محلول های یداید و برامید به ترتیب ۷۵/۵۶ mV/SCE و ۸۰/۲۱ mV/SCE محاسبه شده است. ثابت A نیز برای محلول حاوی یداید ۲۳۸/۵۳ mV/SCE و برای محلول برامید ۱۸۶/۰۶ mV/SCE به دست آمده است.



شکل ۵ نمایش شماتیک یک حفره و کمیت‌های مربوط به آن

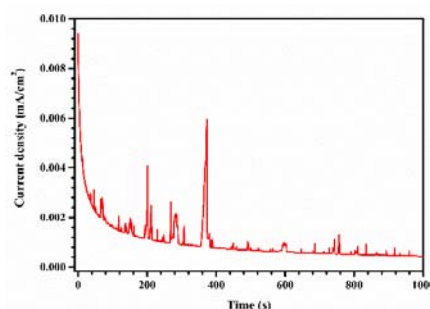
شکل (۶) نشان‌دهنده‌ی رابطه‌ی λ برحسب زمان است. هر نقطه بر روی نمودار، میانگین تعداد حفرات ایجاد شده در واحد سطح، در بازه ۱۰۰ ثانیه‌ی مورد نظر است و بازه‌ی خطا در آن نیز مشخص گردیده است. مشاهده می‌شود که برای هر دو محلول ابتدا این دو نمودار روندی نزولی دارد، چرا که تعداد مکان‌های مرجح جوانه‌زنی حفره، بر روی سطح نمونه کاهش می‌یابد [11]. همان‌گونه که در شکل (۴) نیز مشاهده شد، در ۱۰۰ ثانیه‌ی نخست آزمایش، به دلیل بالا بودن شدت جریان رویینگی، نوسان‌های جریانی آشکار نمی‌شوند. از این رو حفرات قابل مشاهده در این بازه کم و در نتیجه λ کم خواهد بود. بنابراین ۵۰ ثانیه‌ی نخست هر آزمون حذف شده و از ثانیه ۵۰ به بعد، ۸ بازه ۱۰۰ ثانیه‌ای انتخاب شد تا نتایج آزمون به واقعیت نزدیک‌تر باشد.



شکل ۶ فرکانس وقوع حفره‌های ناپایدار در پتانسیل ثابت -۵۰ mV/SCE

شکل (۴) یک نمونه از آزمون‌های پتانسیو استاتیک را در پتانسیل -۵۰ mV/SCE برای محلول ۰/۵ مولار برمایند نشان می‌دهد. نوسان‌های جریانی که در نمودار مشاهده می‌شود نشان‌دهنده‌ی جوانه‌زنی حفره، رشد و رویین شدن دوباره‌ی آن است [11, 20-22]. به‌طوری‌که افزایش جریان بیانگر آغاز رشد حفره و کاهش آن نیز نشانگر رویین شدن مجدد آن است. مشاهده می‌شود که از جریان زمینه با گذشت زمان به صورت نمایی کاسته شده و بعد از مدتی تقریباً به یک مقدار ثابت می‌رسد.

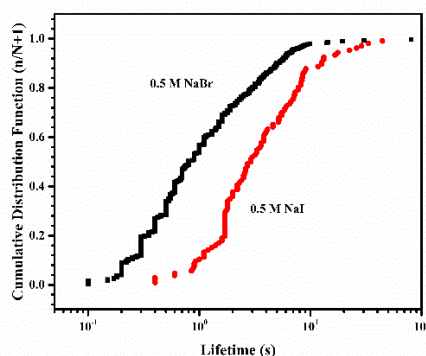
شکل (۵) به صورت شماتیک، یکی از این حفرات ناپایدار را به صورت مشخص نشان می‌دهد. برای یک حفره‌ی ناپایدار می‌توان پارامترهای مختلفی تعریف کرد. از میان این پارامترها طول عمر، جریان بیشینه و جریان پس‌زمینه در شکل نشان داده شده است. برای نشان دادن فرکانس وقوع حفرات ناپایدار از عامل λ استفاده شده است. λ برابر است با تعداد حفره‌ی ناپایدار تشکیل شده در هر ۱۰۰ ثانیه در واحد سطح. مساحت سطح نمونه در این آزمون ۰/۲۵ سانتیمتر مربع بوده است. ۸ بازه‌ی زمانی ۱۰۰ ثانیه‌ای در آزمون پتانسیو استاتیک برای محاسبه‌ی λ در نظر گرفته شده است. برای هر محلول برمایند و یداید، این آزمون ۳ مرتبه تکرار شده است. همچنین ذکر این نکته ضروری است که با توجه به مقدار نویزهای الکتریکی، نوسان جریان‌های بزرگ‌تر از ۵ نانومتر، به‌عنوان حفره و مقادیر کم‌تر از آن به‌عنوان نویز در نظر گرفته شده‌اند.



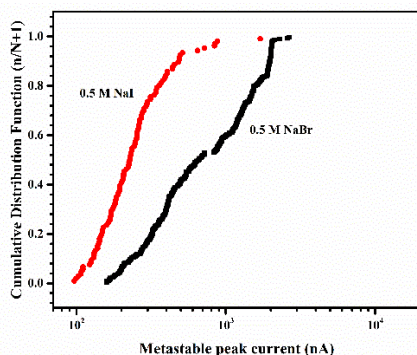
شکل ۴ نمونه‌ای از یک آزمون پتانسیو استاتیک در پتانسیل ثابت -۵۰ mV/SCE و حفره‌های ناپایدار تشکیل شده در محلول ۰/۵ مولار NaBr

در محلول حاوی برماید، به طور متوسط $0/8$ ثانیه پایدار هستند؛ در حالی که در محلول یداید این مدت زمان تقریباً ۳ برابر است.

شکل (۸) توزیع تجمعی بیشینه جریان حفرات ناپایدار (I_{Peak}) را در دو محلول با غلظت یکسان $0/5$ مولار به تصویر کشیده است. بیشینه‌ی جریان هر حفره یا همان I_{Peak} نیز به صورت نمادین در شکل (۵) نمایش داده شده و عبارت است از اختلاف بیشینه جریان حفره و جریان زمینه (Baseline) که همان جریان روینگی نیز نامیده می‌شود. این شکل نشان می‌دهد که حفرات ناپایداری که در محیط حاوی NaI شکل گرفته‌اند دارای بیشینه جریان به مراتب بیشتری نسبت به محیط NaBr هستند. به بیان دقیق‌تر و به طور متوسط بیشینه جریان این حفرات در محیط حاوی یداید حدود 450 nA کم‌تر از محیط حاوی برماید است.



شکل ۷ توزیع تجمعی طول عمر حفرات ناپایدار در پتانسیل ثابت -50 mV/SCE



شکل ۸ توزیع تجمعی جریان بیشینه‌ی حفرات ناپایدار در پتانسیل ثابت -50 mV/SCE

برای محلول برماید، λ همواره بیش‌تر از محلول یداید است. به عبارتی در محلول سدیم برماید تعداد حفره‌ی بیش‌تری نسبت به محلول سدیم یداید جوانه‌زنی کرده‌اند. همان‌گونه که گفته شد در خوردگی حفره‌ای دو مرحله‌ی جوانه‌زنی حفره و رشد آن مؤثرند. بنابراین با توجه به نتایج به‌دست آمده چون فرکانس وقوع حفرات در محلول سدیم برماید بیش‌تر است؛ یون برماید تأثیر مخرب‌تری در مرحله‌ی جوانه‌زنی دارد. دلیل بالا بودن فرکانس وقوع در محلول حاوی برماید را می‌توان چنین تشریح کرد که چون شعاع یونی برماید از شعاع یونی یداید کوچک‌تر است؛ می‌تواند تأثیر قابل توجه‌تری در جوانه‌زنی داشته باشد؛ چرا که در مرحله‌ی جوانه‌زنی هر نوع ناپیوستگی روی لایه‌ی روین عامل آغاز جوانه‌زنی است و طبیعتاً هرچه شعاع یونی یون مخرب کوچک‌تر باشد، احتمال نفوذ آن به درون لایه‌ی روین و تخریب این لایه بیش‌تر خواهد بود [23].

اما از سویی با بررسی آماری رفتار حفره‌های ناپایدار مشاهده می‌شود که رفتار یون‌های برماید و یداید در مرحله‌ی رشد و گسترش حفره متفاوت با حالت جوانه‌زنی آن است. شکل (۷) توزیع تجمعی احتمالی را برای طول عمر حفرات ناپایدار روی فولاد زنگ‌زن مارتنیتی 403 نشان می‌دهد. این حفرات در دو محلول سدیم برماید و سدیم یداید تشکیل شده‌اند. غلظت محلول‌ها $0/5$ مولار و پتانسیل ثابت اعمالی برابر با -50 mV/SCE است. در این شکل محور افقی، زمان و محور عمود، تابع احتمالی است که به شکل زیر تعریف می‌شود؛ که در آن N تعداد آزمایش‌ها و n شماره‌ی آزمایش است.

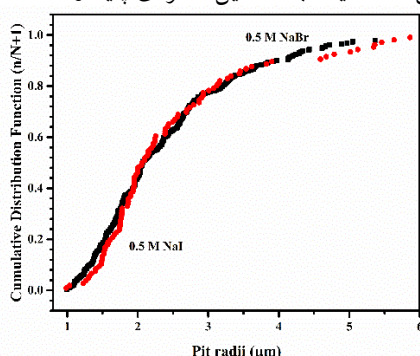
$$P(t) = \frac{n}{N+1} \quad (2)$$

برای مقایسه‌ی عمر حفره‌های تشکیل شده بر روی نمونه با محلول‌های متفاوت، می‌توان مقدار میانه‌ی توزیع احتمال عمر حفرات، یعنی $P(t) = 0/5$ را در نظر گرفت. همان‌گونه که در شکل نیز مشاهده می‌شود؛ عمر حفرات ناپایدار برای محلول حاوی یداید بیش‌تر از محلول حاوی برماید است. به بیان دیگر حفرات ناپایدار تشکیل شده

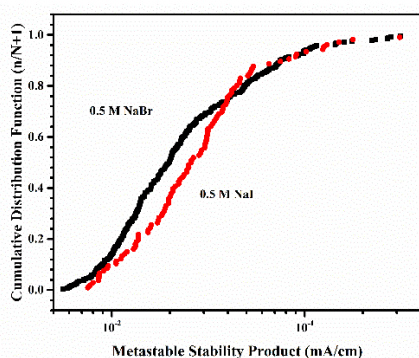
در محلول بر مایند نیز حدوداً هم‌اندازه‌ی محلول یداید و دارای مقدار میانه‌ای برابر با آن است. برابری این مقادیر نشان می‌دهد که شعاع و مساحت ظاهری حفره‌های ناپایدار تشکیل شده بر روی سطح نمونه برای هر دو یون استفاده شده در این کار تقریباً یکسان بوده و با هم برابر است.

گالول بر اساس پژوهش‌های خود، معیاری را برای تعیین احتمال پایدار شدن یک حفره‌ی ناپایدار ارائه کرده است. او کمیتی به نام ضریب پایداری معرفی کرد که برابر با حاصل ضرب عمق حفره (a) در شدت جریان حفره (i) است. اگر برای یک حفره‌ی ناپایدار مقدار ضریب پایداری از یک مقدار بحرانی بیش‌تر شود، حفره‌ی ناپایدار با تبدیل شدن به حفره‌ی پایدار به رشد خود ادامه می‌دهد؛ اما اگر این ضریب به مقدار بحرانی نرسد، حفره باز روین شده و از بین می‌رود [12, 24, 25].

در شکل (۱۰) توزیع تجمعی ضریب پایداری حفره‌ها نمایش داده شده که می‌توان از آن به‌عنوان معیاری برای ارزیابی حساسیت به تشکیل حفره‌ی پایدار استفاده کرد.



شکل ۹ توزیع تجمعی شعاع حفرات ناپایدار در پتانسیل ثابت -۵۰ mV/SCE



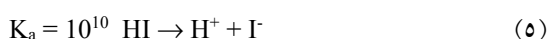
شکل ۱۰ توزیع تجمعی ضریب پایداری حفرات ناپایدار در پتانسیل ثابت -۵۰ mV/SCE

با داشتن جریان هر حفره که از روی آزمون پتانسیواستاتیک به دست می‌آید و با استفاده از قانون فارادی می‌توان شعاع حفره را در هنگام رشد آن محاسبه کرد. به عبارتی با انتگرال گرفتن از منحنی شدت جریان-زمان می‌توان بار حل شده به ازای هر نوسان جریان (حفره‌ی ناپایدار) را محاسبه کرد. با قرار دادن مقدار این انتگرال در رابطه‌ی (۴) که مستخرج از قانون فارادی است. شعاع هر حفره در انتهای طول عمر آن به دست خواهد آمد. در این پژوهش هر حفره‌ی ناپایدار به شکل یک نیم‌کره فرض شده است و در نتیجه به‌جای جرم موجود در قانون فارادی، حاصل ضرب چگالی در حجم نیم‌کره قرار داده شده است.

$$a = \left(\frac{3ZA \int i dt}{2\pi n F \rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

در رابطه‌ی (۳)، Z، جرم مولی فولاد ۴۰۳ (۵۵/۴ g/mol)، A، مساحت سطح الکتروود کار در آزمون‌های پتانسیواستاتیک (۰/۲۵ cm^۲)، i، شدت جریان؛ t، زمان؛ n، میانگین حالت اکسیداسیون فولاد ۴۰۳ با فرض انحلال ۱۲٪ کرم سه ظرفیتی و ۸۸٪ انحلال آهن دوظرفیتی (۲/۱۲)، F، ثابت فارادی (۹۶۴۸۵ کولمب بر مول) و ρ، چگالب فولاد ۴۰۳ (۷/۸ گرم بر سانتیمتر مکعب) است. با توجه به کارهای تحقیقاتی انجام گرفته شعاعی که از قانون فارادی محاسبه می‌شود با شعاع حفره‌ی به وجود آمده در طی آزمایش تفاوت چندانی ندارد. نشان داده شده است که تنها ۵ درصد میان شعاع حفرات ناپایدار به دست آمده از تصاویر میکروسکوپی با شعاع محاسبه شده اختلاف وجود دارد [11]. از همین رو، فرض نیم‌کره بودن حفرات می‌تواند فرض قابل قبولی باشد.

شکل (۹) توزیع تجمعی احتمالی شعاع حفره‌های ناپایدار تشکیل شده روی فولاد را برای هر دو محلول نشان می‌دهد. شعاع حفره‌های ناپایدار تشکیل شده برای محلول حاوی یون یداید بین ۱ تا ۶ میکرومتر متغیر است که مقدار میانه‌ی تقریبی ۲ میکرومتر است. شعاع حفره‌ها



این بدان معناست که تفکیک پذیری هیدروبرمیک اسید در محلول آبی کم تر از هیدرویدیک اسید است. از این رو غلظت H^+ مصرف نشده، در محلول حاوی یون یداید نسبت به محلول حاوی یون برماید بیش تر خواهد بود. در نتیجه رفتار مخرب یون یداید در مرحله ی رشد و گسترش حفره ی ناپایدار بیش تر از یون برماید است.

نتیجه گیری

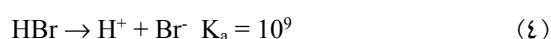
در این پژوهش با انجام آزمون های پتانسیودینامیک و پتانسیواستاتیک، سعی شد تا تأثیر یون های برماید و یداید بر خوردگی حفره ای فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ۴۰۳ بررسی گردد. از این رو پس از انجام آزمون ها، تحلیل نمودارها و بررسی چگونگی جوانه زنی و رشد حفرات ناپایدار در دو محلول جداگانه ی حاوی یون های برماید و یداید، نتایج زیر به دست آمد:

با در دست داشتن نمودارهای $E - \log i$ به دست آمده از آزمون های پتانسیودینامیک می توان چنین نتیجه گرفت که با افزایش غلظت یون هالید، پتانسیل حفره دار شدن فولاد کاهش می یابد. این کاهش پتانسیل با غلظت یون مخرب رابطه ی خطی دارد. از سوی دیگر تأثیر مخرب یون برماید بیش تر از یون یداید است به گونه ای که در غلظت های یکسان از دو یون، برماید دارای پتانسیل حفره دار شدن کم تری دارد. هم چنین شیب خط پتانسیل حفره دار شدن بر حسب افزایش غلظت یون مخرب، برای یون برماید بیش تر از یداید به دست آمد.

با بررسی های انجام گرفته بر روی فرکانس وقوع حفرات ناپایدار در دو محلول حاوی یون های برماید و یداید این نتیجه حاصل شد که تعداد حفره های تشکیل شده روی فولاد، در محلول حاوی برماید بیش تر از یداید است. این رفتار، تأثیر مخرب تر یون برماید را نسبت به یون یداید در مرحله ی جوانه زنی حفرات ناپایدار نشان می دهد.

برای محاسبه ی ضریب پایداری، دو پارامتر شدت جریان هر حفره و شعاع هر حفره در یک دیگر ضرب شده و از آن جایی که شدت جریان برای هر حفره در مدت زمان رشد آن حفره تقریباً ثابت است، می توان شدت جریان حفره را پیش از زمان از بین رفتن آن برای این منظور در نظر گرفت [26، 11]. همان گونه که در شکل (۱۰) مشاهده می شود، می توان این طور گفت که هر دو نمودار با یک دیگر هم پوشانی نزدیکی دارند. برای مقایسه ی هر دو نمودار، مقدار میانه ی توزیع تجمعی در نظر گرفته می شود. این مقدار میانه برای برماید تقریباً $0/018$ میلی آمپر بر سانتیمتر و برای یداید $0/024$ میلی آمپر بر سانتیمتر است.

بنابراین با بررسی طول عمر، بیشینه جریان، شعاع و ضریب پایداری حفرات ناپایدار مشاهده می شود که تأثیر یون های برماید و یداید در مرحله ی رشد و گسترش حفره اندکی با هم متفاوت است. مشاهده شد که این کمیت ها نوعاً در محلول حاوی یون یداید نسبت به محلول حاوی یون برماید بزرگ تر هستند. این بدین معنی است که یداید دارای تأثیر مخرب تری در مرحله ی رشد حفرات است. دلیل این پدیده می تواند به درجه ی تفکیک پذیری یون های برماید و یداید مرتبط باشد. همان گونه که می دانیم در خوردگی حفره ای آنیون های مخرب محلول برای ایجاد خنثایی محلول حفره، وارد حفره می شوند. ورود این آنیون ها در حفره باعث می شوند پروتون های تولیدی در اثر واکنش آندی و هیدرولیز آب تغییری نکرده و مصرف نشوند. از این رو غلظت H^+ در محلول حفره رفته رفته افزایش می یابد و با کاهش pH واکنش های خوردگی تسریع می گردد. اکنون می توان چنین گفت که هر چه تمایل ترکیب شدن میان آنیون مخرب و H^+ کم تر باشد، واکنش های خوردگی شدیدتر و در نتیجه رشد و گسترش حفره بیش تر خواهد بود [9]. اسیدیتته ی هیدروبرمیک اسید و هیدرویدیک اسید به ترتیب برابر با ۹- و ۱۰- است [27].



که ضریب پایداری حفرات ناپایدار در محیط NaI کمی بیش‌تر از محیط NaBr است. این بیش‌تر بودن بیانگر تأثیر مخرب‌تر یداید در مرحله‌ی رشد و گسترش حفره است؛ چرا که اسید این یون دارای درجه‌ی تفکیک‌پذیری بیش‌تری نسبت به اسید یون برماید است و در نتیجه مقدار پروتون کم‌تری را در محلول حفره نسبت به برماید مصرف می‌کند.

بررسی‌های آماری در دو محلول حاوی برماید و یداید، نشان می‌دهد که شعاع حفرات ناپایدار در هر دو محلول NaI و NaBr باهم برابر است؛ حال آن‌که بیشینه جریان حفرات در محلول NaBr بیش‌تر از محلول NaI است. ضریب پایداری حفره در محلول حاوی یون یداید، اندکی بیش‌تر از محلول حاوی یون برماید است. هم‌چنین عمر حفرات ناپایدار در حضور یون یداید تقریباً سه برابر عمر حفرات در حضور یون برماید است. از طرفی مشاهده

مراجع

1. Sedriks, A.J., "Corrosion of Stainless Steels", Second edition, Wiley-Interscience, New York (1996).
2. Davis J., "ASM Specialty Handbook", Materials Park, OH: ASM International, (2001).
3. Metals A.S.f., Davis J.R., "ASM Handbook, Vol. 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys", ASM International (2008).
4. Stewart J., Williams D.E., "The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions", *Corrosion Science*, Vol. 33, No. 3, pp. 457–474, (1992).
5. Williams D.E., Kilburn M.R., Cliff J., Waterhouse G.I.N., "Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion", *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 11, pp. 3702–3716, (2010).
6. Williams D.E., Stewart J., Balkwill P.H., "The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel", *Corrosion Science*, Vol. 36, No. 7, pp. 1213–1235, (1994).
7. Paroni A.S.M., Alonso-Falleiros N., Magnabosco R., "Sensitization and Pitting Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steel Aged at 800°C", *Corrosion*, Vol. 62, No. 11, pp. 1039–1046, (2006).
8. Burstein G.T., Vines S.P., "Repetitive Nucleation of Corrosion Pits on Stainless Steel and the Effects of Surface Roughness", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 148, No. 12, p. B504, (2001).
9. Alvarez, M. G., and J. R. Galvele. "Pitting corrosion – Shreir's Corrosion", Elsevier, (2010).
10. Frankel G.S., "Pitting Corrosion of Metals", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 145, No. 6, p. 2186, (1998).
11. Pistorius P.C., Burstein G.T., "Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 341, No. 1662, pp. 531–559, (1992).
12. Galvele J.R., "Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 123, No. 4, p. 464, (1976).
13. Kaneko M., Isaacs H.S., "Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels

- in bromide and chloride solutions". *Corrosion Science*, Vol. 44, No. 8, pp. 1825–1834, (2002).
14. Abd El Meguid E.A., Mahmoud N.A., "Inhibition of Bromide-Pitting Corrosion of Type 904L Stainless Steel", *Corrosion*, Vol. 59, No. 2, pp. 104–111, (2003).
 15. Janik-Czachor M., "Effect of halide ions on the nucleation of corrosion pits in iron", *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 30, No. 4, pp. 255–257, (1979).
 16. Shibata T., "1996 W.R. Whitney Award Lecture: Statistical and Stochastic Approaches to Localized Corrosion", *Corrosion*, Vol. 52, No. 11, pp. 813–830, (1996).
 17. Williams D.E., "Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 132, No. 8, pp. 1796, (1985).
 18. Galvele J.R., de De Micheli S.M., "Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys", *Corrosion Science*, Vol. 10, No. 11, pp. 795–807, (1970).
 19. Newman R.C., Ajjawi M.A.A., Ezuber H., Turgoose S., "An experimental confirmation of the pitting potential model of galvele", *Corrosion Science*, Vol. 28, No. 5, pp. 471–477, (1988).
 20. Frankel G.S., Stockert L., Hunkeler F., Boehni H., "Metastable Pitting of Stainless Steel", *Corrosion*, Vol. 43, No. 7, pp. 429–436, (1987).
 21. Moayed M.H., Newman R.C., "Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature", *Corrosion Science*, Vol. 48, No. 4, pp. 1004–1018, (2006).
 22. Pistorius P.C., Burstein G.T., "Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel", *Corrosion Science*, Vol. 36, No. 3, pp. 525–538, (1994).
 23. McCafferty E., "Introduction to Corrosion Science", Springer Science & Business Media, (2010).
 24. Galvele J., "Transport processes in passivity breakdown—II. Full hydrolysis of the metal ions", *Corrosion Science*, Vol. 21, No. 8, pp. 551–579, (1981).
 25. Gravano S.M., Galvele J.R., "Transport processes in passivity breakdown—III. Full hydrolysis plus ion migration plus buffers", *Corrosion Science*, Vol. 24, No. 6, pp. 517–534, (1984).
 26. Moayed M.H., Newman R.C., "The Relationship Between Pit Chemistry and Pit Geometry Near the Critical Pitting Temperature", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 8, p. B330, (2006).
 27. Bell, R.P., "The Proton in Chemistry", Springer Science & Business Media (2013)

تأثیر پارامترهای آبکاری بر ترکیب شیمیایی، راندمان جریان کاتدی، سختی و مورفولوژی پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni*

مهشید تفرشی^(۱) سعیدرضا اله کرم^(۲) حسن فرهنگی^(۳)

چکیده

در این پژوهش پوشش‌های آلیاژی روی-نیکل از طریق آبکاری الکتریکی در حمام سولفاتی اسیدی رسوب گذاری شدند. تأثیر پارامترهای آبکاری بر ترکیب شیمیایی، مورفولوژی، میکروسختی و راندمان جریان کاتدی بررسی شد. مورفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و ترکیب شیمیایی آنها توسط طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نصب شده بر میکروسکوپ الکترونی مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج حاصل بیانگر این است که افزایش دمای تر سیب و نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} در حمام آبکاری، همچنین کاهش دانه سبته جریان و pH موجب افزایش مقدار نیکل در پوشش، کاهش راندمان جریان کاتدی و افزایش سختی می‌شود. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد افزایش دما بدلیل ایجاد تنش پسماند در سطح منجر به بوجود آمدن ترک در پوشش می‌شود. همچنین با افزایش دانسیته جریان ساختار پوشش‌ها دانه ریزتر می‌شود و منجر به تشکیل حفره و خلل فرج می‌گردد و پوشش‌های حاصله ناهموارتر می‌شوند. بررسیهای انجام گرفته بر pH حمام نشان می‌دهد تنها پوشش حاصل در pH=۲ دارای سطحی متراکم و یکنواخت است. افزایش نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} در الکترولیت، نیز بدلیل اعوجاج در شبکه اتمی موجب ترد شدن پوشش حاصل می‌گردد.

واژه‌های کلیدی پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی، راندمان جریان کاتدی.

Effect of Electrodeposition Parameters on Chemical Composition, Cathodic Current Efficiency, Hardness and Morphology of Zn-Ni Alloy Coatings

M. Tafreshi S. R. Allahkaram H. Farhangi

Abstract

Zn-Ni alloy coatings were electrodeposited from acidic sulphate baths. In this study, the effect of plating parameters and bath composition on the cathodic current efficiency, as well as hardness, morphology and chemical composition of the coatings were investigated. The morphology and chemical composition of the coatings were investigated using scanning electron microscopy equipped with EDAX analyzer. Results showed that surface morphology and chemical composition of the films were strongly dependent on the electrodeposition parameters. Ni content and hardness of the coatings were increased and the cathodic current efficiency was decreased by enhancing the bath temperature and Zn (II)/Ni (II) ratios, or reducing the current density and bath pH. Electron microscopy images showed that cracks appeared on the coatings surface with increasing temperature due to the high residual stress. In addition, the structure of the coatings became finer with increasing the current density, resulting in the formation of voids and porosities. Studies on the bath pH revealed that only the coatings which were deposited in baths with pH=2 had a dense and uniform surface. Moreover, increasing the Zn (II)/Ni (II) ratios in the bath caused brittleness of the coatings.

Keywords Zn-Ni Alloy Coating; Chemical Composition; Morphology; Cathodic Current Efficiency; Hydrogen Evolution.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۴/۲ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۱۱/۲۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد متالورژی، گروه مهندسی مواد، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران.

(۲) نویسنده مسئول، استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران. Email : akaram@ut.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.

مقدمه

پوشش روی که بصورت گسترده برای محافظت فولاد استفاده می‌شود، به دو روش ممانعتی و گالوانیک مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد. روش ممانعتی با ایجاد سد بین فولاد و محیط و روش گالوانیک به دلیل دارا بودن خاصیت فداشوندگی روی است [1-3]. با وجود مزایای بسیاری که پوشش‌های روی دارند به دلیل اختلاف پتانسیل بسیار بالای فلز روی نسبت به زمینه ی فولادی و در نتیجه انحلال بسیار سریع رسوب، روی را با فلزاتی مانند نیکل، آهن، کبالت، قلع به صورت آلیاژ رسوب می‌دهند تا اختلاف پتانسیل کم تر شود و مقاومت به خوردگی آن با حفظ خاصیت فدا شوندگی پوشش، بالاتر رود [4]. در این میان پوشش‌های آلیاژی روی-نیکل به دلیل مقاومت به خوردگی بالا و انعطاف پذیری زیاد و تردی هیدروژنی کم، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [5]. به دلیل خواص مناسب این پوشش‌ها کاربرد گسترده‌ای در صنایع خودروسازی، صنایع دریایی، هوافضا، نظامی، ساختمانی و الکترونیک دارند. آلیاژ روی-نیکل را می‌توان از انواع مختلف حمام ها مانند سولفاتی، کلریدی، سولفاماتی، پیروفسفاتی و سیانیدی، به‌روش آبکاری مستقیم یا آبکاری پالسی رسوب داد [6,7].

قازیف (Ghaziof) و همکارش تأثیرات دما، چگالی جریان، سرعت هم زدن، نسبت یون Zn^{+2}/Ni^{+2} را بر خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی پوشش‌های روی-نیکل آبکاری شده در حمام سولفاتی بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد افزایش نسبت یون Zn^{+2}/Ni^{+2} در دمای بالاتر و چگالی جریان بالاتر در ترسیب، موجب افزایش مقدار نیکل در پوشش می‌شود. همچنین مقدار نیکل در پوشش تأثیر زیادی در ساختار فاز، مورفولوژی و میکروسختی دارد [8]. یونگ لی (Lee) و همکارانش در تحقیقی که بر روی حمام‌های قلیایی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در دمای کمتر از ۵۰ درجه سانتیگراد مقدار نیکل پوشش تقریباً ثابت است ولی بالاتر از دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با افزایش دما مقدار نیکل پوشش به شدت افزایش می‌یابد، که دلیل آن را افزایش سرعت حل

شدن روی نسبت به نیکل بیان نموده‌اند [9]. کیاو (Qiao) و همکارانش، دریافتند که افزایش دمای آبکاری روی-نیکل منجر به تغییر از هم رسوبی غیر نرمال به نرمال می‌شود [10]. مهرجویی و همکارانش تأثیر دانسیته جریان و pH بر درصد نیکل و راندمان جریان کاتدی در آبکاری آلیاژی روی-نیکل را بررسی کردند. بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش دانسیته جریان، مقدار نیکل در پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. همچنین راندمان جریان کاتدی با افزایش دانسیته جریان کاهش می‌یابد. آنها معتقدند که در یک دانسیته جریان مشخصی که به "دانسیته جریان انتقال" موسوم است، سیستم هم-رسوبی آناملوس (Anomalous) به نرمال تبدیل می-گردد. بررسی‌های آنها بر pH حمام آبکاری نیز بیانگر این است که با افزایش pH مقدار نیکل در پوشش و راندمان جریان احیای یون‌های فلزی در حمام کاهش می‌یابد [۱۱]. با توجه به تحقیقات انجام شده نتایج حاکی از آن است که مطالعات در زمینه اثرات پارامترهای حمام بر مورفولوژی و سختی به صورت گسترده‌ای انجام نشده است. در این پژوهش به بررسی تأثیر دمای حمام آبکاری، دانسیته جریان، pH و نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} بر ترکیب شیمیایی، راندمان جریان، مورفولوژی و سختی پوشش پرداخته شد.

روش تحقیق

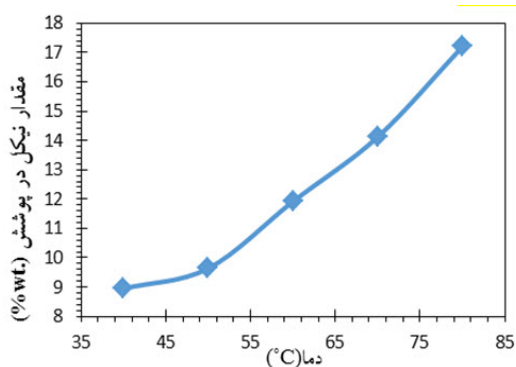
در این تحقیق از ورق فولادی St37 با ابعاد $25 \times 25 \times 2$ میلیمتر به عنوان زیرلایه استفاده شد. فرایند آماده سازی سطح نمونه شامل پرداخت نمونه با سنگ مغناطیسی، پولیش با سمباده از شماره ۱۲۰ تا ۲۰۰۰، استون شویی با دستگاه آلتراسونیک ۶۰ هرتز در دمای محیط به مدت ۵ دقیقه، چربی زدایی با چربی گیر صنعتی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه، اسید-شویی در محلول ۲۰٪ وزنی اسید کلریدریک در دمای محیط به مدت یک دقیقه شستشو با آب مقطر و خشک کردن بر روی آن انجام شد. برای انجام آبکاری $1/5 \times 1/5$ سانتیمتر از نمونه در معرض محلول قرار گرفته و مابقی با استفاده از وارنیش پوشانده شد تا توزیع جریان در تمام

نتایج و بحث

اثر پارامترهای حمام و آبکاری بر ترکیب

شیمیایی پوشش

تأثیر دما. نمونه‌هایی در چگالی جریان 40 mA/cm^2 ، $\text{pH}=2.5$ ، $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=2$ و در دماهای ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد توسط آبکاری الکتریکی پوشش داده شده‌اند. شکل (۱) نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دما بر آنالیز عنصری پوشش‌ها را نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که افزایش دمای ترسیب منجر به افزایش درصد Ni در پوشش می‌شود. در ابتدا با افزایش دما تا دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، مقدار نیکل به آرامی افزایش می‌یابد. با افزایش دما این روند سرعت بیشتری یافته و مقدار نیکل از مقدار ۱۱٪ به ۱۷٪ با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد. افزایش درجه حرارت باعث رسوب بیشتر فلز نجیب‌تر در پوشش‌های آلیاژی می‌شود که علت این امر، نازک‌تر شدن لایه نفوذی (کاهش پلاریزاسیون) و وابستگی پارامترهای سینتیکی با دما می‌باشد. با توجه به اینکه پتانسیل استاندارد روی -0.763 V میلی‌ولت و پتانسیل استاندارد نیکل 0.250 V میلی‌ولت است، فلز نجیب‌تر (نیکل) با ترجیح نسبت به فلز فعال‌تر یا روی راسب می‌شود [10].



شکل ۱ نمودار تغییرات مقدار نیکل بر حسب دمای حمام آبکاری از سوی دیگر تغییرات دما خواص هدایتی تحرک یون‌ها و سرعت نفوذ را افزایش داده، در نتیجه بر روی سینتیک احیاء یون‌ها نیز اثر می‌گذارد [12]. بنابراین با

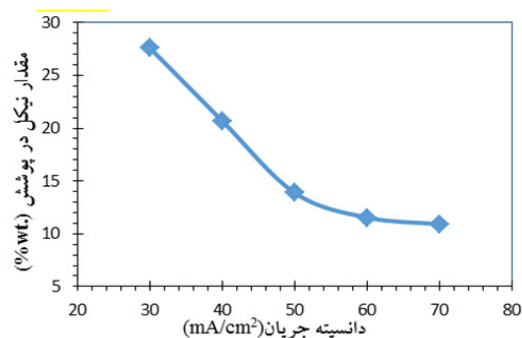
قسمت‌های نمونه یکسان و نسبت آند به کاتد رعایت شود. آند مورد استفاده غیر مصرفی بوده و از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L با نسبت یک به یک انتخاب شد. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون سطح و افزایش چسبندگی، نمونه‌ها بلافاصله پس از آماده سازی وارد حمام آبکاری شدند.

برای پوشش دهی از یک دستگاه مولد جریان مستقیم استفاده شد. رسوب دهی الکتریکی از طریق حمام سولفاتی انجام شد. ترکیب حمام و شرایط آبکاری در جدول (۱) نشان داده شده است. با تغییر pH محلول، دانسیته جریان و نسبت اجزاء تشکیل دهنده حمام، سعی شد پوشش‌هایی با خواص بهینه تولید شود. لازم به ذکر است سرفکتانت (Sodium Dodecyl Sulphate) که به مقدار ۰/۱ گرم بر لیتر به حمام آبکاری اضافه شد، با کاهش انرژی سطحی موجب جدا شدن حباب‌های هیدروژن از سطح کاتد شده و در نتیجه احتمال وجود حفره در سطح پوشش کاهش می‌دهد. سختی‌سنجی نمونه‌ها توسط دستگاه اندازه‌گیری میکروسختی ویکرز از سطح نمونه‌ها انجام شد. نیروی وارده معادل ۱۰ گرم و بمدت ۱۵ ثانیه اعمال گردید. مورفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها توسط آنالیزور طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نصب شده بر میکروسکوپ الکترونی بررسی شد.

جدول ۱ ترکیبات شیمیایی و شرایط حمام آبکاری

ترکیب شیمیایی	مقدار
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (گرم بر لیتر)	۳۵-۱۷۰
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (گرم بر لیتر)	۱۷۰
Na_2SO_4 (گرم بر لیتر)	۸۰
SDS (گرم بر لیتر)	۰/۱
شرایط آبکاری	
pH	۱-۴
دانسیته جریان (mA/cm^2)	۳۰-۷۰
دما (درجه سانتیگراد)	۴۰-۸۰

سبب تشکیل لایه هیدروکسید روی سطح کاتد شده و موجب جلوگیری از نشست و تخلیه الکتریکی فلز نجیب تر می شود، در نتیجه درصد نیکل در پوشش کاهش می یابد [10,14].



شکل ۲ نمودار تغییرات درصد نیکل بر حسب دانسیته جریان

تأثیر pH نمونه هایی در دماهای ۵۰ درجه سانتیگراد، چگالی جریان 40 mA/cm^2 ، $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=2$ و در pH برابر با ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ توسط آبکاری الکتریکی پوشش داده شده اند. شکل (۳) بیانگر نتایج مربوط به تغییرات مقدار نیکل بر حسب pH (در بازه ۱ تا ۴) است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش pH، مقدار نیکل در پوشش کاهش می یابد. علت این امر را می توان به تئوری HSM (Hydroxide Suppression Mechanism) نسبت داد. بر اساس این تئوری با افزایش pH، غلظت OH^- در فصل مشترک الکتروود افزایش می یابد که منجر به تشکیل هیدروکسید روی بر سطح کاتد می شود [13]. رسوب هیدروکسید فلز فعال تر در کاتد از تخلیه الکتریکی فلز نجیب تر جلوگیری می کند. بنابراین افزایش pH در الکترولیت منجر به کاهش مقدار نیکل در پوشش می شود. همچنین بررسی های چشمی نشان داد که در pH کمتر از یک، پوشش سطح قطعه را به طور کامل نپوشانده و همچنین در pH بالاتر از ۴، پوشش کیفیت ظاهری نامناسب داشته است و به رنگ سیاه در آمده است.

افزایش دمای محلول، میزان موبیلیته یون های فلزی بیشتر می شود و بموجب آن نرخ نفوذ یون ها افزایش می یابد. از این رو غلظت یون های فلزی نزدیک کاتد بیشتر شده و در نتیجه فلز نجیب یا سهولت بیشتری ترسیب می شود [8].

تأثیر دانسیته جریان نمونه هایی در دماهای ۵۰ درجه سانتیگراد، $\text{pH}=2/5$ ، $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=2$ و در چگالی جریان ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و 70 mA/cm^2 پوشش داده شده اند. شکل (۲) نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دانسیته جریان بر درصد نیکل پوشش ها را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود در دانسیته جریان های پایین مقدار نیکل در پوشش، بیشتر از دانسیته جریان های بالاست. در دانسیته جریان کم مکانیزم ترسیب از نوع آناملوس پیروی می کند. با توجه به اینکه پتانسیل استاندارد روی کمتر از پتانسیل استاندارد نیکل است، بر اساس مکانیزم باقاعده فلز نجیب تر "نیکل" با ترجیح نسبت به فلز فعالتر "روی" راسب شود. بنابراین ترسیب از مقدار نیکل بیشتری برخوردار است. با افزایش دانسیته جریان مقدار نیکل به طور ناگهانی در پوشش کاهش می یابد، به طوریکه مقدار آن در پوشش از مقدار نسبی در حمام کمتر است. بنابراین از مکانیزم "باقاعده" پیروی نمی کند و مکانیزم ترسیب به "آناملوس" تغییر می یابد. چگالی جریانی را که در آن درصد فلزات در رسوب آلیاژی دقیقاً برابر با درصد یون های فلزات اصلی در الکترولیت بوده و پس از آن نوع مکانیزم ترسیب تغییر می کند، بعنوان چگالی جریان انتقالی در نظر می گیرند [4]. براساس مکانیزم آناملوس افزایش دانسیته جریان منجر به افزایش فلز فعالتر "روی" می شود. علت این امر را می توان به کاهش اور پتانسیل احیای یون هیدروژن نسبت داد [13]. به موجب آن احیای هیدروژن سهولت یافته و در نتیجه pH موضعی سطح کاتد افزایش می یابد. این امر

اثر پارامترهای حمام و آبکاری بر راندمان جریان کاتدی

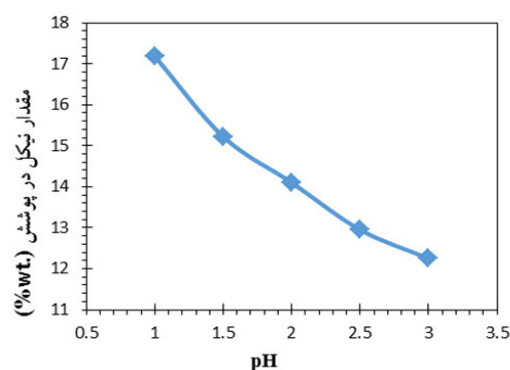
تأثیر دما. شکل (۵) نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دما بر راندمان جریان کاتدی را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است راندمان جریان آبکاری به کمک رابطه (۱) بدست می‌آید [14]:

$$J_k \text{ St}\eta = Z[(m_{Zn} / M_{Zn}) + (m_{Ni} / M_{Ni})] \quad (۱)$$

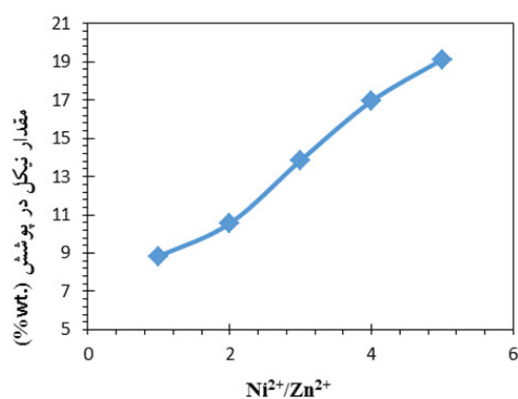
که در آن J_k دانسیته جریان S ، سطح کاتد در معرض آبکاری، t زمان آبکاری، η راندمان جریان، Z بار یون‌های فلزی، F ثابت فارادی (96500 C/mol)، m_{Ni} و m_{Zn} به ترتیب وزن روی و نیکل در پوشش و M_{Ni} و M_{Zn} و وزن اتمی روی و نیکل است.

همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود افزایش دمای ترسیب منجر به کاهش راندمان جریان کاتدی می‌شود. دلیل آن را می‌توان تصاعد بیش از حد هیدروژن با افزایش دمای ترسیب دانست. بالا رفتن دمای آبکاری موجب کاهش اورپتانسیل احیای یون هیدروژن در سطح کاتد شده، در نتیجه میزان احیای هیدروژن در سطح کاتد افزایش یافته و از این رو تأثیر زیادی بر مشخصات ظاهری پوشش، نرخ نشست و راندمان جریان کاتدی دارد [8,11].

تأثیر دانسیته جریان. در شکل (۶) نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب دانسیته جریان آورده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، در دانسیته جریان‌های پائین واکنش احیای یون هیدروژن با سرعت بیشتری نسبت به یون‌های دیگر صورت می‌گیرد، بنابراین احیای Zn^{2+} به کندی انجام می‌شود و به تبع آن راندمان جریان کاتدی کم است. با افزایش دانسیته جریان، مقدار انرژی الکتریکی در دسترس برای احیای یون فلزی و ولتاژ اضافی احیای یون هیدروژن روی سطح افزایش می‌یابد در نتیجه سرعت واکنش احیای یون فلزی روی افزایش یافته که موجب افزایش راندمان جریان کاتدی می‌شود [14].



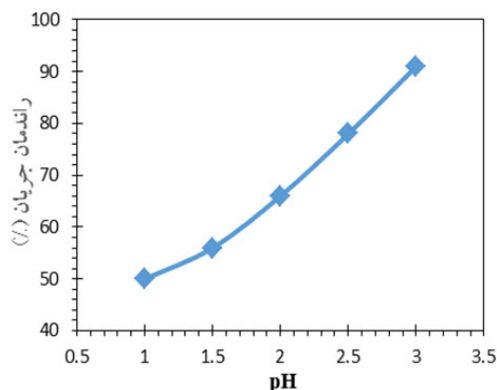
شکل ۳ نمودار تغییرات درصد نیکل بر حسب pH حمام آبکاری



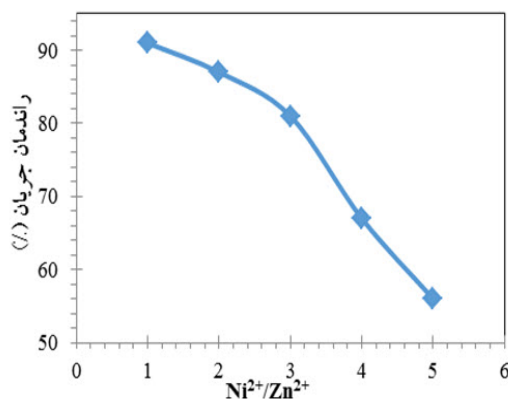
شکل ۴ نمودار تغییرات درصد نیکل بر حسب نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} در حمام آبکاری

تأثیر نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} . نمونه‌هایی در دماهای ۵۰ درجه سانتیگراد، چگالی جریان با ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ توسط آبکاری الکتریکی پوشش داده شده‌اند. شکل (۴) نتایج حاصل از تأثیرات نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} بر مقدار نیکل در پوشش روی-نیکل را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش این نسبت، مقدار نیکل در پوشش افزایش می‌یابد علت این امر را میتوان به رقابت ترسیب بین یون Zn^{2+} و Ni^{2+} نسبت داد. از آنجایی که احیای واکنش Ni^{2+} دارای پتانسیل کمتری نسبت به Zn^{2+} است، با افزایش نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} مقدار بیشتری از الکترون‌های موجود در سطح کاتد صرف انجام واکنش احیای Ni^{2+} می‌گردد. از این رو واکنش احیای Ni^{2+} با سهولت و سرعت بیشتری انجام گرفته و موجب نفوذ بیشتر Ni^{2+} در سطح کاتد شده و در نتیجه مقدار نیکل در پوشش افزایش می‌یابد [15].

راندمان جریان کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به افزایش Ni^{2+} در الکترولیت نسبت داد. به موجب آن مقدار نیکل در پوشش افزایش یافته و همچنین تصاعد هیدروژن افزایش می‌یابد [8]. در نتیجه واکنش احیای Zn^{2+} به کندی انجام گرفته و راندمان جریان کاهش می‌یابد.



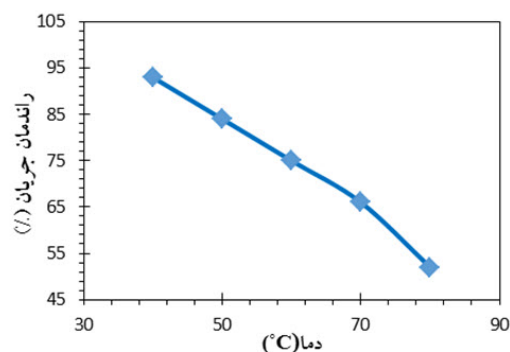
شکل ۷ نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب pH حمام آبکاری



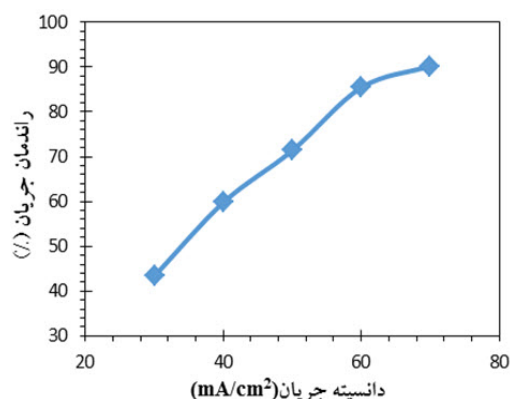
شکل ۸ نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} حمام آبکاری

اثر پارامترهای حمام و آبکاری بر سختی پوشش

شکل‌های (۹) تا (۱۲) نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دما، دانسیته جریان، pH و نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} را بر سختی پوشش‌ها نشان می‌دهند. لازم ذکر است ضخامت تمامی پوشش‌ها بین ۲۸-۳۰ میکرومتر می‌باشد. با توجه



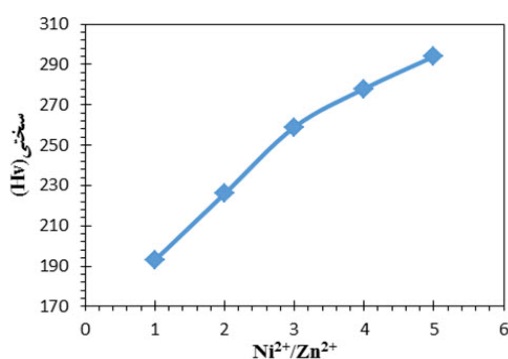
شکل ۹ نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب دمای حمام آبکاری



شکل ۱۰ نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب دانسیته جریان

تأثیر pH با توجه به شکل (۷) با افزایش pH راندمان جریان کاتدی افزایش یافته است. علت این امر را می‌توان به کاهش غلظت یون هیدروژن اطراف سطح کاتد با افزایش pH نسبت داد. ترسیب فلزات و احیای هیدروژن واکنش‌های رقیب در سطح کاتد هستند و قسمتی از جریان اعمالی صرف احیای هیدروژن در سطح کاتد می‌شود. با افزایش pH غلظت هیدروژن در محلول و در نتیجه احیای آن کاهش یافته و راندمان جریان کاتدی افزایش می‌یابد.

تأثیر نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} شکل (۸) تغییرات مقدار نیکل در حمام را بر حسب نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} نشان می‌دهد. با توجه به شکل با افزایش این نسبت

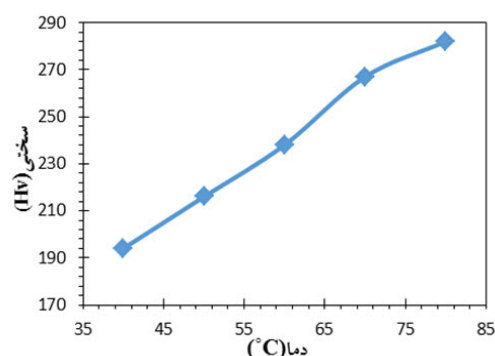


شکل ۱۲ نمودار تغییرات سختی پوشش بر حسب نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+}

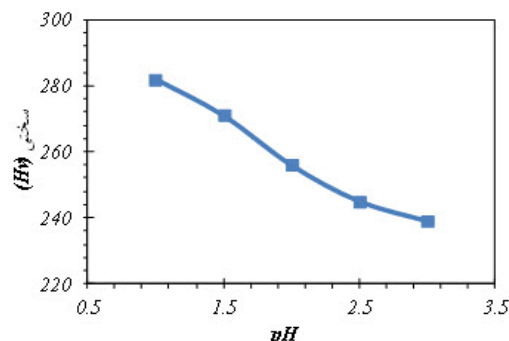
اثر پارامترهای حمام و آبکاری بر مورفولوژی پوشش ها

تأثیر دما. شکل (۱۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش های روی-نیکل حاصل از آبکاری در دماهای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. واضح است که دمای ترسیب تأثیر زیادی بر مورفولوژی پوشش های آلیاژی روی-نیکل دارد. با افزایش دما ناهمواری های سطحی افزایش یافته و مورفولوژی پوشش دانه درشت تر می شود. در دمای پایین واکنش احیای H^+ با سرعت کمتری انجام می شود، در نتیجه مواضع در دسترس برای احیای یون های فلزی بیشتر می شود. این موضوع سبب می شود تعداد جوانه های روی سطح کاتد بیشتر شده و سرعت رشد کمتر شود و در نتیجه ساختار دانه ریزتر شود. در دمای بالا دانه درشت تر بودن ساختار را می توان به تعداد کم جوانه های تشکیل شده بدلیل تصاعد بالای هیدروژن روی سطح کاتد نسبت داد. این امر موجب به دام افتادن اتم های هیدروژن در دمای بالاتر از ۷۰ درجه سانتیگراد در پوشش می شود که متعاقباً تنش پسماند در سطح پوشش افزایش یافته و موجب بوجود آمدن ترک در سطح می شود (شکل ۱۳-ج). از سوی دیگر افزایش دمای محلول موجب کاهش ضخامت لایه نفوذی و در نتیجه افزایش نفوذ می شود که موجب تولید دانه های درشت تولید می شود [17].

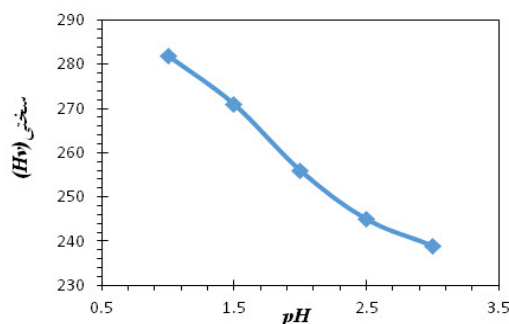
به سختی نیکل و روی که توسط دستگاه سختی سنجی به ترتیب ۳۶۸ و ۴۵ ویکرز اندازه گیری شده است، افزایش درصد نیکل در پوشش سختی آن افزایش می یابد. با توجه به نتایج به دست آمده در قسمت های قبل، با افزایش دما و نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} یا کاهش دانسیته جریان و pH مقدار نیکل در پوشش ها افزایش یافته و به تبع آن سختی نیز بیشتر می شود.



شکل ۹ نمودار تغییرات سختی پوشش بر حسب دمای حمام آبکاری

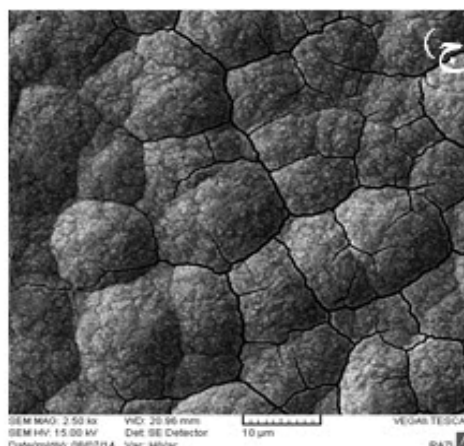
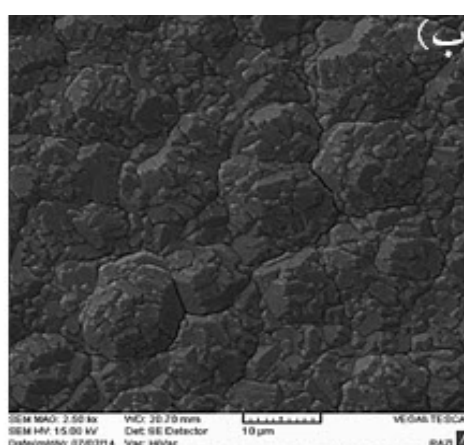
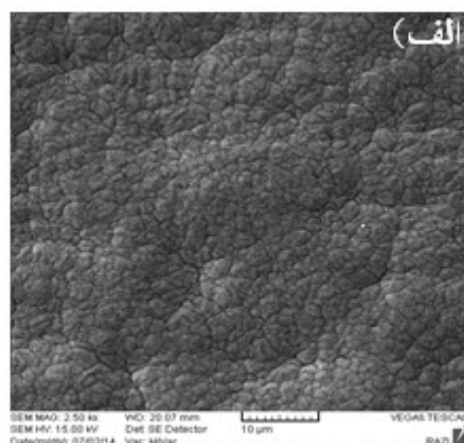


شکل ۱۰ نمودار تغییرات سختی پوشش بر حسب دانسیته جریان

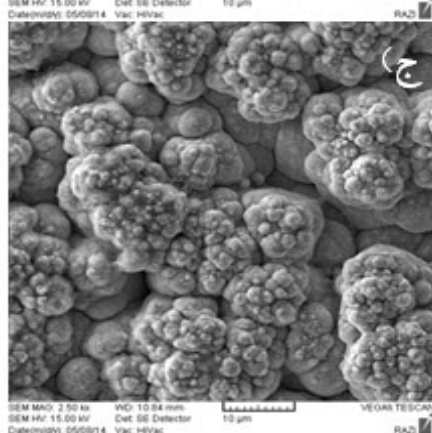
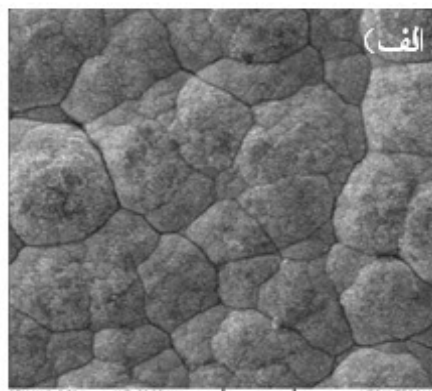


شکل ۱۱ نمودار تغییرات سختی پوشش بر حسب دانسیته جریان

اندازه دانه‌های پوشش ریزتر شده، اما پوشش ناهموارتر می‌شود. در دانسیته جریان‌های کم اور پتانسیل احیای یون هیدروژن روی سطح زیر لایه فولادی کم است و واکنش احیای این یون با سرعت بالایی انجام می‌شود. در نتیجه مواضع در دسترس برای جوانه‌زنی روی سطح کم شده و جوانه‌های تشکیل شده رشد می‌کند و ساختار دانه درشت می‌شود.



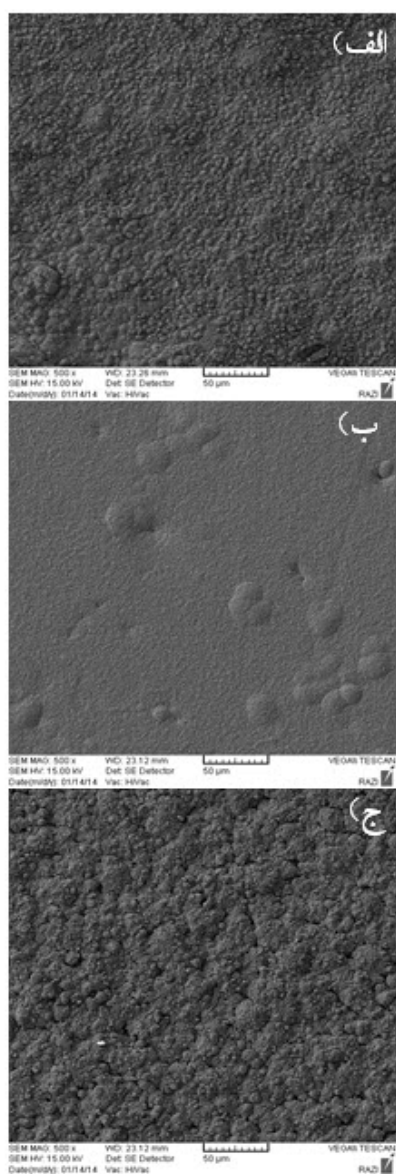
شکل ۱۳ مورفولوژی پوشش روی-نیکل حاصل از دمای (الف) ۴۰، (ب) ۶۰، (ج) ۸۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱۴ مورفولوژی پوشش های روی-نیکل حاصل از چگالی جریان (الف) 20 A/cm^2 ، (ب) 40 A/cm^2 ، (ج) 60 A/cm^2

اثر دانسیته جریان. شکل (۱۴) مورفولوژی پوشش‌های روی-نیکل حاصل از چگالی جریان ۲۰، ۴۰ و 60 A/cm^2 را نشان می‌دهد. با افزایش دانسیته جریان

جایگزینی جوانه‌های بوجود آمده کم است و این موضوع سبب می‌شود جوانه‌ها رشد یکسانی نداشته و سطح ناهموار گردد. همچنین رشد ناهمسان جوانه‌ها موجب بوجود آمدن حفره و تخلخل می‌شود. همانطور که در شکل (۱۵-ب) مشاهده می‌شود، پوشش‌های بدست آمده در $\text{pH}=2$ دارای سطحی متراکم و یکنواخت است. علت آن را میتوان متناسب بودن سرعت جوانه‌زنی و رشد دانست.



شکل ۱۵ مورفولوژی پوشش روی-نیکل حاصل از الف) $\text{pH} = 1$ ، ب) $\text{pH} = 2$ ، ج) $\text{pH} = 4$

با افزایش دانسیته جریان، احیای مشکل‌تر یون‌های هیدروژن موجب افزایش سرعت رسوب گذاری شده و در نتیجه مواضع در دسترس برای احیای یون‌های فلزی (جوانه زنی) بیشتر شده، از این رو ساختار پوشش‌ها دانه ریزتر می‌شود. با افزایش اور پتانسیل پوشش‌های حاصله ناهموارتر می‌شوند که علت ناهمواری را می‌توان به افزایش سرعت احیای یون‌های فلزی و رسوب گذاری، نسبت داد. در این شرایط اتم‌ها فرصت کافی برای پیدا کردن جای مناسب نداشته و تعداد لایه‌های در حال رشد افزایش می‌یابد و همزمان چندین لایه با هم رشد کرده و موجب ایجاد پستی و بلندی شده و ساختار به صورت گل کلمی در می‌آید. یافته‌های بیان شده با بررسی‌های صورت گرفته توسط دیگر محققین نیز مطابقت دارد [10]. همچنین برخی از لایه‌ها با سرعت بیشتری رشد کرده و زودتر به هم می‌رسند که منجر به تشکیل حفره و خلل فرج می‌گردد. همچنین برخی از لایه‌ها با سرعت بیشتری رشد کرده و زودتر به هم می‌رسند که منجر به تشکیل حفره و خلل فرج می‌گردد.

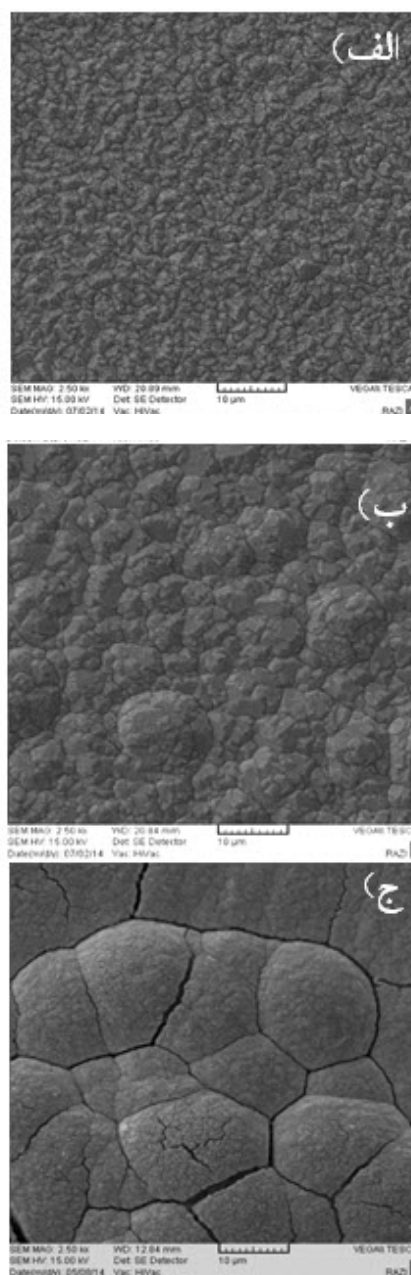
اثر pH شکل (۱۵) مورفولوژی پوشش روی-نیکل حاصل از pH برابر با ۱، ۲ و ۴ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، در محیط‌های اسیدی ($\text{pH}=1$)، به دلیل تصاعد بالای هیدروژن، ملکول‌های تولید شده فرصت کافی برای خروج از سطح کاتد را نداشته و در سطح پوشش محبوس شده و در نتیجه پوشش حاصل ناهموار، غیر یکنواخت و دارای خلل و فرج خواهد بود. با افزایش pH به ۴ از سرعت واکنش احیای هیدروژن کاسته شده و واکنش احیای یون روی با سهولت بیشتری انجام می‌شود. از این رو مقدار روی در پوشش افزایش یافته و در نتیجه هیدروکسید روی در سطح کاتد تشکیل می‌شود که موجب ناهمواری، غیر یکنواختی و متخلخل بون سطح می‌گردد [10,13]. از طرف دیگر افزایش سرعت احیای یون‌های فلزی سبب می‌گردد تا سرعت جوانه‌زنی بر سرعت رشد غلبه کرده و مواضع در دسترس برای

امر را می‌توان به اورپتانسیل بالای احیای H^+ روی سطح زیر لایه دانست. در نسبت‌های پایین، به دلیل حضور غلظت‌های بالای سولفات روی در حمام، واکنش احیای Zn^{2+} با سهولت بیشتری نسبت به دیگر واکنش‌ها صورت می‌گیرد. از آنجایی که واکنش احیای H^+ رقیب واکنش احیای Zn^{2+} می‌باشد، تصاعد هیدروژن به کندی انجام می‌شود. بنابراین مواضع جوانه‌زنی زیادی برای احیای یون فلزی وجود داشته و ساختار ریزدانه می‌شود.

با افزایش این نسبت و کاهش غلظت Zn^{2+} در الکترولیت، اورپتانسیل احیای Zn^{2+} افزایش می‌یابد و در مقابل اورپتانسیل احیای Ni^{2+} و H^+ کاهش یافته و واکنش احیای آنها با سرعت بیشتری نسبت به Zn^{2+} انجام می‌شود. بنابراین با افزایش احیای H^+ در سطح کاتد، مواضع در دسترس برای جوانه‌زنی کاهش یافته و در نتیجه جوانه‌های کمی که وجود دارند فرصت رشد می‌یابند که منجر به درشت‌دانه شدن ساختار می‌گردد. همچنین به دلیل محبوس شدن هیدروژن در پوشش، تنش پسماند در پوشش حاصل افزایش یافته و موجب بوجود آمدن ترک می‌گردد. از سوی دیگر با افزایش نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} با کاهش مقدار Zn^{2+} در الکترولیت، مقدار نیکل نیز در پوشش افزایش یافته که بدلیل ساختار بلوری و اعوجاج در شبکه اتمی موجب بوجود آمدن ترک و ترد شدن پوشش حاصل می‌گردد [۱۸].

نتیجه گیری

۱. افزایش دما و نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} ، همچنین کاهش pH و دانسیته جریان در حمام آبکاری موجب افزایش مقدار نیکل در پوشش می‌شود.
۲. راندمان جریان بالا زمانی حاصل می‌شود که دمای آبکاری و نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} پایین بوده و در مقابل pH حمام و دانسیته جریان بالا باشند.
۳. پوشش‌های ترسیب شده در pH و دانسیته جریان بالا با وجود افزایش راندمان جریان از کیفیت مناسب



شکل ۱۶ مورفولوژی پوشش روی-نیکل حاصل از غلظت (الف) $Ni^{2+}/Zn^{2+}=1$ ، (ب) $Ni^{2+}/Zn^{2+}=2$ ، (ج) $Ni^{2+}/Zn^{2+}=5$

تأثیر نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} در شکل (۱۶)

مورفولوژی پوشش‌های روی-نیکل حاصل از آبکاری در حمام‌هایی با نسبت‌های Ni^{2+}/Zn^{2+} برابر با ۱، ۲ و ۵ را نمایش داده شده است. در نسبت‌های پائین غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} ساختار به صورت ریز دانه است. علت این

- برخوردار نبوده و این شرایط منجر به سوختگی پوشش حاصل می‌گردد.
۴. افزایش دما و نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} ، از سوی دیگر کاهش دانسیته جریان و pH افزایش سختی را در پوشش به همراه دارد.
۵. دمای بیش از ۷۰ درجه سانتیگراد بدلیل تصاعد هیدروژن و بوجود آمدن تنش پسماند در پوشش همچنین نسبت بالایی از غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} موجب بوجود آمدن ترک و ترد شدن پوشش حاصل می‌گردد.
۶. پوشش‌های بدست آمده در pH=۲ دارای سطحی متراکم و یکنواخت است.
۷. افزایش دانسیته جریان موجب دانه ریزتر شدن ساختار می‌گردد، این در حالی است که پوشش‌های حاصله دارای سطحی ناهموار هستند.

مراجع

1. Marder A., "The metallurgy of zinc-coated steel", *Progress in materials science*, Vol. 45, pp. 191-271, (2000).
2. Boshkov N., "Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 77-84, (2005).
3. Crotty D., "Zinc alloy plating for the automotive industry", *Metal Finishing*, Vol. 94, pp. 54-58, (1996).
4. Sorkhabi H.A., Hagrah A., Ahmadi N.P., Manzoori J., "Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 140, pp. 278-283, (2001).
5. Conde A., Arenas M.A., de Damborenea J.J., "Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1489-1497, (2011).
6. Wilcox G.D., Gabe D.R., "Electrodeposited zinc alloy coatings", *Corrosion Science*, Vol. 35, pp. 1251-1258, (1993).
7. Brenner A., "Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice", Chap. 1, Academic Press, New York, (1963).
8. Ghaziof S., Gao W., "Electrodeposition of single gamma phased Zn-Ni alloy coatings from additive-free acidic bath", *Applied Surface Science*, Vol. 311, pp. 635-642, (2014).
9. Lee H.Y., Kim S.G., "Characteristic of Ni deposition in an alkaline bath for Zn-Ni depositional steel plates", *Surface and Coating Technology*, Vol. 135, pp. 69-74, (2000).
10. Qiao X., Li H., Zhao W., Li D., "Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 89, pp. 771-777, (2013).
۱۱. مهرجوی م، مدرس ح، سرابی ع.، "بررسی برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی آلیاژی Ni-Zn ایجاد شده در حمام‌های اسیدی"، علوم پایه و مهندسی کاربردی، ج. ۵۶، صفحه ۱۲۲۰-۱۲۲۹، (۱۳۸۳).
12. Alfantazi A.M., Erb U., "Pulse-Plated Zinc-Nickel Alloy Coatings", *Corrosion Engineering*, Vol. 52, pp. 880-888, (1996).

13. Nakano H., Arakawa S., Takada Y., Oue S., Kobayashi S., "Electrodeposition Behavior of a Zn-Ni Alloy in an Alkaline Zincate Solution", *Materials Transactions*, Vol. 53, No. 11, pp. 1946-1951, (2012).
14. Muller C., Saret M., Benballa M., "Complexing agent for a Zn-Ni alkaline bath", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 519, pp. 85-92, (2002).
15. Lehman E.B., Ozgaa P., Swiatek Z., Lupi C., "Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 151-152, pp. 444-448, (2002).
16. Tian L., Xu J., Xiao S., "The influence of pH and bath composition on the properties of Ni-Co coatings synthesized by electrodeposition", *Vacuum*, Vol. 86, pp. 27-33, (2011).
17. Abdelrehim S.S., Fouad E.E., Abdelwahab S.M., "Electroplating of zinc-nickel binary alloys from acetate baths", *Electrochimica Acta*, Vol. 41, pp. 1413, (1996).

۱۸. پولادی س.، شریعت م.ح.، بحر العلوم م.، "لایه نشانی آلیاژ Ni-Zn-P و نانو کامپوزیت Ni-Zn-P/nano SiC از یک حمام جدید به روش آبکاری الکتریکی و بررسی ویژگی های خوردگی آن"، *مجله ی مواد نوین*، جلد ۲، شماره ۲، صفحه ۷۲، (۱۳۹۰).

بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر فرآیند تولید داربست مهندسی بافت نانوبیو کامپوزیتی پلی لاکتیک گلیکولیک اسید/ کیتوزان*

الهام حلوانی انارکی^(۲)صدیقه واعظی فر^(۱)

چکیده

علم بین رشته‌ای مهندسی بافت، سلول‌های ناحیه‌ای از بدن یا سلول‌های بنیادی در محیط خارج بدن را کشت داده، مجتمع سلولی رشد و تمایز یافته را بر روی بسترهای بیومتریالی نشانده و وارد بدن فرد بیمار می‌کنند. پلی لاکتیک گلیکولیک اسید و کیتوزان به ترتیب از دسته‌ی پلیمرهای مصنوعی و طبیعی متداول برای کاربردهای مهندسی بافت هستند. در این پژوهش با استفاده از روش الکترووریسی/الکترواسپری همزمان، داربست مهندسی بافت نانوبیو کامپوزیتی تهیه شد. در این تحقیق الیافی با آرایش تصادفی و هم‌راستا تهیه شد و مورفولوژی و میانگین اندازه ذرات و میانگین قطر الیاف به روش آنالیز با نرم افزار مورد ارزیابی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی الکترواسپری، الکترووریسی، پلی لاکتیک گلیکولیک اسید، داربست، نانوذرات کیتوزان، مهندسی بافت.

Optimization of Process Parameters of PLGA/CS Nano-bio-camposite as Tissue Engineering Scaffold

S. Vaezifar

E. Halvani-Anaraki

Abstract

Tissue engineering, as an interdisciplinary science, is culturing cell body or stem cells outside the body and depositing grown and differentiated cell complex on substrate biomaterials into a patient's body. PLGA and chitosan are commonly used for tissue engineering applications, respectively as synthetic and natural polymers. In this study, nano-biocomposite scaffold of tissue engineering was prepared by electrospinning/electrospraying method. Nanofibers with random and aligned arrangement were prepared. The average particle size and fiber diameter was measured using Image J analysis software.

Keywords Electrospraying; Electrospinning; PLGA; Scaffold; Chitosan Nanoparticles; Tissue Engineering.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۱۰/۱۴ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۱۰/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: استادیار مهندسی پزشکی، گروه بیومتریال، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه پیام نور، مرکز اصفهان. ایران.

Email: s.vaezifar@pnu.ac.ir

(۲) دانشجوی دکتری نانومواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

مقدمه

در سال‌های اخیر با گسترش علم بین رشته‌ای مهندسی بافت که تلفیقی از به‌کارگیری روش‌های سلولی، مهندسی و علم مواد در ساخت بافت‌های زنده است، روزنه‌ی امیدی برای درمان و ترمیم ضایعات بافتی و نقص عضو پدید آمده است. با استفاده از این فناوری، سلول‌های ناحیه‌ای از بدن یا سلول‌های بنیادی را در محیط خارج بدن کشت داده و سپس مجتمع سلولی رشد کرده و یا تمایز یافته را وارد بدن فرد بیمار می‌کنند. در بیشتر مواقع، تکثیر و تمایز سلول‌ها بر روی بسترهایی صورت می‌گیرد که تقلیدی از ماتریکس خارج سلولی سلول‌های حیوانی است. این بسترهای مهندسی بافت از جنس پلیمرهای مصنوعی و طبیعی می‌باشند. پلی‌لاکتیک‌گلیکولیک‌اسید و کیتوزان به ترتیب از دسته‌ی پلیمرهای مصنوعی و طبیعی متداول برای کاربردهای مهندسی بافت هستند. در داخل بدن، بافت‌ها یک ساختار سه بعدی دارند. در مهندسی بافت، برای اینکه داربست تولیدشده به‌طور موفقیت‌آمیزی برای تولید مجدد بافت به‌کار رود، باید یک ساختار سه بعدی داشته باشد که سلول‌ها به‌راحتی بر روی آن توزیع شوند. فناوری‌های مختلفی برای ساخت داربست‌های سلولی به‌کار می‌رود که از آن جمله می‌توان به روش‌های جداسازی فاز، حل‌سازی ذره‌ای، ریختگی حلال، خشک کردن انجمادی و الکتروریسی اشاره کرد [1]. الکتروریسی، روش ریسندگی الیاف است که وابسته به نیروهای الکتروستاتیکی بوده و برای تولید الیاف با قطرهایی در محدوده‌ی نانو و میکرومتر استفاده می‌شود. این روش به‌عنوان یک روش ساده، پیشرفت‌های زیادی را در زمینه‌ی تولید الیاف از محلول‌های پلیمری یا مذاب داشته است. اصول کار به این صورت است که با قراردادن یک الکتروود در محلول پلیمری و الکتروود دیگر در صفحه‌ی جمع‌کننده یا متصل کردن آن به زمین، یک پتانسیل الکتریکی بین قطره پلیمری یا مذاب تشکیل شده در نوک سوزن و صفحه‌ی جمع‌کننده الیاف اعمال می‌شود.

علاوه بر تولید نانوالیاف با استفاده از این دستگاه می‌توان به روش الکترواسپری، نانوذرات را تولید کرد. تشکیل نانوذرات و یکنواختی اندازه ذرات ایجاد شده با استفاده از روش الکترواسپری وابستگی بالایی به کنترل پارامترهای مؤثر بر فرآیند دارد.

با توجه به مطالعات صورت گرفته و با در نظر گرفتن خواص مناسب داربست PLGA/CS، اخیراً ساخت این داربست به روش‌های مختلف و استفاده از آن در مهندسی بافت مورد توجه قرار گرفته است [2-5]. لذا در مطالعه‌ی حاضر از ترکیب این دو پلیمر طبیعی و مصنوعی جهت ساخت داربست استفاده شد. در بخشی از این پروژه عظیم، تهیه داربست در دو حالت سرنگ‌های عمود برهم و سرنگ‌های هم راستا مورد ارزیابی قرار گرفت که دستاوردهای آن در این مقاله آورده شده است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده. مشخصات مواد مورد استفاده در تهیه‌ی داربست‌های مختلف در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱ نام و شرکت سازنده مواد مورد استفاده در تهیه‌ی

داربست‌ها

نام ماده	شرکت سازنده
کیتوزان	سیگما-آلدریج
پلی‌لاکتیک‌گلیکولیک‌اسید	سیگما-آلدریج
تری‌فلورواتانول	مرک
تری‌فلورواستیک‌اسید	مرک
اسید استیک	مرک
اتانول	مرک

تهیه‌ی نانوذرات کیتوزان به روش الکترواسپری

تهیه‌ی نانوذرات کیتوزان با استفاده از دو حلال اسیداستیک و تری‌فلورواستیک‌اسید با غلظت‌های مختلف به روش الکترواسپری صورت گرفت. جهت به‌دست آوردن شرایط بهینه، پارامترهایی نظیر غلظت محلول، ولتاژ، نرخ جریان محلول و فاصله سر سرنگ تا

(۵۰ دور بر دقیقه) جهت به دست آوردن الیاف با آرایش نامنظم و با جمع آوری بر روی درام با سرعت چرخش بالا (۴۰۰۰ دور بر دقیقه) به منظور دستیابی به الیاف با آرایش موازی انجام شد. شرایط بهینه جهت تهیه نانوالیاف به دست آمد.

تهیه نانوبیوکامپوزیت به روش الکترورسی و الکترواسپری همزمان در دو حالت سرنگ‌های عمود برهم و سرنگ‌های هم راستا

به منظور تهیه داربست نانوبیوکامپوزیت PLGA/CS، از الکترواسپری محلول کیتوزان بر روی وب نانوالیاف در حال الکترورسی محلول PLGA به طور همزمان از دو سرنگ در دو حالت استفاده شد. در حالت اول موقعیت قرارگیری دو سرنگ نسبت به هم عمود بوده (شکل ۱-الف)) و در حالت دوم دو سرنگ در موقعیت موازی و هم راستا با یکدیگر قرار گرفت (شکل ۱-ب)).

همانطور که در بخش تهیه نانوذرات کیتوزان به روش الکترواسپری گفته شد به دلیل تاثیر جاذبه زمین بر روی میزان کشش قطرات و ذرات ریز محلول در حالت سرنگ‌های عمود برهم، عدم یکنواختی در تشکیل ذرات را خواهیم داشت و ذرات به صورت غیر قابل کنترل و به شکل کلوخه بر روی بستر جمع آوری می‌شوند. بنابراین حالت سرنگ‌های هم راستا مطابق با شکل (۱-ب) انتخاب شد. در شرایط بهینه، محلول ۲٪ وزنی-حجمی از کیتوزان در حلال تری فلورواستیک اسید تهیه شد. این محلول درون یکی از سرنگ‌ها پر شد و بر روی یکی از پمپ‌های تزریق سوار شد. همچنین محلول تهیه شده ۲۴٪ وزنی-حجمی از PLGA در حلال تری فلورواتانول نیز درون سرنگ دیگر پر شد و بر روی پمپ تزریق هم راستا سوار شد. با اعمال شرایط بهینه نانوبیوکامپوزیت PLGA/CS با موفقیت تهیه شد. لازم به ذکر است که کنترل پارامترهای محیطی نظیر نحوه قرارگیری سرنگ‌های تزریق نسبت به یکدیگر، جاذبه زمین بر روی قطرات پلیمری، دمای محیط و جریان

صفحه‌ی جمع‌کننده بررسی شد. محلول‌های کیتوزان با غلظت ۰/۵ و ۱/۰ درصد وزنی-حجمی در اسیداستیک (۹۰٪ حجمی-حجمی) و با غلظت ۱/۰، ۲/۰ و ۳/۰ درصد وزنی-حجمی در تری فلورواستیک اسید تهیه شد. این غلظت‌ها با حل کردن مقدار مناسب از پودر پلیمری کیتوزان در حلال‌های ذکر شده در ظرف در بسته تهیه شدند. جهت حصول اطمینان از یکنواختی محلول‌های تهیه شده، هم‌زدن به کمک همزن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت ۴ ساعت ادامه یافت. در این بخش محلول‌های با دو حلال مختلف اسید استیک و تری فلورواستیک اسید با غلظت‌های مختلف الکترواسپری شد. قبل از بررسی پارامترها به منظور انتخاب شرایط بهینه، نحوه قرارگیری سرنگ الکترواسپری در دو حالت عمود بر میز کار و هم راستا با میز کار مورد ارزیابی قرار گرفت.

تهیه نانوالیاف PLGA به روش الکترورسی

محلول‌های الکترورسی با حل کردن مقدار مورد نیاز گرانول پلی لاکتیک گلایکولیک اسید در حلال خالص تری فلورواتانول در ظرف در بسته تهیه شدند. جهت حصول اطمینان از یکنواختی محلول‌های الکترورسی، هم‌زدن به کمک همزن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت ۲۰ ساعت ادامه یافت.

قابلیت الکترورسی و شرایط بهینه‌ی تولید نانوالیاف، با آزمودن محلول‌هایی با غلظت متفاوت در محدوده‌های متفاوتی از ولتاژ، نرخ پمپاژ (نرخ تغذیه محلول) و در صورت نیاز فاصله سر سرنگ تا صفحه‌ی جمع‌کننده بررسی و تعیین شد.

جهت به دست آوردن شرایط بهینه به منظور رسیدن به حداقل میانگین قطر الیاف، پارامترهای مختلف نظیر غلظت، نرخ تغذیه، اختلاف پتانسیل و فاصله تا صفحه جمع‌کننده تغییر داده شد. در هر یک از شرایط مذکور فرایند الکترورسی با جمع‌آوری الیاف بر روی درام پوشیده شده با فویل آلومینیوم با سرعت چرخش پایین

یافته ها و بحث

یک داربست ایده آل برای ترمیم بافت، بایستی خصوصیات حیاتی و مهمی مانند زیست تخریب پذیری با سرعت کنترل شده و زیست سازگاری داشته باشد. همچنین روش تولید داربست بایستی خواص مکانیکی- فیزیکی لازم را برای داربست تأمین کند، ضمن این که آسان و اقتصادی باشد [4,7,8]. بنابراین روش تولید طراحی داربست از عوامل اساسی برای بهبود عملکرد بافت ترمیم شده است. از آنجا که خصوصیات سطح داربست مورد استفاده در مهندسی بافت نقش به سزایی در چسبندگی، رشد و تکثیر سلول ها و ایجاد ماده ی زمینه برون سلولی دارد، مورفولوژی داربست ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

جوی در اطراف سیستم، در دستیابی به وب نانوبیوکامپوزیت کاملاً یکنواخت بسیار حائز اهمیت است. وب نانوبیوکامپوزیت PLGA/CS با استفاده از این روش در سه نسبت ۹۰/۱۰، ۸۰/۲۰ و ۷۰/۳۰ تهیه شد.



(الف)

ارزیابی تأثیر نحوه قرارگیری سرنگ الکترواسپری بر

روی مورفولوژی و اندازه ذرات نانوکیتوزان

نتایج حاصل از الکترواسپری با سرنگ عمود بر میز کار نشان داد به دلیل تأثیر جاذبه زمین بر روی میزان کشش قطرات و ذرات ریز محلول در این حالت عدم یکنواختی در تشکیل ذرات را خواهیم داشت و ذرات به صورت غیر قابل کنترل و به شکل کلوخه بر روی بستر جمع آوری می شوند. بنابراین حالت هم راستا با میز کار برای سرنگ الکترواسپری محلول کیتوزان انتخاب شد و الکترواسپری محلول های کیتوزان با دو حلال اسیداستیک و تری فلورواستیک اسید و غلظت های مختلف این محلول ها جهت تهیه نانوذرات کیتوزان صورت گرفت و پارامترهای متغیر فرآیند الکترواسپری محلول کیتوزان و تهیه نانوذرات کیتوزان در حالت بهینه به دست آمد. شکل (۲) الف و ب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی محلول کیتوزان الکترواسپری شده در حالت سرنگ عمود بر میز کار را در دو نمونه تهیه شده نشان می دهد.

همانطور که در شکل ملاحظه می شود در شرایطی که سرنگ الکترواسپری در وضعیت عمود بر میز کار قرار



(ب)

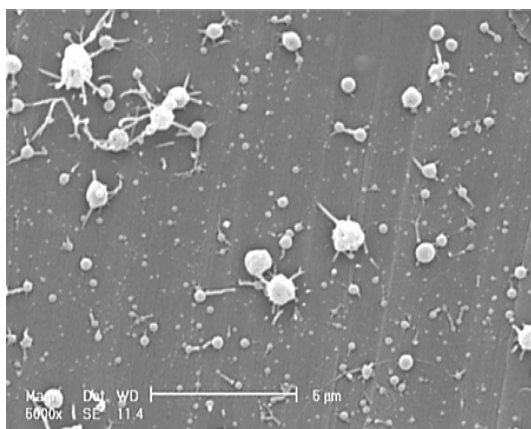
شکل ۱ الف) سرنگ های تزریق عمود برهم و ب) سرنگ های تزریق هم راستا

بررسی مورفولوژی و تعیین میانگین قطر نانوذرات و

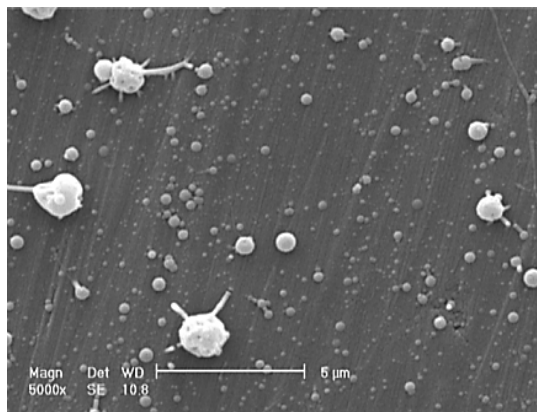
نانوالیاف در داربست های تهیه شده

داربست های نانوبیوکامپوزیتی در همه نسبت های ذکر شده با آرایش الیاف تصادفی و الیاف موازی تهیه شد. مشاهده مورفولوژی الیاف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفت. جهت تعیین میانگین قطر نانوالیاف و نانوذرات در دابست ها از روش آنالیز تصاویر با نرم افزار Image J استفاده شد.

ذرات به دست آمده ۱۹۰ نانومتر است. شرایط اعمال شده در حالت (د) نظیر حالت (ج) بوده با این تفاوت که نرخ پمپاژ ۰/۳۳ میلی لیتر بر ساعت و اختلاف پتانسیل اعمالی ۱۴ کیلوولت می باشد. میانگین اندازه ذرات به دست آمده در این حالت ۹۱ نانومتر است و بنابراین این شرایط به عنوان شرایط بهینه جهت انجام الکترواسپری محلول کیتوزان انتخاب شد.



(الف)



(ب)

شکل ۲ ذرات کیتوزان حاصل از الکترواسپری محلول با وضعیت سرنگ عمود بر میز کار در دو نمونه مختلف تهیه شده

دارد، ذرات به صورت کلوخه هایی با ابعاد میکرونی و با توزیعی کاملاً غیر یکنواخت ایجاد شده اند. در صورتی که تنها عامل و نیروی کشنده محلول به سمت صفحه جمع کننده حضور میدان الکتریکی و اختلاف پتانسیل ایجا شده توسط منبع ولتاژ بالا در سیستم الکترواسپری باشد، کنترل این پدیده ممکن بوده و می توان به ذراتی با توزیع اندازه مناسب دست یافت. این در حالی است که در شرایط سرنگ عمود بر میز کار علاوه بر نیروی میدان الکتریکی، نیروی جاذبه زمین نیز بر کشش قطره تاثیرگذار است و این عامل منجر به تشکیل کلوخه ها و ذراتی با اندازه غیر قابل کنترل و با توزیع غیر یکنواخت می شود. به همین دلیل جهت حذف تاثیر جاذبه زمین بر روی کشش قطره، حالت سرنگ هم راستا با میز کار جهت الکترواسپری محلول کیتوزان انتخاب شد.

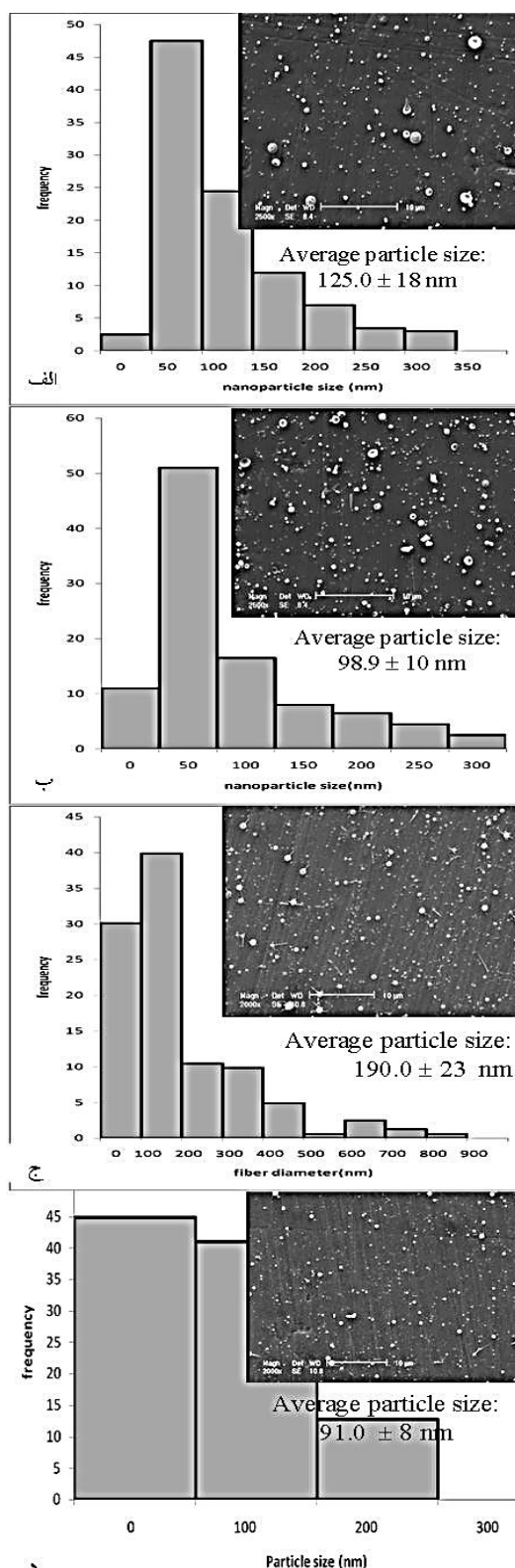
شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودار توزیع اندازه ذرات مربوط به الکترواسپری محلول کیتوزان در حالت سرنگ هم راستا با میز کار را با اعمال شرایط مختلف جهت دستیابی به حالت بهینه نشان می دهد. شرایط الکترواسپری در حالت (الف) شامل محلول کیتوزان در استیک اسید ۱٪ وزنی- حجمی با نرخ پمپاژ ۰/۱ میلی لیتر بر ساعت و فاصله سر سوزن تا صفحه جمع کننده ۱۰ سانتیمتر بوده و اختلاف پتانسیل اعمال شده ۱۷ کیلوولت است. همانطور که ملاحظه می شود در این شرایط متوسط اندازه ذرات ۱۲۵ نانومتر بدست آمد. شرایط اعمال شده در حالت (ب) تنها تفاوتش با حالت (الف) در اختلاف پتانسیل با اندازه ۱۵ کیلوولت بود که با این تغییر میانگین اندازه ذرات به دست آمده برابر ۹۸/۹ نانومتر می باشد. در حالت (ج) شرایط الکترواسپری شامل محلول کیتوزان در تری فلورو استیک اسید ۲٪ وزنی- حجمی با نرخ پمپاژ ۰/۲۷ میلی لیتر بر ساعت و فاصله سر سوزن تا صفحه جمع کننده ۱۰ سانتیمتر با اختلاف پتانسیل ۱۶ کیلوولت می باشد. همانطور که ملاحظه می شود در این حالت میانگین اندازه

بررسی مورفولوژی و تعیین میانگین قطر الیاف

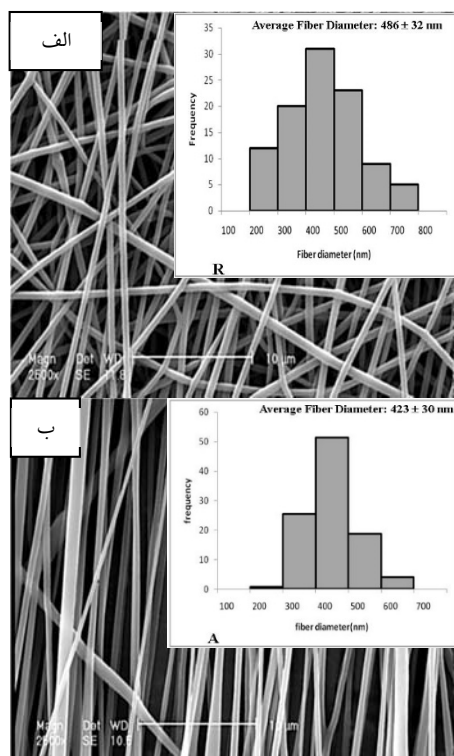
PLGA خالص

الکتروریسی محلول ۱۰٪ وزنی-حجمی PLGA با تغییر پارامترهای مختلف منجر به تشکیل هیچ ساختاری بر روی صفحه‌ی جمع‌کننده نشد. بنابراین با افزایش غلظت محلول به ۱۵٪ وزنی-حجمی تلاش جهت رسیدن به ساختار مطلوب ادامه یافت. در این غلظت اثر تغییر سایر پارامترها بر مورفولوژی ساختار به‌دست آمده بررسی شد، لیکن با غلظت ۱۵ درصد نیز در هیچ یک از شرایط تهیه‌ی ساختار مطلوب مقدور نشد. شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌دست آمده از الکتروریسی محلول با اعمال شرایط مختلف و تغییر غلظت محلول جهت رسیدن به شرایط بهینه را نشان می‌دهد. شکل (۴-الف) الکتروریسی محلول با غلظت ۱۵٪ را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در شرایط مذکور حضور بیدهای فراوان منجر به عدم دسترسی به ساختار مطلوب می‌شود. شکل این بیدها کروی و بعضاً دوکی است و به تعداد فراوان در تصاویر مشاهده می‌شوند. غلظت محلول به ۲۰٪ افزایش یافت و با تغییر پارامترهای مختلف، مورفولوژی ساختار به‌دست آمده بررسی شد. در این غلظت تعداد بیدها کمتر شده و مورفولوژی دوکی شکل پیدا کرده‌اند. با تغییر شرایط در غلظت ۲۰٪، تشکیل الیاف با ساختار مطلوب امکان‌پذیر نشد. شکل (۴-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌دست آمده از الکتروریسی محلول با غلظت ۱۵٪ را نشان می‌دهد. پس از این‌که با غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد تهیه‌ی وب نانوالیاف عاری از بید و سایر نواقص میسر نشد، غلظت‌های ۲۲ و ۲۳ درصد نیز با تغییر پارامترهای مختلف بررسی شد. با افزایش غلظت فراوانی بیدها کاهش یافته و کاملاً دوکی شکل شده و کشیدگی بید در راستای تشکیل الیاف کاملاً قابل شهود می‌شود. شکل‌های (۴-ج) و (۴-د) مورفولوژی PLGA جمع‌آوری شده بر روی صفحه‌ی جمع‌کننده را به‌ترتیب در دو غلظت ۲۲ و ۲۳ درصد نشان می‌دهد.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود در غلظت ۲۳ درصد نواقص و بیدهای تشکیل‌شده ضمن الکتروریسی بسیار



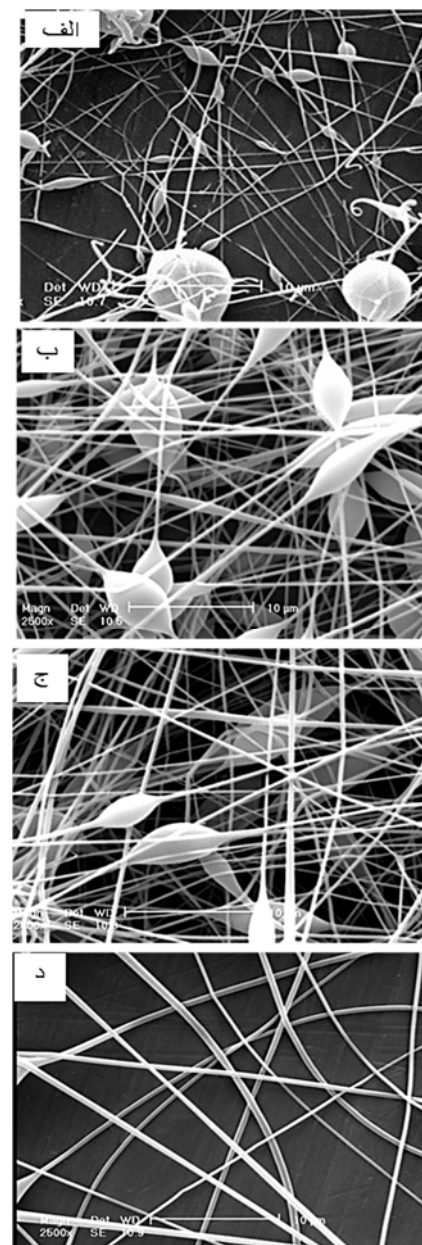
شکل ۳ الکترواسپری با اعمال شرایط ذکر شده در متن (الف)، (ب)، (ج) و (د) در حالت سرنگ هم راستا با میزکار



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودار میانگین قطر الیاف در حالت: الف) الیاف تصادفی و ب) الیاف هم راستا

در ادامه تشکیل وب نانوالیاف حاصل از الکترورسی محلول پلیمری با افزایش غلظت این محلول به ۲۴ درصد ارزیابی شد. نتایج حاصل شده نشان داد غلظت ۲۴ درصد، غلظت بهینه در تهیهی وب نانوالیاف است. وب نانوالیاف حاصل از الکترورسی محلول ۲۴ درصد ساختاری بدون نقص و بید از خود نشان داد. جهت به دست آوردن شرایط بهینه به منظور رسیدن به حداقل میانگین قطر الیاف، پارامترهای مختلف به جز غلظت تغییر داده شد. در هریک از شرایط مذکور فرایند الکترورسی در دو حالت انجام شد. با جمع آوری الیاف بر روی درام پوشیده شده با فویل آلومینیوم با سرعت چرخش پایین (۵۰ دور بر دقیقه) الیاف با آرایش نامنظم و تصادفی حاصل شد. در صورتی که الیاف با آرایش موازی و هم راستا بر روی درام با سرعت چرخش بالا (۴۰۰۰ دور بر دقیقه) جمع آوری شد. به دلیل تعدد تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل شده در شرایط مختلف از الیاف با آرایش نامنظم و تصادفی و الیاف با

کاهش یافته است. روند افزایش غلظت محلول پلیمری به خوبی منجر به بهبود مورفولوژی ساختار نانوالیاف شده است.



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به الکترورسی محلول PLGA در غلظتهای الف) ۱۵٪، ب) ۲۰٪، ج) ۲۲٪ و د) ۲۳٪

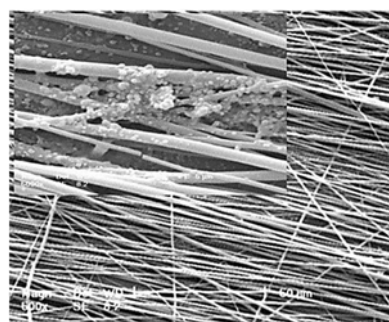
آرایش موازی و هم راستا تنها این تصاویر در شرایط بهینه تشکیل نانوالیاف در شکل (۵) آمده است که با استفاده از نرم افزار Image J ارزیابی شده که نتایج آن به صورت نمودار توزیع قطر الیاف در کنار تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوطه آمده است. لازم به ذکر است کلیه آزمایش ها حداقل ۳ بار تکرار شده و نتیجه به صورت میانگین با انحراف استاندارد گزارش شده است.

میانگین قطر الیاف در شرایط بهینه در آرایش الیاف تصادفی و هم راستا به ترتیب برابر ۴۸۶ و ۴۲۳ نانومتر به دست آمد.

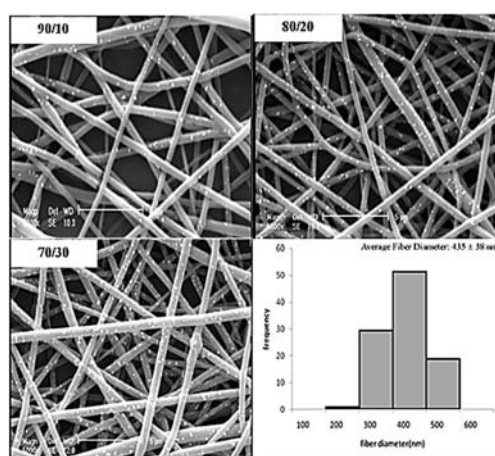
بررسی مورفولوژی و تعیین میانگین قطر الیاف

نانوبیوکامپوزیت PLGA/CS

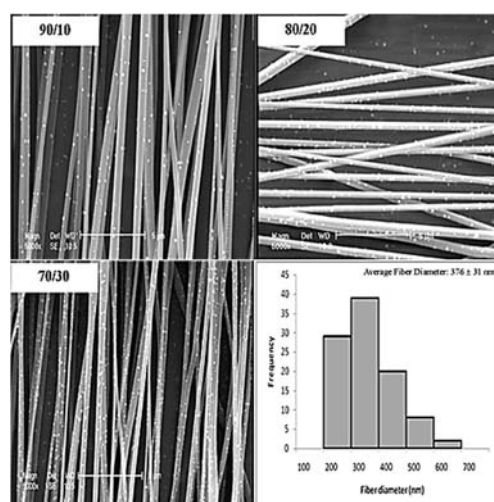
در روش الکتروریسی و الکترواسپری هم زمان با استفاده از دو سرنگ عمود برهم جهت تولید داربست نانوبیوکامپوزیتی PLGA/CS، به دلیل تأثیر جاذبه زمین بر روی قطره پلیمری تشکیل شده در نوک سوزن دستیابی به وب نانوبیوکامپوزیت یکنواخت بسیار دشوار است. شکل (۶) مورفولوژی نمونه ای از وب نانوبیوکامپوزیت PLGA/CS تهیه شده در شرایط مذکور را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود تجمع موضعی نانوذرات در یک نقطه ی خاص و غیر یکنواختی و کلوخه شدن این ذرات بر روی نانوالیاف PLGA، مورفولوژی غیر مطلوبی را برای کاربردهای مهندسی بافت فراهم کرده است.



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به کامپوزیت PLGA/CS در شرایط الکتروریسی و الکترواسپری عمود برهم در دو بزرگنمایی

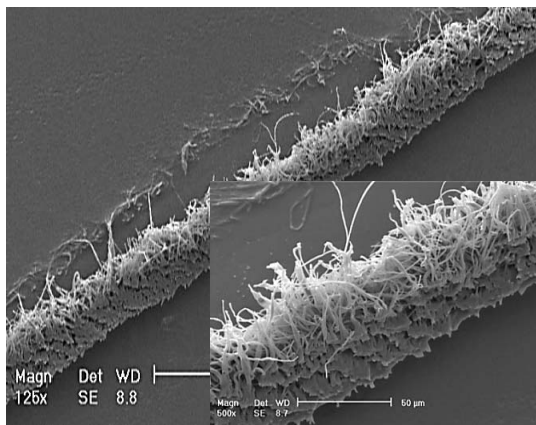


شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودار توزیع قطر الیاف مربوط به PLGA/CS در شرایط الکتروریسی و الکترواسپری بهینه در حالت آرایش الیاف تصادفی



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودار توزیع قطر الیاف مربوط به PLGA/CS در شرایط الکتروریسی و الکترواسپری بهینه در حالت آرایش الیاف موازی

حضور جزء کتین در ساختار داربست نقش مهمی در افزایش میزان چسبندگی سلول ها به داربست دارد. هنگ و کیم [10] نیز داربست هایی از جنس کیتوزان و پلی کاپرولاکتون را برای رشد و تکثیر سلول های بنیادی مزانشیمی طراحی کردند که نتایج این ارزیابی حاکی از رشد و چسبندگی بهتر این سلول ها بر روی داربست حاوی جزء کیتوزان در مقایسه با داربست از جنس پلی کاپرولاکتون خالص بود.



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به مقطع عرضی داربست در دو بزرگنمایی

مینگ و همکاران داربست هایی از جنس PLGA به تنهایی و PLGA همراه با ژلاتین تهیه کردند [11]. نتایج مربوط به میزان چسبندگی و تکثیر سلول های استئوبلاست بر روی آن ها نشان داد که حضور ژلاتین منجر به افزایش چشمگیری در میزان چسبندگی سلول ها به داربست می شود. همچنین پربکرن و همکاران، رشد و تکثیر و چسبندگی سلول های بنیادی مغز استخوان را بر روی داربست هایی از جنس پلی کاپرولاکتون به تنهایی و همراه با کلاژن بررسی کردند که نتایج ارزیابی گویای بهبود رفتار سلولی بر روی داربست حاوی کلاژن بود [12].

بر اساس مطالعات صورت گرفته می توان انتظار داشت که حضور کیتوزان در کنار PLGA در ساختار داربست های تهیه شده در این تحقیق، نقش بسیار کلیدی

با تهیه ی نانوبیوکامپوزیت PLGA/CS به روش الکترواسپری و الکترووریسی همزمان دو محلول در حالت هم راستا، مشاهده می شود که میانگین قطر الیاف در حالت آرایش تصادفی ۴۳۵ نانومتر است. این میانگین قطری در حالت آرایش هم راستا به ۳۷۶ نانومتر می رسد. از آن جا که در این روش، جمع آوری نانوالیاف و نانوذرات به طور همزمان بر روی درام در حال چرخش انجام می شود بنابراین به خوبی با هم مخلوط می شوند. این پراکندگی کاملاً یکنواخت نانوذرات کیتوزان بر روی نانوالیاف PLGA و مورفولوژی یکدست و یکپارچه وب به دست آمده در شکل های (۷) و (۸) به خوبی نشان داده شده است.

از طرفی همان طور که قبلاً اشاره شد، میانگین قطر الیاف به دست آمده در حالت آرایش هم راستا و موازی کمتر از این میانگین در حالت آرایش نامنظم و تصادفی است چراکه جمع آوری الیاف موازی بر روی درام در حال چرخش با سرعت بالا (۴۰۰۰ دور بر دقیقه) صورت می گیرد در حالی که برای الیاف تصادفی بر روی درام در حال چرخش با سرعت پایین (۵۰ دور بر دقیقه) صورت می گیرد.

تعیین ضخامت وب نانوالیاف

ضخامت مناسب برای وب نانوالیاف در کاربردهای مهندسی بافت در اکثر مقالات برابر ۷۰-۸۰ میکرومتر گزارش شده است. در این پژوهش همه داربست ها با همین ضخامت تهیه شد. شکل (۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مقطع عرضی تهیه شده با دستگاه مقطع گیر انجمادی را برای یکی از نمونه ها نشان می دهد. مطابق با آنالیز تصویر با نرم افزار Image J، ضخامت اندازه گیری شده در محدوده ۷۰ تا ۸۰ نانومتر قرار دارد. مین و همکاران داربست هایی از جنس PLGA به تنهایی و PLGA همراه با کیتین تهیه کردند [9]. نتایج مربوط به میزان چسبندگی و تکثیر سلول های کراتینوسیت و فیبروبلاست بر روی آن ها نشان داد که

در میزان چسبندگی، رشد و تکثیر و در نهایت تمایز سلول های بنیادی به رده های مختلف سلولی در کاربردهای مهندسی بافت ایفا کند.

نتیجه گیری

در این تحقیق از روش همزمانی الکترورسی محلول PLGA و الکترواسپری محلول کیتوزان در دو حالت سرنگ های عمودبرهم و هم راستا برای ساخت داربست نانوبیوکامپوزیتی PLGA/CS استفاده شد. باتوجه به تاثیرگذاری شدید پارامترهای محیطی و به ویژه جاذبه زمین بر روی کشش قطره سر سرنگ در روش عمود برهم، دستیابی به ساختار یکنواخت و مطلوب داربست

نانوبیوکامپوزیتی بسیار دشوار است. نتایج نشان می دهد ساختاری مناسب و مطلوب برای کاربردهای مهندسی بافت به روش الکترورسی و الکترواسپری با سرنگ های هم راستا بطور همزمان امکانپذیر است. در شرایط بهینه و با کنترل پارامترهای مؤثر بر فرآیندهای الکترواسپری و الکترورسی حصول داربست نانوبیوکامپوزیتی با ساختار و مورفولوژی بسیار مناسب برای کاربردهای مهندسی بافت قابل حصول است. این یافته ها ما را برآن داشت که این گونه داربست را به عنوان محصول مهندسی بافت جهت ترمیم بافتهای مختلف معرفی کنیم.

مراجع

1. Liao S., Chan C.K., Ramakrishna S., "Stem cells and biomimetic materials strategies for tissue engineering", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 28, No. 8, pp. 1189-1202, (2008).
2. Shen H., Shen Z.-L., Zhang P.-H., Chen N.-L., Wang Y.-C., Zhang Z.-F., Jin Y.-Q., "Ciliary neurotrophic factor-coated polylactic-polyglycolic acid chitosan", *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, Vol. 95A, No. 1, pp. 161-170, (2010).
3. Ding F., Wu J., Yang Y., Hu W., Zhu Q., Tang X., Liu J., Gu X., "Use of Tissue-Engineered Nerve Grafts Consisting of a Chitosan/Poly(lactic-co-glycolic acid)-Based Scaffold Included with Bone Marrow Mesenchymal Cells for Bridging 50-mm Dog Sciatic Nerve Gaps", *Tissue Engineering Part A*, Vol. 16, No. 12, pp. 3779-3790, (2010).
4. Kuo Y.-C., Yeh C.-F., Yang J.-T., "Differentiation of bone marrow stromal cells in poly(lactide-co-glycolide)/chitosan scaffolds", *Biomaterials*, Vol. 30, pp. 6604-6613, (2009).
5. Xiongjun S., Jianming R., Zhongchi Z., Zhicheng Z., Lesi X., "Evaluation of PLGA/Chitosan/HA Conduits for Nerve Tissue Reconstruction", *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Ed.*, Vol. 24, No. 4, pp. 566-570, (2009).
6. Liu C., Xia Z., Czernuszka J.T., "Design and Development of Three-Dimensional Scaffolds for Tissue Engineering", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 85, No. 7, pp. 1051-1064, (2007).
7. Ayres C., Jha B., Sell S., Bowlin G., Simpson D., "Nanotechnology in the design of soft tissue scaffolds: innovation in structure and function", *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, Vol. 2, pp. 20, (2010).
8. Ellis-Behnke R.G., Liang Y.X., Guo J., Tay D.K.C., Schneider G.E., Teather L.A., Wu W., So K.F., "Forever Young: How to control the Elongation, Differentiation, and Proliferation of Cells Using

- Nanotechnology”, *Cell Transplantation*, Vol. 18, pp. 1047, (2009).
9. Min B.M., You Y., Kim J.M., Lee S.J., Park W.H., “Formation of nanostructured poly(lactic-co-glycolic acid)/chitin matrix and its cellular response to normal human keratinocytes and fibroblasts”, *Carbohydr Polym*, Vol. 57, pp.285–292, (2004).
 10. Hong S., Kim G.H., “Fabrication of electrospun polycaprolactone biocomposites reinforced with chitosan for the proliferation of mesenchymal stem cells”, *Carbohydr Polym*, Vol. 38, pp. 940-946, (2011).
 11. Meng Z.X., Wang Y.S., Ma C., Zheng W., Li L., Zheng Y.F., “Electrospinning of PLGA/gelatin randomly-oriented and aligned nanofibers as potential scaffold in tissue engineering”, *Materials Science Engineering C*, Vol. 30, pp. 1204-1210, (2010).
 12. Prabhakaran M.P., Venugopal J.R., Ramakrishna S., “Mesenchymal stem cell differentiation to neuronal cells on electrospun nanofibrous substrates for nerve tissue engineering”, *Biomaterials*, Vol. 30, pp. 4996-5003, (2009).

بررسی تأثیر الیاف کربن بر خواص مکانیکی کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ *

زهرة بلک^(۱) مهدی عزیزیه^(۲) حسین کفاشان^(۳)

چکیده

در این تحقیق به تأثیر بررسی الیاف کربن بر سینترپذیری و چقرمگی شکست کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ تهیه شده به روش سینتر با جرقه پلازما پرداخته شده است. برای این منظور، چهار کامپوزیت با درصد الیاف کربن ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ به روش جرقه پلازما سینتر شدند. فرآیند سینتر با جرقه پلازما در دمای ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد، زمان ۶ دقیقه تحت فشار ۴۰ مگاپاسکال با نرخ گرم کردن تقریبی ۵۰ درجه بر دقیقه انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. سختی و چقرمگی شکست به ترتیب به روش‌های ماکرو و میکرو Vickers و SENB اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد که با افزایش درصد الیاف کربن، چگالی نسبی نمونه‌ها کاهش یافته و درصد تخلخل‌های باز افزایش می‌یابد. افزایش درصد الیاف کربن در مقادیر بررسی شده در این تحقیق، تأثیر چندانی بر سختی کامپوزیت حاصله ندارد. مشخص شد که افزودن الیاف کربن سبب بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ می‌شود.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ، الیاف کربن، سینتر با جرقه پلازما، چقرمگی شکست.

Effect of Chopped Carbon Fiber on Mechanical Properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ Composite

Z. Balak

M. Azizieh

H. Kafashan

Abstract

In this research, effect of carbon fiber (C_f) and its content on sinter-ability, hardness and fracture toughness of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites which were produced by spark plasma sintering, was studied. For this purpose, four composites with different C_f content (10, 20, 30 and 40 vol%) were sintered by spark plasmas at 1800 °C, 40 MPa pressure for 6 minutes by with a heating rate of ~50 °C/min. In order to evaluate the microstructure, scanning electron microscopy, EDS and x-ray diffraction was applied. The hardness and fracture toughness were measured by macro-Vickers and SENB method, respectively. In this research, C_f addition does not have any significant effect on hardness. The results showed by increasing C_f , relative density decreases and open porosity percent increases. Fracture toughness of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites was improved by increasing C_f content.

Key Words $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composite; C_f , spark plasma sintering (SPS); fracture toughness.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۵/۲۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۱/۱۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

Email: Zbalak1983@gmail.com

(۲) استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

(۳) استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

مقدمه

سرامیک‌های مبتنی بر بورایدها، نیتریدها و کاربیدهای فلزهای واسطه، نقطه ذوب‌های (بیش از ۲۵۰۰ درجه سانتیگراد) بسیار بالایی دارند و تحت عنوان سرامیک‌های فوق دما بالا شناخته می‌شوند. در میان خانواده سرامیک‌های فوق دما بالای فلزات واسطه، دی بورایدهایی چون ZrB_2 و HfB_2 دارای ترکیب منحصر بفردی از خواص مکانیکی و فیزیکی چون نقطه ذوب بالا (بیش از ۳۰۰۰ درجه سانتیگراد)، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، بی‌اثری شیمیایی در مقابل فلزات مذاب و مقاومت به شوک حرارتی بالا می‌باشند. بنابراین با وجود این‌که کاربیدها نوعاً بالاترین نقطه‌های ذوب (بیش از ۳۵۰۰ درجه سانتیگراد) را دارند، اما دی بورایدهای ZrB_2 و HfB_2 کاندیدهای جذاب‌تری برای کاربردهای سازه‌ای ترمومکانیکی دما بالا در دماهای بالاتر یا مساوی ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد هستند [1-3]. به دلیل چگالی پایین‌تر و هزینه کمتر عمده مطالعات روی دی بوراید زیرکونیم انجام گرفته است. ZrB_2 از پایدارترین بورایدها است. خنثی بودن آن از نظر شیمیایی سبب شده تا ZrB_2 ماده‌ای ایده‌آل برای بوت-های ذوب فلزات، لوله‌های ترموول برای تصفیه فولاد و قطعات الکتریکی دستگاه‌هایی همچون هیترها و آتش-زنه‌ها باشد. متأسفانه نظیر بسیاری از سرامیک‌های دیرگداز کووالانسی، به خاطر حضور پیوند کووالانسی قوی و پایین بودن ضریب نفوذ در خود، سینتر کردن ZrB_2 تا چگالی‌های بالا بسیار دشوار می‌باشد. در این میان، کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC دارای ترکیب منحصربفردی از خواص فیزیکی و مکانیکی هستند و طی سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. مشکل اصلی این کامپوزیت‌ها چقرمگی پایین و مستعد بودن آن‌ها به شکست ترد می‌باشد. تاکنون تلاش‌های بسیاری برای رفع این مشکل و بهبود چقرمگی آن‌ها انجام شده است. استفاده از ذرات، ویسکرها و فیبرهای تقویت کننده راه‌حل‌های معمول برای رفع این مشکل می‌باشند [4-6]. الیاف کربنی به دلیل کاهش وزن و پایداری دما بالا، مواد جذابی برای

این کاربردها می‌باشند. این الیاف در مقیاس بزرگ به ندرت مورد استفاده قرار گرفته‌اند که دلیل اصلی آن هزینه بالای ساخت کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف پیوسته کربن می‌باشد. این محدودیت می‌تواند با استفاده از الیاف کربن خردشده تا حدی مرتفع شود. این الیاف نه تنها نسبت به الیاف پیوسته ارزان‌ترند، بلکه فرآیند تولید آن نیز از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر می‌باشد. با استفاده از الیاف خرد شده می‌توان این کامپوزیت‌ها را با روش‌های معمولی چون پرس گرم، ریخته‌گری تزریقی یا اکستروژن تولید نمود. به علاوه با توجه به توزیع همگن و سه بعدی الیاف خرد شده کربن، کامپوزیت در همه جهات دارای خواص یکسانی می‌باشد.

ینگ و همکارانش طی تحقیقی به بررسی اثر الیاف کربن بر ریزساختار، چقرمگی و استحکام خمشی کامپوزیت‌های $ZrB_2-20\%SiC$ تهیه شده به روش پرس گرم پرداختند [7-9]. از میان روش‌های مختلف سینتر چون سینتر بدون فشار، پرس گرم و سینتر با جرقه پلاسما، فرآیند سینتر با جرقه پلاسما به دلیل کارایی بسیار خوب در زمینه سینتر سرامیک‌های دما بالا، در این تحقیق به عنوان روش سینتر انتخاب شده است. به طور کلی هدف از این تحقیق، بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت $ZrB_2-SiC-Cf$ تهیه شده به روش سینتر با جرقه پلاسما می‌باشد.

مواد و روش‌ها

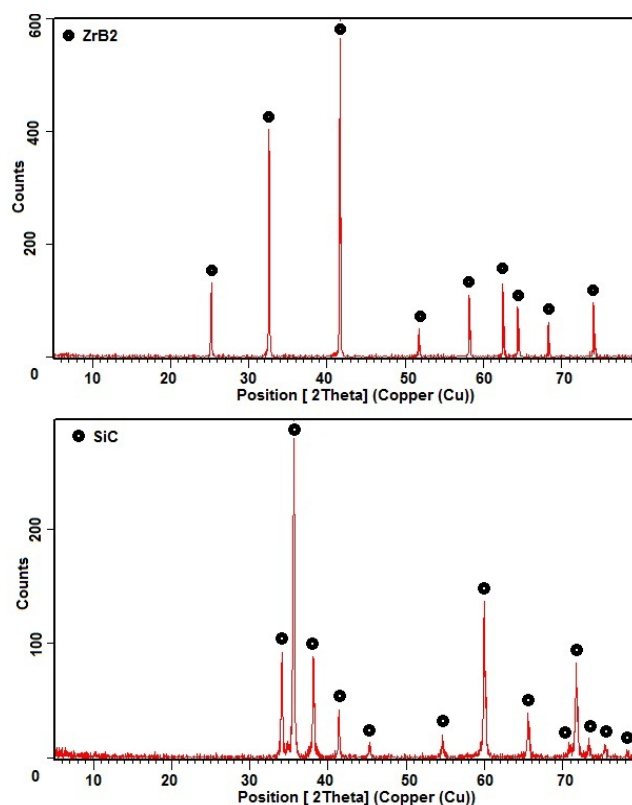
مشخصات پودرهای اولیه مورد استفاده در این تحقیق به همراه آنالیز پراش اشعه ایکس آنها در جدول (۱) و شکل (۱) به ترتیب ارائه شده است. در این پژوهش ابتدا پودرهای ZrB_2 ، SiC و الیاف کربن تهیه شدند. برای هر نمونه کامپوزیتی پودرها مطابق با مقادیر مشخص شده در جدول (۲) توزین و مخلوط شدند. به منظور کاهش اندازه ذرات و ایجاد اختلاط بهتر با افزودنی‌ها مخلوط پودرها پس از توزین، توسط آسیا سیاره‌ای با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳ ساعت آسیا شدند. پس از آسیا، پودرها خشک شده و مخلوط

آزمون چقرمگی به روش SENB انجام شد. بدین منظور نمونه ها در ابعاد $۳ \times ۴ \times ۲۲$ میلیمتر مکعب برش داده شدند. سپس شیاری به عمق $۱/۵$ میلیمتر با سیم وایرکات در وسط نمونه ایجاد شد. سختی نمونه ها به روش ماکرو ویکرز انجام شد. برای این منظور نمونه ها مانع شده و سطح آنها تا یک میکرون پولیش شد. در این روش از ۵ فرورونده سالم برای تعیین سختی استفاده شد. بررسی های ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی روی نمونه های مانع و پولیش شده انجام شد.

پودری حاصله درون قالب گرافیتی استوانه ای شکل که با ورقه گرافیتی پوشش داده شده، شارژ شده و سپس درون محفظه سیتتر با جرقه پلاسما قرار گرفتند. فرآیند سیتتر با جرقه پلاسما با استفاده از دستگاه SPS مدل SPS-20T-10 در دمای ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد، زمان ۶ دقیقه تحت فشار ۴۰ مگاپاسکال با نرخ گرم کردن تقریبی ۵۰ درجه بر دقیقه انجام شد. پس از فرآیند سیتتر با جرقه پلاسما، به منظور برداشتن لایه گرافیتی روی سطح نمونه ها، پولیش با سنگ الماسه انجام شد. جهت انجام آزمون های سختی، چقرمگی، بررسی های ریزساختاری، نمونه ها توسط وایرکات برش داده شد.

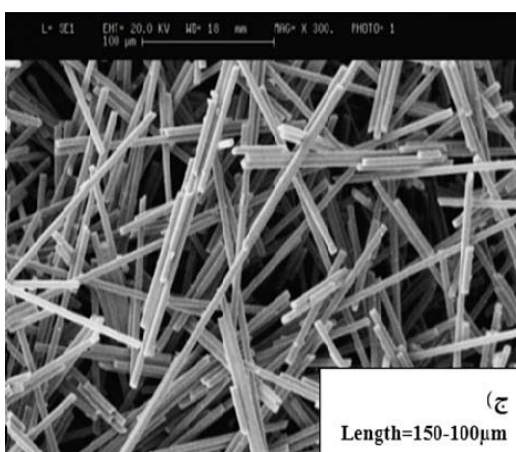
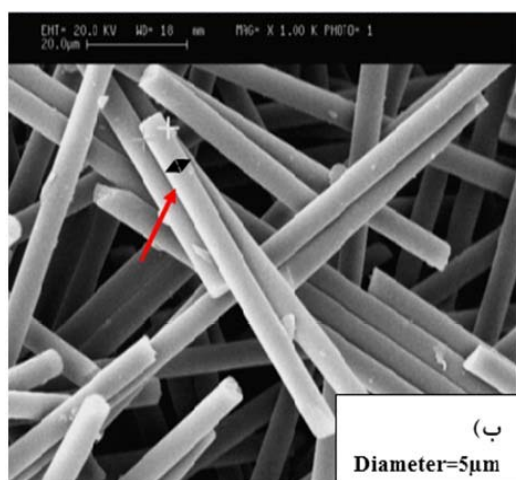
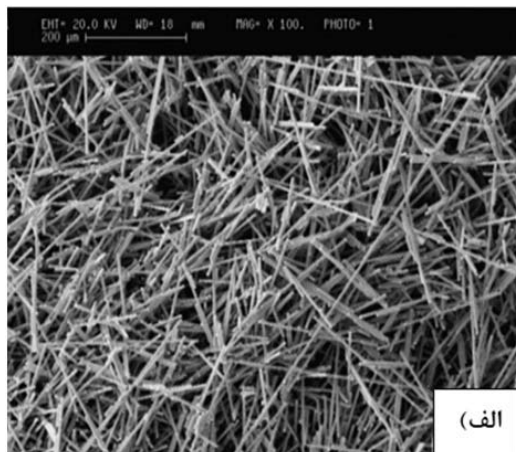
جدول ۱ مشخصات مواد اولیه

نوع پودر	متوسط اندازه دانه / قطر μm	شرکت سازنده
ZrB ₂	20	Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, China, 99.5% purity
SiC	25	Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, China, 98.7% purity
C _f , الیاف کربن	5	Torayca Co., Ltd., Tokyo, Japan



شکل ۱ آنالیز پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه

دقیقه) افزایش یافته و پس از رسیدن به دمای مورد نظر ثابت باقی می ماند.



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف کربن قبل از فرآیند سینتر با جرقه پلاسما

جدول ۲ علامت اختصاری و ترکیب شیمیایی کامپوزیت های

تهیه شده

علامت اختصاری	SiC, vol%	C _f , vol%	ZrB ₂ , vol%
ZS ۱۰C _f	۲۰	۱۰	۷۰
ZS ۲۰C _f	۲۰	۲۰	۶۰
ZS ۳۰C _f	۲۰	۳۰	۵۰
ZS ۴۰C _f	۲۰	۴۰	۴۰

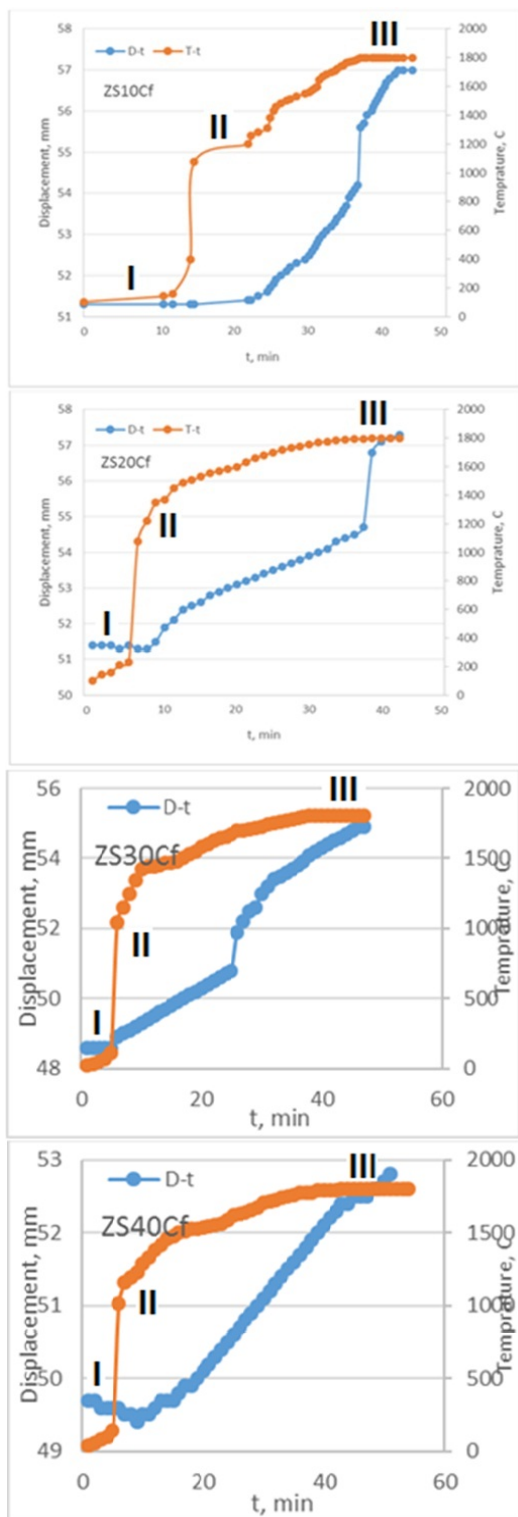
نتایج و بحث

بررسی های ریزساختاری

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف کربن را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، الیاف کربن دارای قطر ۵ (شکل ۲-الف) و طول حدود ۱۵۰-۱۰۰ میکرومتر (شکل ۲-الف-ج) می باشند که طی فرآیند سینتر، به حدود ۵۰ میکرومتر کاهش می یابد (شکل ۳).

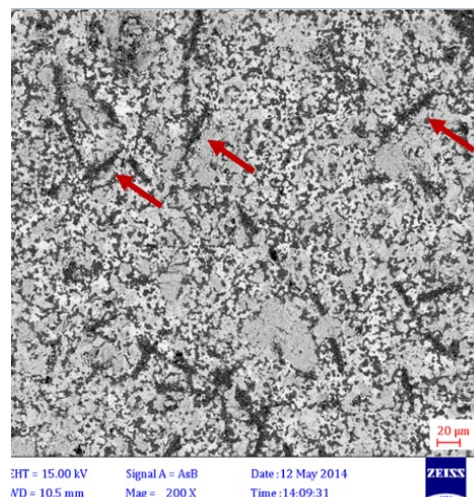
کاهش طول اولیه الیاف کربن عمدتاً به دو دلیل رخ می دهد، اول این که، اعمال فرآیند آسیاب سبب شکسته شدن الیاف می شوند. دوم این که، بعضی از الیاف در اثر انقباض حجمی بدنه خام طی فرآیند سینتر با جرقه پلاسما شکسته می شوند. ریزساختار کامپوزیت سینتر شده در شکل های (۳) و (۴) ارائه شده است. با توجه به شکل (۴) (تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز خطی)، دانه های سیاه رنگ، SiC (با فلش مشخص شده اند) و دانه های خاکستری رنگ ZrB₂ می باشند.

رفتار سینترپذیری و انقباض در سینتر با جرقه پلاسما به منظور بررسی رفتار سینترپذیری کامپوزیت ها در فرآیند سینتر با جرقه پلاسما و میزان انقباض آن ها، منحنی های جابه جایی-زمان-دما کامپوزیت ها در شکل (۵) ارائه شده است. همان گونه که در شکل (۵) مشاهده می شود، منحنی دما-زمان تمامی کامپوزیت ها شامل سه ناحیه متمایز می باشد. در ناحیه اول دما با نرخ آهسته ای افزایش می یابد (۱۰-۵ دقیقه اول). در ناحیه دوم (۱۰ دقیقه دوم) دما با نرخ بسیار بالایی (۱۶۰~ درجه بر

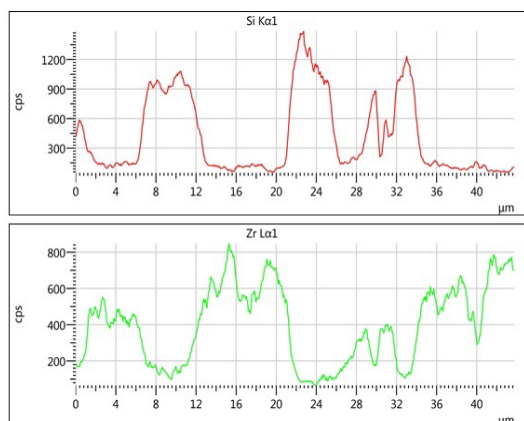
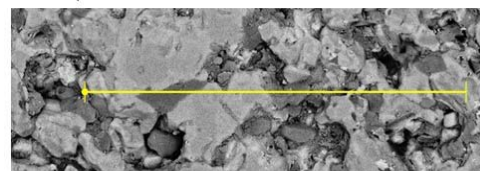
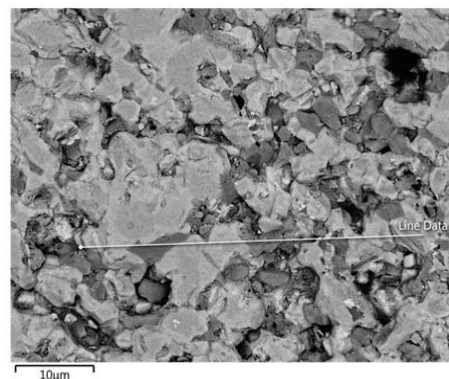


شکل ۵ منحنی‌های جابه‌جایی-زمان-دما کامپوزیت‌ها

به علاوه با توجه به منحنی‌های جابه‌جایی-زمان مشاهده می‌شود که در این منحنی‌ها، جابه‌جایی ابتدا



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت $10C_f$ ZS که الیاف کربن را نشان می‌دهد

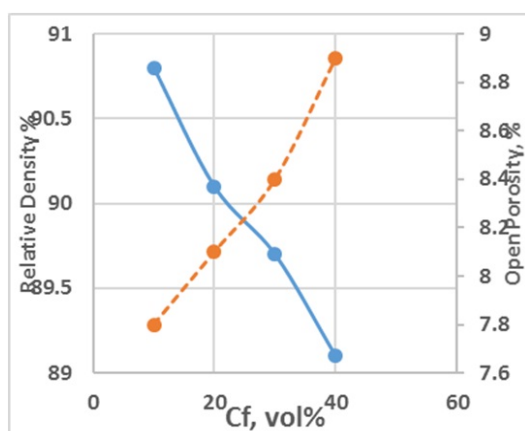


شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت $10C_f$ ZS که دانه‌های ZrB_2 و SiC را نشان می‌دهد

علاوه در جدول (۴) میزان تخلخل‌های باز محاسبه شده، ارائه شده است. مشاهده می‌شود که هر دو چگالی تئوری و بالک کامپوزیت حاصله، با افزایش میزان الیاف کربن، به دلیل چگالی پایین آن، کاهش می‌یابند. تأثیر الیاف کربن بر چگالی نسبی و درصد تخلخل‌های باز در شکل (۶) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که درصد تخلخل‌های باز با افزایش الیاف کربن، افزایش می‌یابد. اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین زمینه و فاز تقویت‌کننده، تنش کششی و فشاری در زمینه و فاز ثانویه ایجاد می‌کند. این تنش سبب جدایش فصل مشترک زمینه/تقویت‌کننده شده و در نتیجه منتهی به تشکیل تخلخل در فصل مشترک می‌شود. به عبارت با افزایش الیاف کربن در هر ترکیب، آگلومره الیاف افزایش یافته که متعاقباً مانع سینترپذیری کامل کامپوزیت می‌شود [11].

جدول ۴ نتایج میانگین چگالی تئوری، بالک، نسبی و درصد تخلخل‌های باز کامپوزیت‌ها

کامپوزیت	چگالی تئوری g/cm^3	چگالی بالک g/cm^3	چگالی نسبی (درصد)	تخلخل‌های باز (درصد)
ZS ۱۰C _f	۵/۰۱	۵/۵۱	۹۰/۸	۷/۸
ZS ۲۰C _f	۴/۵۸	۵/۰۸	۹۰/۱	۸/۱
ZS ۳۰C _f	۴/۱۵	۴/۶۲	۸۹/۷	۸/۴
ZS ۴۰C _f	۳/۷۲	۴/۱۷	۸۹/۱	۸/۹



شکل ۶ تأثیر الیاف کربن بر چگالی نسبی و درصد تخلخل‌های باز

روند کاهش و سپس روند افزایشی دارد. کاهش اولیه بیانگر انبساط صورت گرفته است که ناشی از گازهای ایجاد شده در اثر تبخیر ناخالصی‌ها و آلودگی‌های سطحی می‌باشد.

با توجه به شکل (۵) و جدول (۳) مشاهده می‌شود که رفتار انقباضی کامپوزیت‌ها به کسر حجمی الیاف کربن مرتبط می‌باشد. بسته میزان الیاف کربن، دمای شروع انقباض در محدوده بین ۱۵۰۰-۱۲۸۰ درجه سانتیگراد قرار دارد. دمای شروع انقباض برای کامپوزیت‌های $ZS40C_f$ ، $ZS30C_f$ ، $ZS20C_f$ ، $ZS10C_f$ به ترتیب حدود ۱۲۸۰، ۱۳۵۰، ۱۴۲۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. نتایج به دست آمده با نتایج سایر محققان [10] سازگاری دارد.

به علاوه مشخص است که افزایش الیاف کربن از ۱۰ تا ۴۰ درصد حجمی، سبب کاهش میزان جابه‌جایی (انقباض) می‌شود. افزایش دمای شروع انقباض و کاهش میزان جابه‌جایی (انقباض) با الیاف کربن نشان می‌دهد که حضور الیاف، از وقوع مکانیزم‌های چگالش پودر ZrB_2SiC ، مثل نفوذ مرز دانه‌ای و مهاجرت مرز دانه‌ای، ممانعت به عمل می‌آورد [10].

جدول ۳ نتایج درصد انقباض و دمای شروع انقباض کامپوزیت‌ها

کامپوزیت	میزان جابه‌جایی (میلی‌متر)	دمای شروع انقباض (درجه سانتیگراد)
ZS ۱۰C _f	۵/۸	≈۱۲۸۰
ZS ۲۰C _f	۵/۷	≈۱۳۵۰
ZS ۳۰C _f	۵/۱	≈۱۴۲۰
ZS ۴۰C _f	۳/۳	≈۱۵۰۰

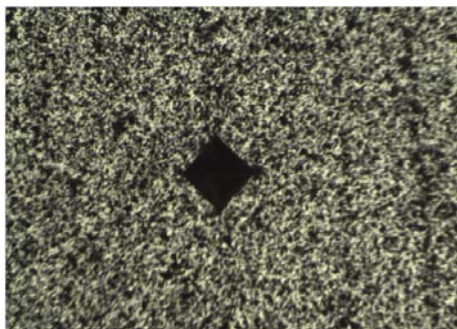
چگالی

به منظور ارزیابی سینترپذیری کامپوزیت‌ها، چگالی تئوری کامپوزیت‌ها به روش قانون مخلوط کامپوزیت‌ها و چگالی بالک نیز به روش ارشمیدس محاسبه شده و چگالی نسبی از تقسیم چگالی تئوری به بالک به دست آمد. نتایج چگالی‌ها در جدول (۴) ارائه شده است. به

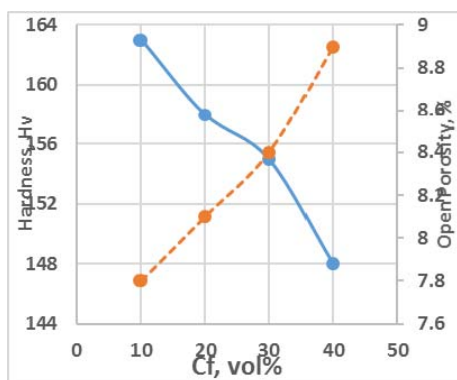
استفاده در این تحقیق میکرو بوده در حالی که در تحقیق نصیری نانو می‌باشد که همگی توانایی بالای فرآیند سیتتر با جرقه پلاسما را در سیتتر سرامیک‌های دما بالا نشان می‌دهد.

سختی

شکل (۷-الف) تصویر میکروسکوپ نوری ایندنت ایجاد شده به روش ماکرو ویکرز را نشان می‌دهد. برای اندازه گیری سختی، میانگین ۵ ایندنت سالم گزارش شد. منحنی سختی برحسب میزان الیاف کربن در شکل (۷-ب) ارائه شده است. با توجه به شکل (۷-ب)، با افزایش الیاف کربن از ۱۰ تا ۵۰ درصد حجمی، سختی به میزان اندکی (در محدوده ۱۴۸ Hv تا ۱۶۳ Hv) تغییر می‌کند که این امر به دلیل ذاتی بودن سختی می‌باشد.



(الف)



(ب)

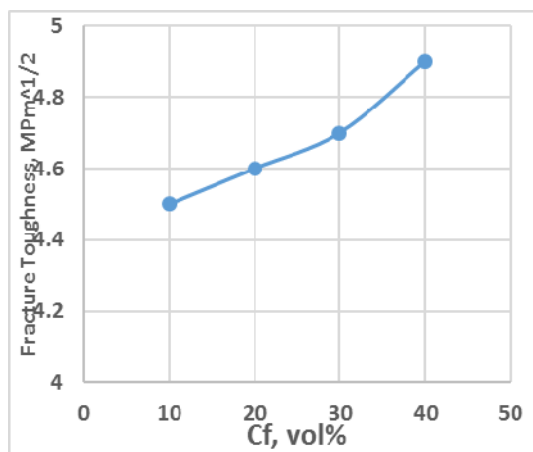
شکل ۷ الف) تصویر میکروسکوپ نوری فرورونده ایجاد شده به روش ماکروویکرز، ب) تأثیر الیاف کربن بر سختی و درصد تخلخل‌های باز

گوو و همکارانش [10] تأثیر C_f را بر کامپوزیت‌های HfB_2 با ۲۰ vol% SiC با ۲۰-۵۰ vol% C_f تهیه شده به روش پرس گرم در دما ۲۱۰۰ درجه سانتیگراد، فشار ۲۰ مگاپاسکال و ۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها نتیجه‌گیری کردند که رفتار انقباض کامپوزیت‌ها به کسر حجمی الیاف وابسته است. دمای شروع چگالش برای کامپوزیت‌هایی با ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد حجمی C_f ، ۱۴۹۰، ۱۵۱۰، ۱۵۵۰ و ۱۸۲۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. مشخص است که با افزایش درصد حجمی C_f ، دمای شروع چگالش افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که حضور الیاف، از وقوع مکانیزم‌های چگالش پودر HfB_2-SiC ، مثل نفوذ مرز دانه‌ای و مهاجرت مرز دانه ای، ممانعت به عمل می‌آورد.

چگالی نسبی نیز با افزایش میزان الیاف کربن، کاهش می‌یابد. آگلومره الیاف کربن طی فرآیند آسیاب پر انرژی که سبب درشت شدن دانه‌های ZrB_2 طی فرآیند سیتتر می‌شود. زمانی که الیاف کربن آگلومره می‌شوند و در مرزدانه‌ها دچار جدایش می‌شوند، نفوذ در مرزدانه محدود شده یا به نفوذ در دانه‌های ZrB_2 کمک می‌شود. در نتیجه، در مقادیر بالای الیاف کربن، رشد دانه ZrB_2 رخ می‌دهد. به عبارت دیگر، از چگالش در حضور ناخالصی‌های اکسیدی ممانعت به عمل می‌آورد [11].

چگالی نسبی به دست آمده در این تحقیق (۹۰/۱٪) در مقایسه با مقادیر گزارش شده توسط نصیری و همکارانش [11] روی کامپوزیت C_f ۷wt%-۲۰wt% $ZrB_2-۱۵SiC$ (به طور تقریبی معادل C_f ۲۰wt%-۲۰wt% $ZrB_2-۲۰SiC$ تهیه شده به روش سیتتر بدون فشار در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد (۸۹٪) بالاتر می‌باشد که قابلیت فرآیند سیتتر با جرقه پلاسما را نشان می‌دهد. به علاوه قابل ذکر است که نتایج این تحقیق در دما و زمان بسیار کمتر (۱۸۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد و زمان ۶ دقیقه نسبت به ۶۰ دقیقه) در مقایسه با تحقیق انجام شده توسط نصیری [11] حاصل شده است. همچنین قابل ذکر است که پودر SiC مورد

باید یکی از مکانیزم‌های چقرمه شدن باشد، چراکه پیچ خوردن ترک در امتداد فصل مشترک الیاف/زمینه نسبت به مسیر مستقیم انرژی بیش‌تری را مصرف می‌کند. در نتیجه، واکنش‌های ترک با الیاف خرد شده طی شکست، انرژی سطح شکست را افزایش داده و سبب بهبود چقرمگی می‌شود. به علاوه، در تحقیق انجام شده توسط نصیری و همکارانش [11] مسیرهای انتشار ترک در گوشه‌های آزمون میکروسختی (در شکل ۱۰) [11]، پل زنی ترک در پشت نوک ترک مشاهده می‌شود. اثرات این واکنش‌ها مصرف انرژی ترک طی شکست و بهبود چقرمگی می‌باشد.

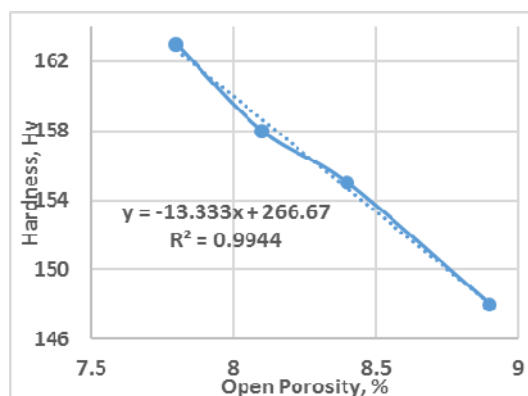


شکل ۹ تأثیر الیاف کربن بر چقرمگی شکست



شکل ۱۰ انحراف ترک وقتی به الیاف کربن می‌رسد [11]

کاهش اندک سختی با الیاف کربن را می‌توان با افزایش درصد تخلخل‌های باز با الیاف کربن نسبت داد. از آنجایی که تخلخل‌ها در مقابل نیروی اعمالی مقاومتی از خود نشان نمی‌دهند، از این‌رو با افزایش آنها، نیروی اعمالی و به تبع آن سختی کاهش می‌یابد. در شکل (۸) سختی برحسب درصد تخلخل‌های باز به طور آماری رسم شده است. واضح است که سختی به طور معکوس با افزایش درصد تخلخل‌های باز، کاهش می‌یابد. به علاوه، مقدار بالای R^2 ، ۰/۹، بیانگر وابستگی بالای سختی به درصد تخلخل‌های باز می‌باشد.



شکل ۸ سختی برحسب درصد تخلخل‌های باز چقرمگی شکست

شکل (۹) چقرمگی شکست را برحسب میزان الیاف کربن نشان می‌دهد. افزایش الیاف کربن سبب بهبود چقرمگی شکست می‌شود. نتایج به دست آمده با نتایج سایر محققین [7-9] و [11] سازگاری دارد. در واقع مکانیزم‌های اصلی چقرمه شدن با الیاف کربن بدین صورت می‌باشند: وقتی کرنش شکست زمینه کمتر از الیاف باشد، با افزایش نیرو، رشد ترک به سمت زمینه می‌باشد. این ترک تا جای در زمینه رشد می‌کند که به الیاف برسد. وقتی ترک به الیاف می‌رسد، متوقف شده و انرژی آن کاهش می‌یابد و در نتیجه سبب افزایش چقرمگی می‌شود.

به علاوه، براساس مطالعات [7-9] و [11] ترک مسیر زیگزاکی را طی می‌کند. از این‌رو، انحراف ترک

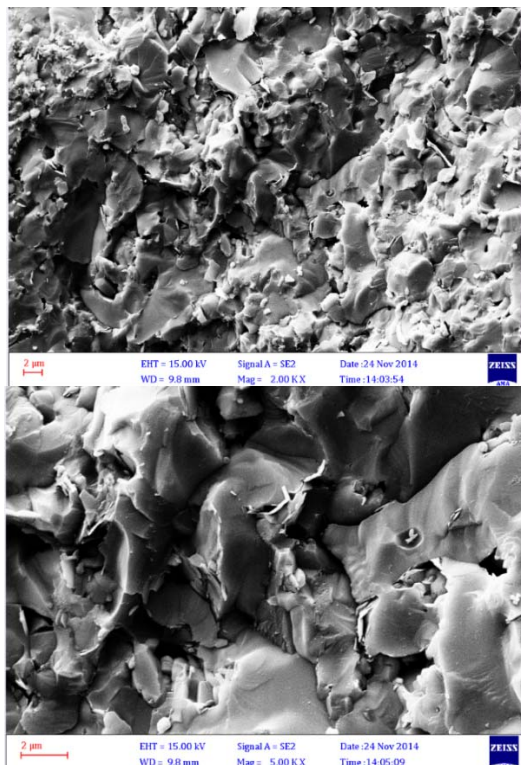
کامپوزیت می باشد. به علاوه پستی و بلندی های مشاهده در ریزساختار بیانگر این است که مکانیزم غالب شکست بین دانه ای بوده که سبب بهبود چقرمگی می شود.

نتیجه گیری

۱. با افزایش درصد کربن، چگالی نسبی کاهش یافته و درصد تخلخل های باز افزایش می یابد.
۲. افزایش درصد الیاف کربن سبب بهبود چقرمگی سرامیک های پایه ZrB_2 می باشد. حضور الیاف سبب شده تا ترک مسیر زیگزاکی را طی می کند. از این رو، انحراف ترک باید یکی از مکانیزم های چقرمه شدن باشد.
۳. افزایش درصد الیاف کربن در مقادیر بررسی شده در این تحقیق، تأثیر چندانی بر سختی کامپوزیت حاصله ندارد.
۴. ساخت کامپوزیت $ZrB_2-SiC-C_f$ با روش سیتتر با جرقه پلاسما نسبت به روش سیتتر بدون (PS) در دما و زمان سیتتر کمتری انجام می گیرد.

سپاسگزاری

این تحقیق مستخرج از طرح تحقیقاتی با عنوان "تأثیر الیاف کربن خرد شده بر خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB_2-SiC تهیه شده به روش SPS" است که تحت حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز انجام شده است.



شکل ۱۱ سطوح شکست کامپوزیت $ZS 10C_f$ در دو بزرگنمایی (الف) ۲ KX، (ب) ۵ KX

به علاوه نصیری [11] مشاهده نمود که ترک الیاف را نمی شکند ولی سبب شکست زمینه می شود. در واقع، پل زنی ترک با الیاف مکانیزم دیگر افزایش چقرمگی است. اگر تنش در این ناحیه بالاتر از استحکام شکست زمینه باشد (و کمتر از استحکام شکست الیاف)، زمینه دچار شکست شده ولی الیاف از طریق پل زنی ترک، از گسیختگی زمینه ممانعت به عمل می آورد.

شکل (۱۱) سطوح شکست کامپوزیت $ZS10C_f$ را در دو بزرگنمایی نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود. سطح زیر شکست نشان می دهد که انحراف ترک یکی از مکانیزم های چقرمه شدن در این

مراجع

1. Chamberlain, A.L., Fahrenheit W.G., Hilmas G.E., "Pressureless of zirconium diboride", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, pp. 450-456, (2006).
2. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G., "Combination of SHS and SPS Techniques for fabrication of fully dense $ZrB_2-ZrC-SiC$ composites", *Material Letters*, pp. 432-435, (2008).

3. George M.R., "Studies of ultra- high temperature ceramic composite components: synthesis and characterization of HfO_xC_y and Si oxidation in atomic oxygen containing environments", Ph.D. Thesis, Vander Bilt University, pp. 40-43, (2008).
4. Guo S.Q., "Densification of ZrB_2 -based composites and their mechanical and physical properties: A review", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 29, pp. 995–1011, (2009).
5. Guo W.M., Yang Z.G., Vleugels J., Zhang G.J., "Effect of pressure loading cycle on spark plasma sintered $ZrB_2-SiC-Yb_2O_3$ ceramics", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 5293–5297, (2012).
6. Guo W.M., Vleugels J., Zhang G.J., Wang P.L., Van der Biest O., "Effect of heating rate on densification, microstructure and strength of spark plasma sintered ZrB_2 -based ceramics", *Scripta Materialia*, Vol. 62, pp. 802–805, (2010).
7. Yang F., Zhang X., Han J., Du S., "Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB_2-SiC ceramic matrix composites", *Material Letters*, Vol. 62, pp. 2925–2927, (2008).
8. Yang F., Zhang X., Han J., Du S., "Processing and mechanical properties of short carbon fibers toughened zirconium diboride-based ceramics", *Materials and Design*, Vol. 29, pp. 1817–1820, (2008).
9. Yang F., Zhang X., Han J., Du S., "Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB_2-SiC ultra-high temperature ceramic composites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 472, pp. 395–399, (2009).
10. Guo S., Naito K., Kagaw Y., "Mechanical and physical behaviors of short pitch-based carbon fiber-reinforced HfB_2-SiC matrix composites", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 1567–1574, (2013).
11. Nasiri Z., Mashadi M., Abdollahi A., "Effect of short carbon fiber addition on Pressureless densification and mechanical properties of $ZrB_2-SiC-Csf$ nanocomposite", Vol. 51, pp. 216-223, (2016).

رفتار میکروتربیولوژی پوشش‌های الکتروفوریتیک نانوکامپوزیتی HA-TiO₂*حمیدرضا فرنوش^(۱)

چکیده

در این پژوهش، از لایه‌نشانی الکتروفوریتیک برای ایجاد پوشش‌های نانوکامپوزیتی HA-TiO₂ با ترکیب ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی تیتانیا بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. آزمون ریزخراش در حالت نیروی پیشرونده برای بررسی چسبندگی، تریبولوژی و اندازه‌گیری چقرمگی شکست پوشش‌ها انجام شد. مقادیر فشار تماسی بحرانی در آزمون ریزخراش برای آغاز ایجاد ترک و جدا شدن لایه رسوبی از سطح با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش افزایش یافت. بر اساس تئوری مکانیک شکست الاستیک خطی بیشترین مقدار چقرمگی شکست در نمونه کامپوزیتی با ۲۰ درصد وزنی تیتانیا حاصل شد. شیارهای حاصل از آزمون ریزخراش، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شدند.

واژه‌های کلیدی ریزخراش، لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، هیدروکسی آپاتیت، تیتانیا

Micro-tribological Behavior of Electrophoretically Deposited HA-TiO₂ Nanocomposite Coatings

H.R. Farnoush

Abstract

In the present study, the HA-TiO₂ nanostructured composite coatings with 0, 10 and 20 wt.% TiO₂ were fabricated by electrophoretic deposition on Ti-6Al-4V substrate. Micro-scratch tests in progressive load mode, were examined for evaluation of adhesion strength, tribology and fracture toughness of coatings. The critical contact pressures in micro-scratch test for crack initiation and delamination were increased by the addition of TiO₂ content in the coating. Moreover, according to the linear elastic fracture mechanics, the maximum fracture toughness of coatings was obtained for HA-20 wt.% TiO₂ sample. The scratch grooves were studied by scanning electron microscope.

Keywords Micro-scratch; Electrophoretic Deposition; Hydroxyapatite; Titania.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱۰/۲۴ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۱۱/۱۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان.

مقدمه

هیدروکسی آپاتیت ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$, HA) به دلیل داشتن خواص زیست‌سازگاری و هدایت‌کنندگی استخوانی عالی به طور وسیعی به عنوان ماده کاشتنی در زمینه بیوپزشکی استفاده می‌شود [1]. باتوجه به اینکه هیدروکسی آپاتیت ترد است، محققین تمایل زیادی به ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت بر سطح فلزی زیرلایه نشان دادند تا از هردو ویژگی خواص مکانیکی فلز زیرلایه و عملکرد زیست‌فعالی سرامیک هیدروکسی آپاتیت استفاده کنند [2-4]. از روش‌های پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت بر ایمپلنت فلزی می‌توان به افشاندن پلاسمایی [5-8]، سل-ژل [9-11]، الکتروفوریتیک [12-15]، لایه نشانی الکتروشیمیایی [16-20]، بیومیمتیک [21-26] و اکسیداسیون میکروکوس [27] اشاره کرد. در میان این روش‌ها افشاندن پلاسمایی به صورت عملی توسعه زیادی یافته است، با این حال این فرآیند به تجهیزات پیچیده و گران نیاز دارد و از آنجایی که فرآیند پوشش‌دهی آن بر اساس خط دید صورت می‌گیرد، ایجاد پوشش یکنواخت بر ایمپلنت‌های با هندسه پیچیده مشکل است [28-31].

لایه نشانی الکتروفوریتیک یک روش شکل‌دهی کلوئیدی است که در آن ذرات کلوئیدی باردار داخل یک سوسپانسیون پایدار به وسیله میدان الکتریکی بر سطح الکتروود با بار مخالف (زیرلایه) رسوب می‌کنند [32]. این روش به دلیل کم هزینه بودن، داشتن تجهیزات ساده و توانایی لایه نشانی بر زیرلایه با هندسه پیچیده، اخیراً برای تولید مواد و پوشش‌های سرامیک پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است [32]. همانند سایر روش‌های پوشش‌دهی دمای محیط، به دلیل عدم استحکام کافی ذرات رسوب کرده، عملیات حرارتی در دمای بالا بعد از لایه نشانی انجام می‌گردد [32]. پژوهش‌های قبلی در زمینه لایه نشانی الکتروفوریتیک هیدروکسی آپاتیت بر زیرلایه تیتانیومی نشان داده است که به دلیل مزایای زیاد لایه نشانی الکتروفوریتیک، روش جذابی برای تولید ایمپلنت‌های بیوپزشکی به حساب می‌آید [32]. با این وجود، اکثر گزارش‌ها حاکی از آن

است که پوشش هیدروکسی آپاتیت بر زیرلایه تیتانیومی فاقد استحکام چسبندگی کافی جهت استفاده در مصارف پزشکی است. مشکل اصلی به هنگام تف‌جوشی هیدروکسی آپاتیت به وجود می‌آید. دمای بالای تف‌جوشی (بالتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) موجب فرسایش فلز زیرلایه و همچنین تجزیه هیدروکسی آپاتیت می‌شود و از طرفی در اثر تف‌جوشی هیدروکسی آپاتیت در دمای کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به سختی چگالش کامل صورت می‌گیرد. از نقطه نظر دیگر، ضریب انبساط حرارتی زیرلایه تیتانیومی کمتر از پوشش هیدروکسی آپاتیت است ($\alpha_{\text{HA}} = 14-16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Ti}} = 8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [33]. این اختلاف در ضریب انبساط حرارتی منجر به ایجاد ترک در پوشش به هنگام تف‌جوشی و سرد شدن از دمای بالا می‌شود. برای حل این مشکل می‌توان از ساختار کامپوزیتی پوشش هیدروکسی آپاتیت و اکسید تیتانیم استفاده کرد. با این کار فصل مشترک تیز بین هیدروکسی آپاتیت و تیتانیوم از بین رفته و تنش‌های حرارتی به صورت جهشی بین دو ماده تغییر نمی‌کند و از ایجاد ترک جلوگیری می‌کند ($\alpha_{\text{TiO}_2} = 10/2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). در عمل مشاهده شده است که در روش افشاندن پلاسمایی با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در لایه‌های میانی می‌توان استحکام چسبندگی زیرلایه Ti-6Al-4V پوشش یافته از هیدروکسی آپاتیت را افزایش داد [34]. همچنین پیوند پوشش کامپوزیتی TiO₂/HA خواص جالب توجهی دارد که اکسید تیتانیم رشد ترک‌ها را متوقف می‌کند و عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی هیدروکسی آپاتیت با زیرلایه تیتانیومی را به طور محسوسی از بین ببرد [34]. استفاده از نانوذرات مواد پوشش به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، می‌تواند دمای چگالش پوشش را چند صد درجه کاهش دهد و تف‌جوشی‌پذیری را بهبود بخشد [35,36]. همچنین نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و اکسید تیتانیم زیست‌فعالی بهتری نسبت به ذرات درشت دارند [35,36]. سرامیک‌های نانوفاز از گروه مواد کاشتنی ارتوپدی/دندانی محسوب می‌شوند که خواص

استخوان سازی مطلوبی دارند [35,36].

در این پژوهش از نانوذرات HA/TiO_2 برای ایجاد پوشش الکتروفوریتیک کامپوزیتی نانوساختار بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. چسبندگی نمونه های پوشش داده شده به وسیله تئوری هرتز و محاسبه فشار تماسی بحرانی بر اساس تشعشع آکوستیک حاصل از آزمون ریزخراش با هم مقایسه شد. برای اولین بار با استفاده از روش مکانیک شکست الاستیک خطی، سرعت رهایی انرژی در فرآیند ریزخراش محاسبه شد و به وسیله آن چقرمگی شکست برای نمونه های پوشش داده شده به روش لایه نشانی الکتروفوریتیک تعیین شد.

روش های آزمایشی

در این پژوهش از ورق ۳ میلیمتری از آلیاژ (Grade 5) Ti-6Al-4V، نمونه هایی به ابعاد $100 \times 20 \times 3$ میلیمتر مکعب به عنوان زیرلایه تهیه شد. همچنین از پودرهای هیدروکسی آپاتیت (Merck 2196, Germany) با اندازه ذرات کمتر از ۲۵۰ نانومتر و اکسید تیتانیم (Degussa P25, Germany) با اندازه متوسط ذرات ۲۱ نانومتر و سطح ویژه $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (شامل ۷۰٪ آناز و ۳۰٪ روتایل) برای تهیه کامپوزیت پوشش استفاده شد. اتانول با خلوص بالا (Merck, Germany, ۹۹/۹٪) به عنوان مایع سوسپانسیون و ید (I_2 , Merck, Germany) به عنوان پراکنده ساز برای تهیه سوسپانسیون استفاده شد. برای ایجاد پوشش های کامپوزیتی از پودرهای هیدروکسی آپاتیت و اکسید تیتانیم، سوسپانسیون هایی با غلظت های ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی از اکسید تیتانیم تهیه شد. ابتدا پراکنده ساز ید با غلظت ۱ گرم بر لیتر به حلال اتانول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. ید با ایجاد بار مثبت بر روی سطح ذرات در سوسپانسیون، علاوه بر افزایش پایداری سوسپانسیون، امکان انجام فرآیند الکتروفوریتیک را فراهم می آورد. سپس ۱ گرم از پودرهای هیدروکسی

آپاتیت (H)، $\text{HA-10 wt.\% TiO}_2$ (H10T) و $\text{HA-20 wt.\% TiO}_2$ (H20T) به ۵۰ میلی لیتر از اتانول اضافه شد. سوسپانسیون ها به مدت یک ساعت در دستگاه التراسونیک در معرض امواج التراسونیک با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز قرار می گیرند و سپس به طور مستقیم برای فرآیند لایه نشانی استفاده می شوند. قبل از لایه نشانی، چربی گیری زیرلایه های تیتانیومی با استفاده از استون در دستگاه التراسونیک به مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. در ادامه اسیدشویی در محلول حاوی ۱۰٪ اسیدنیتریک و ۳٪ اسید هیدروفلوئوریک در دمای محیط و به مدت ۲ دقیقه، انجام شد. در انتها نمونه ها در آب مقطر شستشو شدند. الکتروود کاری از آلیاژ Ti-6Al-4V و الکتروود کمکی از جنس فولاد زنگ نزن به صورت موازی با هم درون یک محفظه استوانه ای پلکسی گلاس به فاصله ۱ سانتی متر قرار گرفت. سطح اثر کاتد به اندازه ۱ سانتیمتر مکعب محدود شد. از منبع ولتاژ جریان مستقیم الکتروفورز (Consort EV 215) با قدرت تفکیک جریان در حد میلی آمپر برای اعمال ولتاژ استفاده شد. لایه نشانی الکتروفوریتیک در ولتاژ ۲۰ ولت به مدت ۱۲۰ ثانیه برای سوسپانسیون های کامپوزیتی HA/TiO_2 با غلظت ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد اکسید تیتانیم انجام شد. بعد از انجام فرآیند الکتروفوریتیک، نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. سپس به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد داخل کوره تحت اتمسفر آرگون با سرعت گرم شدن ۱۰ درجه بر دقیقه عملیات حرارتی شده و با همان سرعت در داخل کوره خنک شدند. آزمون ریزخراش برای بررسی چسبندگی، رفتار سایشی و اندازه گیری چقرمگی شکست پوشش ها به وسیله دستگاه CSM Instruments Micro Scratch Tester انجام شد. از حالت نیروی پیشرونده برای آزمون ریزخراش با فرورونده مخروطی شکل راکول (Rockwell T-256) با شعاع رأس ۲۰۰ میکرومتر استفاده شد. در آزمون ریزخراش، نیروی پیشرونده از

نیروی ۰/۰۵ تا ماکزیمم ۱۰ نیوتن با سرعت ۱ میلی‌متر بر دقیقه و طول روبش ۲ میلی‌متر تغییر کرد. ریزساختار پوشش‌ها و شیارهای حاصل از آزمون ریزخراش، به وسیله میکروسکوب الکترونی روبشی (VEGA TESCAN) مجهز به طیف‌سنجی تفرقی انرژی مطالعه شد.

برای شناسایی ساختار فازی لایه پوشش، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips PW 1480) با مشخصات؛ طول موج (CuK α ($\lambda=1/540\text{\AA}$))، ولتاژ ۳۵ کیلوولت، جریان ۲۸/۵ میلی‌آمپر، سرعت ۲°/min، اندازه گام ۰/۰۲° و زاویه پراش (2θ) بین ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار پوشش، از روش طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR, Nicolet Nexus 670) در محدوده $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ و با سرعت روبش 16 cm^{-1} استفاده شد.

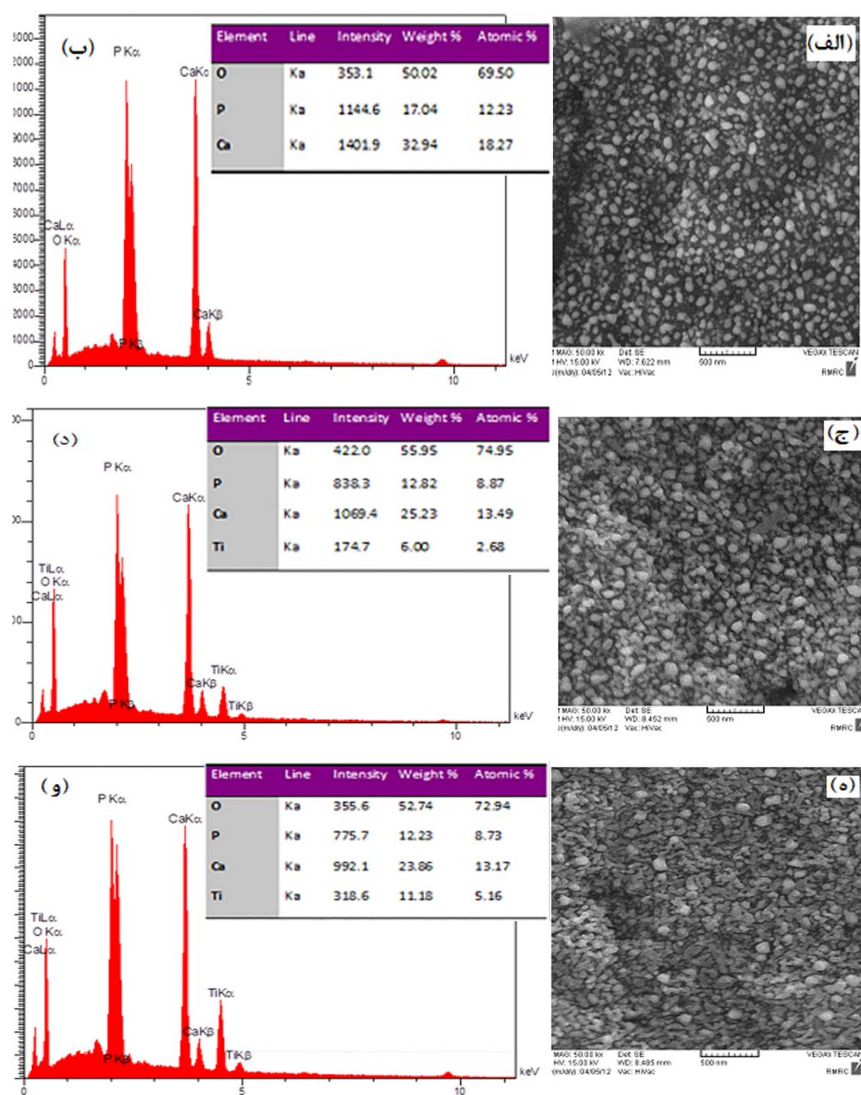
نتایج و بحث

مشخصه‌یابی

شکل (۱-الف)، (ج) و (ه) مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌های H، H10T و H20T را نشان می‌دهد. ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت، در مقایسه با پوشش‌های کامپوزیتی، ساختاری غیریکنواخت تر دارد. در حالی که با افزایش میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش کامپوزیتی، ساختاری نسبتاً یکنواخت با میزان کمتری از ذرات آگلومره به وجود می‌آید. ولتاژ اعمال شده (۲۰ ولت) بر ذرات اکسید تیتانیم باعث کمتر شدن نیروی اعمالی به ذرات و آگلومره‌های درشت هیدروکسی آپاتیت شده و در نتیجه سرعت حرکت آگلومره‌ها کاهش می‌یابد. لذا در مدت زمان پوشش دهی، آگلومره‌ها به میزان کمتری در ساختار پوشش قرار می‌گیرند. اگر نقاط سیاهرنگ موجود در ساختارها به عنوان تخلخل در نظر گرفته شوند، می‌توان مشاهده نمود که با افزایش میزان اکسید تیتانیم پوشش، از

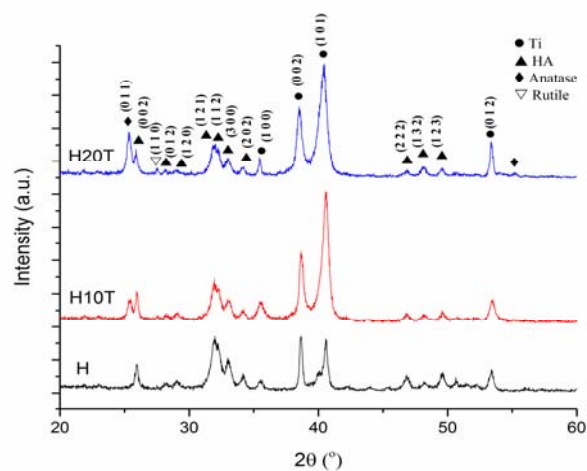
تخلخل ساختارها کاسته می‌شود. دلیل این مطلب می‌تواند ناشی از حضور ذرات اکسید تیتانیم در پوشش و قرارگیری در فضاهای خالی بین ذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. آنالیز طیف‌سنج تفکیک انرژی در سطح پوشش‌های H، H10T و H20T در شکل (۱-ب)، (د و و) آورده شده است. به منظور بررسی میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش از آنالیز تفکیک انرژی استفاده شد. بر این اساس درصد وزنی برای نمونه‌های H10T و H20T به ترتیب ۹/۰۱٪ و ۱۸/۶۸٪ به دست آمد، که تطابق خوبی با میزان اکسید تیتانیم موجود در سوسپانسیون مورد استفاده برای تولید آن پوشش از خود نشان می‌دهد.

شکل (۲) طیف‌های پراش اشعه ایکس از سطح نمونه‌های H، H10T و H20T را نشان می‌دهد. براساس الگوهای پراش در تمامی نمونه‌ها، انعکاس‌های اصلی مربوط به هیدروکسی آپاتیت (JCPDS card # 09-0432 برای صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۱۲۱)، (۱۱۲) و (۳۰۰) به ترتیب در زوایای (2 θ) ۲۵/۹، ۳۱/۹ و ۳۲/۳ و ۳۳° ظاهر می‌شود و پیک‌های مشخصه زیرلایه Ti (JCPDS card # 44-1294) در زوایای (2 θ) ۳۵/۵، ۳۸/۷، ۴۰/۶ و ۵۳/۴ قابل تشخیص هستند و به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۰۱۲) هستند. در نمونه‌های کامپوزیتی، انعکاس‌های اصلی اکسید تیتانیوم به صورت فاز آاناتاز (JCPDS # 21-1276) در زوایای (2 θ) ۳۷/۵، ۳۸، ۴۷/۹، ۵۴ و ۵۵/۲° به ترتیب برای صفحات (۰۱۱)، (۰۰۴)، (۱۰۳)، (۰۲۰)، (۰۱۵) و (۱۲۱) و به صورت فاز روتایل (JCPDS # 21-1276) در زوایای (2 θ) ۲۷/۵°، ۳۵/۲، ۳۸/۹ و ۵۴/۵° به ترتیب برای صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰) و (۲۱۱) قابل مشاهده است. اگرچه به دلیل مقدار کم فاز روتایل در ساختار نمونه H10T پیک ضعیفی از آن دیده می‌شود و با افزایش میزان اکسید تیتانیم، شدت پیک‌های مربوط به اکسید تیتانیم افزایش یافته که نشان دهنده افزایش محسوس اکسید تیتانیم در پوشش می‌باشد.

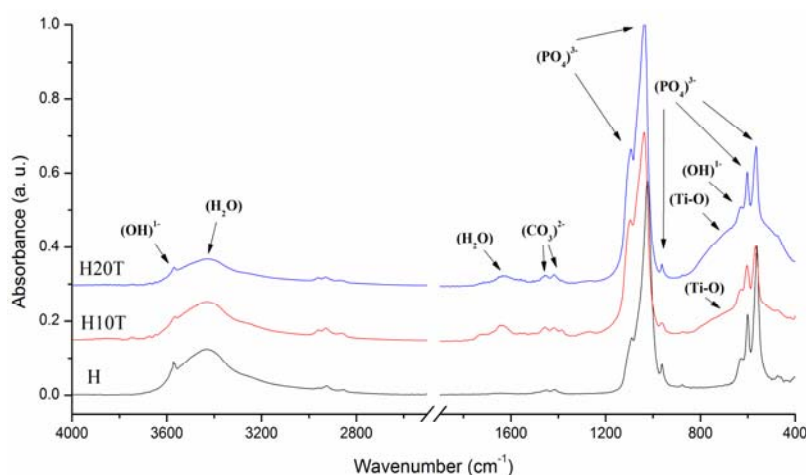


شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنج تفرقی انرژی از سطح پوشش‌های:

H (الف، ب)، H10T (ج، د)، H20T (ه، و)



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های H، H10T و H20T



شکل ۳ طیف‌های FT-IR برای نمونه‌های H، H10T و H20T

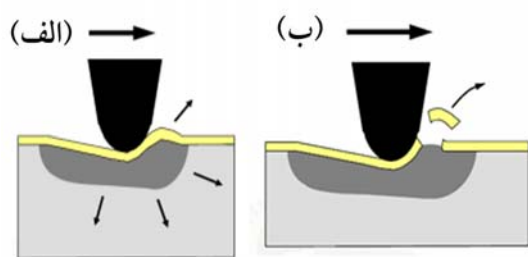
می‌شود. به هنگام آزمون ریزخراش با نیروی پیشرونده، تغییر شکل پلاستیک در سطح لایه رسوبی و در تماس با رأس فرورونده به وجود می‌آید (شکل ۵-الف)). تا اینکه با افزایش نیروی عمودی در یک نیروی بحرانی (L_{c1}) مشخص، تخریب در سطح پوشش آغاز می‌شود. در ابتدا ترک‌هایی در سطح ظاهر می‌شوند و در ادامه در نیروی بحرانی دیگر (L_{c2})، لایه رسوبی از سطح کنده می‌شود (شکل ۵-ب)).

مطابق با شکل (۶)، می‌توان با استفاده از بررسی تغییرات تشعشع اکوستیک (AE %) بر حسب مسافت (و یا Fn)، مقادیر L_{c1} و L_{c2} را استخراج نمود. اثر این تشعشعات تا قبل از یک مسافت بحرانی در تمامی نمونه‌ها به شکل هموار است و بعد از آن دچار نوسانات شدیدی می‌شود. شکل (۷) مقادیر نیروی بحرانی برای آغاز ایجاد ترک (L_{c1}) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح (L_{c2}) را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح ساییده شده بعد از انجام آزمون ریزخراش در شکل (۸) آورده شده است. با توجه به مسافت طی شده برای آغاز ترک و جدا شدن لایه رسوبی از سطح می‌توان مشاهده کرد که در نمونه H20T این مقدار مسافت بحرانی بیشتر است و یا به

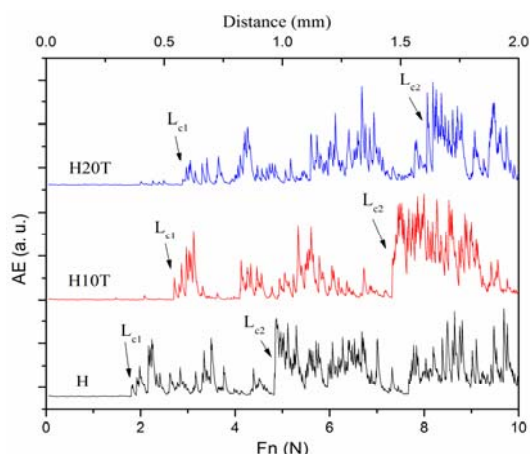
شکل (۳) طیف‌های FT-IR را برای نمونه‌های H، H10T و H20T نشان می‌دهد. پیک‌های ارتعاشی در عدددهای موج ۵۷۰، ۶۰۲، ۱۰۴۷ و ۱۰۹۰ cm^{-1} در تمامی نمونه‌ها مربوط به گروه بنیادین PO_4^{3-} می‌شود. پیک‌های پهن در عدد موج‌های مربوط به آب جذب شده ۱۶۳۰ و ۳۴۲۳ cm^{-1} و پیک‌های ارتعاشی از نوع انقباضی در عدد موج‌های ۶۳۲ و ۳۵۷۲ cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل و پیک‌های کوچک موجود در عدد موج‌های ۱۴۲۰ و ۱۴۷۰ cm^{-1} مربوط به گروه کربناتی (CO_3^{2-}) است که احتمالاً نتیجه‌ی جذب دی‌اکسید کربن از محیط بر سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. شدت این پیک‌ها به قدری ضعیف هستند که بیانگر مقادیر ناچیز کربنات در ساختار پوشش است. اعوجاج موجود در محدوده عدد موج ۶۵۰-۹۵۰ cm^{-1} در نمونه‌های H10T و H20T مربوط به وجود پیوندهای Ti-O در اثر افزودن تیتانیا به هیدروکسی آپاتیت می‌شود.

رفتار میکروتربیولوژی پوشش‌ها

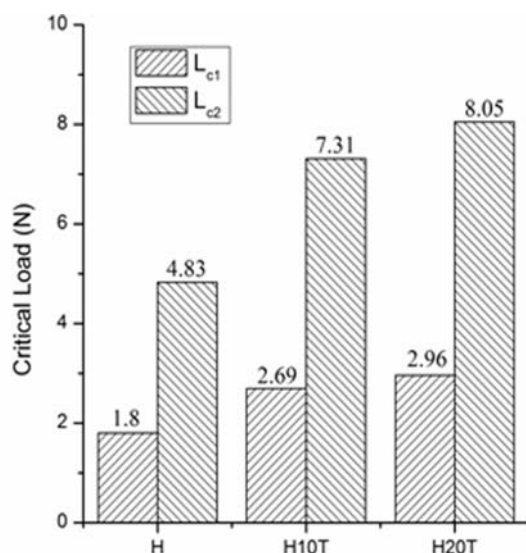
شکل (۴) نتایج آزمون ریزخراش را برای نمونه‌های H، H10T و H20T نشان می‌دهد، که شامل تغییرات ضریب اصطکاک، نیروی اصطکاک (F_t)، عمق نفوذ (P_d) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی (F_n)



شکل ۵ نمای شمایی از تغییر شکل پلاستیک: (الف) و تخریب در اثر جدا شدن لایه رسوبی، (ب) به هنگام آزمون ریزخراش [37]

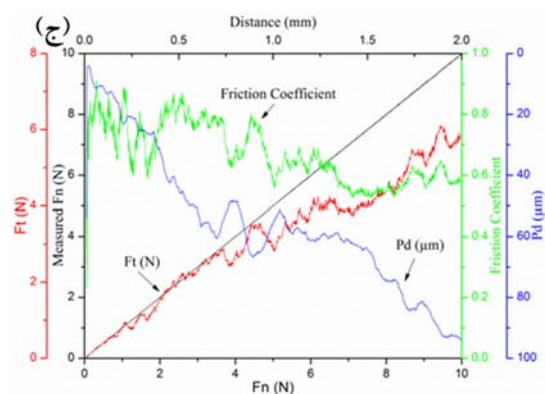
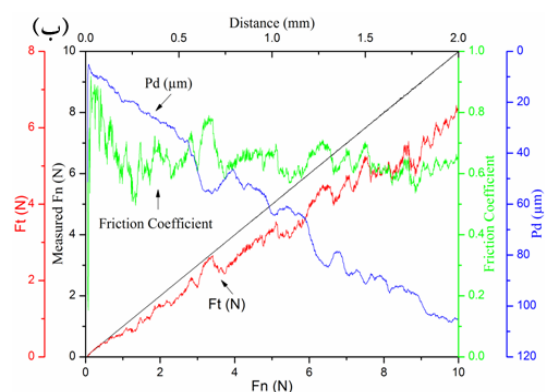
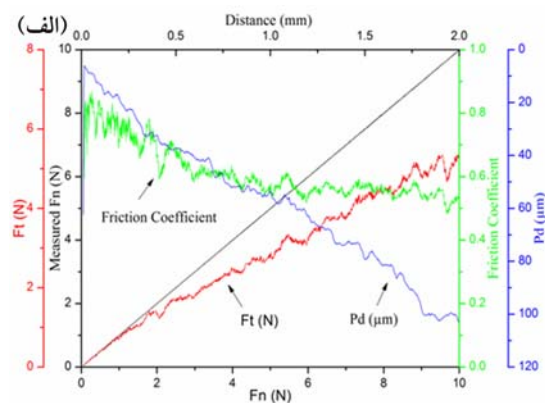


شکل ۶ تغییرات تشعشع اکوستیک (AE %) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی (F_n) برای نمونه‌های H، H10T و H20T



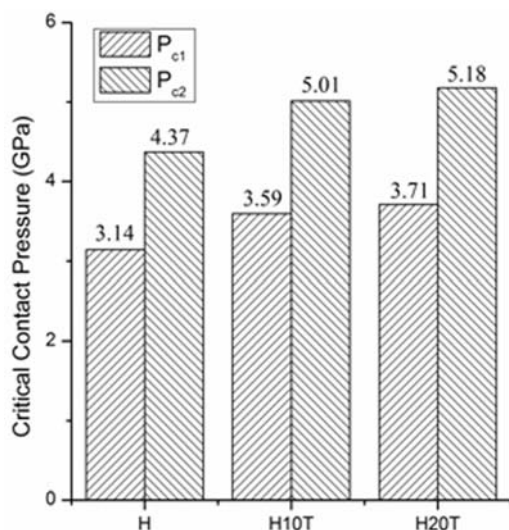
شکل ۷ نیروی بحرانی برای آغاز ایجاد ترک (L_{c1}) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح (L_{c2}) برای نمونه‌های H، H10T و H20T

عبارت دیگر نیروی عمودی بیشتری را تا قبل از تخریب تحمل کرده است.



شکل ۸ تغییرات نیروی اصطکاک (F_t)، ضریب اصطکاک و عمق نفوذ (P_d) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی (F_n) حاصل از انجام آزمون ریز خراش برای نمونه‌های: (الف) H، (ب) H10T و (ج) H20T

قبل از این فورسگرن و همکاران [40]، مقدار ۲/۴ GPa را برای فشار تماسی بحرانی در پوشش بیومیمتیک هیدروکسی آپاتیت گزارش کرده بودند.

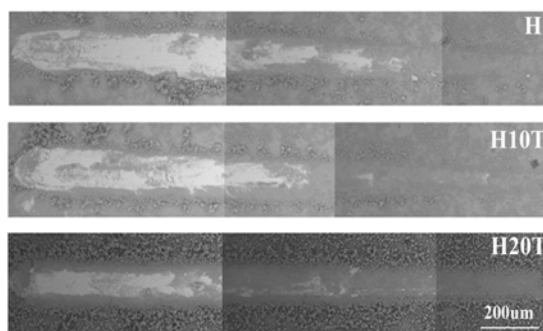


شکل ۹ فشار تماسی بحرانی (P_{c2} و P_{c1}) را برای نمونه‌های H، H10T و H20T

برای نشان دادن نیروهای به وجود آمده به هنگام آزمون ریزخراش (نیروی افقی: F_T و نیروی عمودی: F_V)، مطابق شکل (۱۰) فرض شد زمانی که فرورونده در عمق d قرار دارد، S سطح فصل مشترک بین پروب و ماده، $A = \int -n_x dS$ تصویر S در صفحه نرمال بر محور x، p محیط و $\frac{1}{2} \pi R^2$ ترک نیم دایره ای شکل در نزدیکی رأس پروب به وجود می‌آید. علاوه بر این ماده به صورت ایزوتروپ الاستیک خطی و همگن فرض شد و اثر نیروی عمودی F_V بر فرآیند شکست صرفه نظر شد. میدان تنشی به وجود آمده اطراف پروب به صورت تک محوری مطابق با رابطه زیر به دست می‌آید [39]:

$$\sigma_{xx} = -\frac{F_T}{A} \quad (3)$$

با استفاده از روش‌های مکانیک شکست الاستیک خطی، سرعت رهایی انرژی در فرآیند ریزخراش محاسبه می‌شود و رابطه زیر برای چقرمگی شکست (K_{IC}) به دست می‌آید [37,41]:



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (در حالت BSE) از سطح ساییده شده بعد از آزمون ریزخراش برای نمونه‌های H، H10T و H20T

برای مقایسه چسبندگی پوشش‌ها در آزمون ریزخراش با نیروی پیشرونده، از تئوری هرترز جهت محاسبه فشار تماسی بحرانی در زیر فرورونده استفاده شد [38]:

$$p_c = \frac{2}{3} \left(\frac{6L_c E^*}{\pi^3 R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

که در آن L_c نیروی بحرانی در آزمون ریزخراش، R شعاع رأس فرورونده و E* مدول یانگ مؤثر است که از رابطه زیر به دست می‌آید [39]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \quad (2)$$

که در آن E و ν، به ترتیب مدول یانگ و ضریب پواسون و اندیس i و s به ترتیب نشان دهنده فرورونده و زیرلایه است. نمودار شکل (۹) مقادیر فشار تماسی بحرانی (P_{c1} و P_{c2}) را برای نمونه‌های H، H10T و H20T نشان می‌دهد. بهبود چگالی و سختی پوشش H20T می‌تواند در افزایش نیروی بحرانی مورد نیاز برای تخریب پوشش در آزمون ریزخراش مؤثر باشد [38]. بدین ترتیب بیشترین مقدار برای فشار تماسی بحرانی در نمونه H20T مشاهده گردید. این مقدار فشار تماسی بحرانی (P_{c1}=۳/۷۱ GPa و P_{c2}=۵/۱۸ GPa) به دست آمده برای نمونه H20T با مقدار سختی استخوان انسان (بین ۰/۵ تا ۰/۷۵ GPa) قابل مقایسه است [40].

مقدار ثابتی نزدیک می‌شود که همان K_{IC} است. مقادیر چقرمگی شکست به دست آمده از انجام پنج بار آزمون ریزخراش در شکل (۱۲) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش، مقدار چقرمگی شکست افزایش یافته است. لی و همکاران [42] با روشی متفاوت به وسیله آزمون سختی سنجی نشان دادند که با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت به روش اسپری حرارتی می‌توان مقدار چقرمگی شکست را از $0.48 \text{ MPa m}^{0.5}$ برای هیدروکسی آپاتیت به $0.60 \text{ MPa m}^{0.5}$ و $0.67 \text{ MPa m}^{0.5}$ برای پوشش کامپوزیتی به ترتیب با ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی تیتانیا افزایش داد. افزایش چقرمگی شکست با افزودن تیتانیا، به دلیل کاهش میزان تخلخل و ریزحفرات موجود در ساختار پوشش است [42]. بر اساس مکانیزم رشد ترک، ترک‌ها در جهتی با کمترین انرژی کرنشی رشد می‌کنند [43]. مسیر رشد ترک در اثر متصل شدن ریزترک‌ها به وجود می‌آید. همچنین اندازه و توزیع حفرات نقش زیادی در جوانه زنی و رشد ترک دارد [43]. در واقع حفرات، مسیر رشد ترک را تأمین می‌کنند. تأثیر ریزحفرات در طول مسیر رشد ترک، بر چقرمگی شکست توسط لگوین [44] بیان شده است. بر این اساس رشد ترک در اثر جهش‌های ناگهانی و متوالی در هر حفره در طول مسیر پیشروی ترک به وجود می‌آید. ارتباط میان اندازه حفره و چقرمگی شکست به صورت زیر است [44]:

$$K_{IC}^{eff} = K_{IC} \sqrt{m} \quad (6)$$

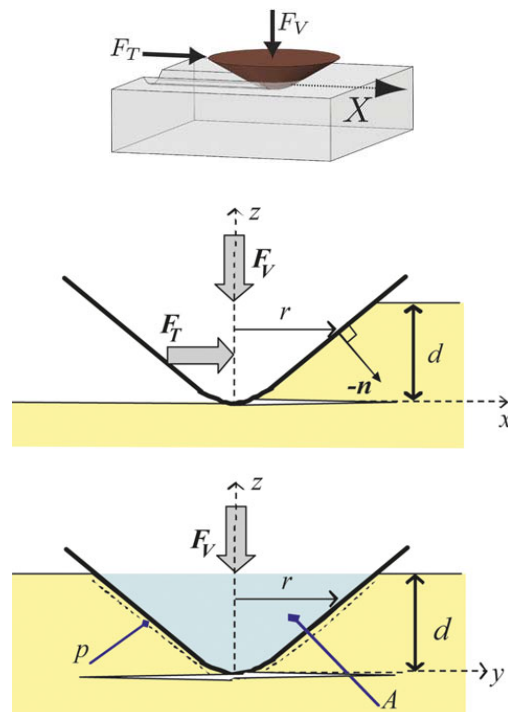
که در آن $m=1-\lambda/\varepsilon$ میزان تخلخل در طول مسیر ترک، و λ و ε به ترتیب پارامترهای بدون بعد مربوط به قطر ریزحفرات و فاصله بین مراکز ریزحفرات هستند. بنابراین وجود ریزحفرات در مسیر پیشروی ترک اثر مخربی بر چقرمگی شکست می‌گذارد. با توجه به مقدار بیشینه چقرمگی شکست ($0.580 \text{ MPa m}^{1/2}$) در نمونه H20T که با مقدار بیشینه فشار تماسی بحرانی برای تخریب در آزمون ریزخراش (شکل (۹)) همراه

$$K_c = \frac{F_T}{(2pA)^{1/2}} \quad (4)$$

بنابراین تعیین مقدار K_c نیاز به محاسبه تابع زیر را دارد:

$$f = 2p(d)A(d) \quad (5)$$

که در آن d عمق نفوذ و مقدار f بر اساس هندسه فرورونده تعیین می‌شود. این مقدار برای فرورونده استفاده شده به شکل مخروطی و نیم زاویه رأس 60° درجه برای مواد سرامیکی ($0 \leq d \leq 8 \mu\text{m}$)، به صورت $f/R^3 = 54.51(d/R)^2$ گزارش شده است [37].

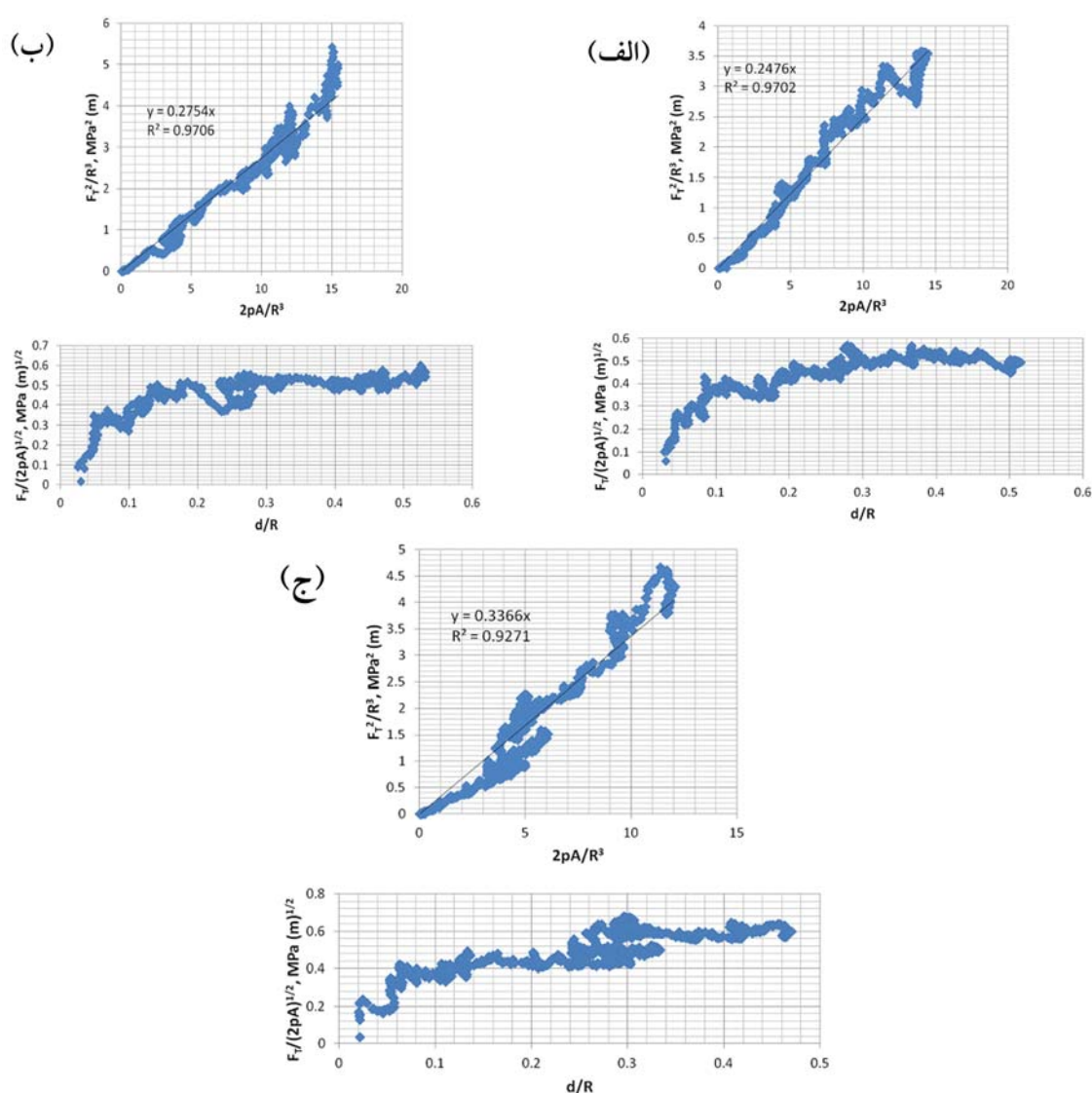


شکل ۱۰ نمای شمایی از نیروهای به وجود آمده در آزمون ریزخراش و ترک نیم دایره ای شکل به وجود آمده در رأس پروب [37]

شکل (۱۱) نحوه به دست آوردن مقدار چقرمگی شکست برای پوشش‌ها با استفاده از رابطه (۴) را نشان می‌دهد، شیب خط در نمودار F_T^2/R^3 بر حسب $2pA/R^3$ معادل K_{IC}^2 است. همچنین در نمودار فاکتور شدت تنش $(F_T/[2pA]^{1/2})$ بر حسب d/R در عمق نفوذ بیشتر از ($d > d_{max}/2$)، مقدار فاکتور شدت تنش به

منشأ ایجاد ریزترک‌ها در ساختار پوشش است [45,46]. با استفاده از ساختار کامپوزیتی و اضافه نمودن تیتانیا ($\alpha_{\text{TiO}_2} = 10/2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) می‌توان این عدم تطابق حرارتی بین زیرلایه و پوشش را کاهش داد و از تغییرات جهشی در تنش پسماند حرارتی واقع در فصل مشترک جلوگیری کرد و خواص مکانیکی پوشش را بهبود بخشید.

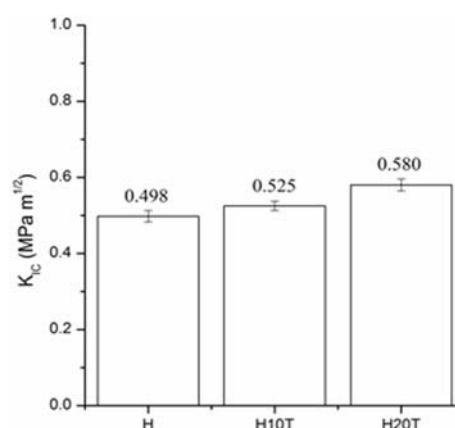
می‌توان این نتیجه را گرفت که افزودن تیتانیا به ساختار پوشش با افزایش چگالی فشردگی و کاهش میزان ریزحفرات و ریزترک‌ها همراه است و باعث بهبود مقاومت شکست پوشش‌ها می‌شود. به دلیل وجود اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین زیرلایه Ti-6Al-4V ($\alpha_{\text{Ti-6Al-4V}} = 8/9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) و هیدروکسی آپاتیت ($\alpha_{\text{HA}} = 14-16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) تنش پسماند کششی در فصل مشترک زیرلایه-پوشش به وجود می‌آید، که خود



شکل ۱۱ تغییرات F_T^2/R^3 بر حسب $2pA/R^3$ و فاکتور شدت تنش $(F_T/[2pA])^{1/2}$ بر حسب d/R برای نمونه‌های:

(الف) H، (ب) H10T، و (ج) H20T

آزمون ریزخراش برای آغاز ایجاد ترک (L_{c1}) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح (L_{c2}) با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش افزایش یافت و بیشترین مقدار در نمونه H20T با توجه به مقدار مسافت بحرانی بیشتر و نیروی عمودی بیشتر تا قبل از تخریب حاصل شد. با استفاده از تئوری هرتز جهت محاسبه فشار تماسی بحرانی در آزمون ریزخراش، چسبندگی پوشش‌ها با هم مقایسه شد و بیشترین مقدار فشار تماسی بحرانی (GPa) $P_{c1}=3/71$ و $P_{c2}=5/18$ GPa در نمونه H20T به دست آمد. مقادیر چقرمگی شکست به دست آمده از آزمون ریزخراش نشان داد که با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش، مقدار چقرمگی شکست افزایش یافته است و مقدار بیشینه چقرمگی شکست ($0/580 \text{ MPa m}^{1/2}$) در نمونه H20T مشاهده شد.



شکل ۱۲ چقرمگی شکست تعیین شده با استفاده از آزمون ریزخراش برای نمونه های H، H10T و H20T

نتیجه‌گیری

در این پژوهش از لایه نشانی الکتروفورتیک برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی از نانوذرات HA/TiO_2 با ترکیب ۱۰، ۲۰ و درصد وزنی اکسید تیتانیم بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. مقادیر نیروی بحرانی در

مراجع

1. Paital S.R., Dahotre N.B., "Calcium phosphate coatings for bio-implant applications : Materials, performance factors , and methodologies", *Scanning*, Vol. 66, pp. 1-70, (2009).
2. Jeong Y.-h., Choe H.-c., Brantley W.A., Sohn I.-b., "Surface & Coatings Technology Hydroxyapatite thin film coatings on nanotube-formed Ti – 35Nb – 10Zr alloys after femtosecond laser texturing", *Surface & Coatings Technology*, (2012).
3. Zhang X., Li Q., Li L., Zhang P., Wang Z., Chen F., "Fabrication of hydroxyapatite / stearic acid composite coating and corrosion behavior of coated magnesium alloy", *Materials Letters*, Vol. 88, pp. 76-78, (2012).
4. Farnoush H., Abdi Bastami A., Sadeghi A., Aghazadeh Mohandesi J., Moztarzadeh F., "Tribological and corrosion behavior of friction stir processed Ti-CaP nanocomposites in simulated body fluid solution", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 20, pp. 90-97, (2013).
5. Kobayashi A., Subramanian B., "Hydroxyapatite and YSZ reinforced hydroxyapatite coatings by gas tunnel type plasma spraying", pp. 213-216, (2013).
6. Mittal M., Nath S.K., Prakash S., "Improvement in mechanical properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings by Al_2O_3 reinforcement", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 33, pp. 2838-2845, (2013).
7. Pateyron B., Pawłowski L., Calve N., Delluc G., Denoirjean A., "Modeling of phenomena occurring

- in plasma jet during suspension spraying of hydroxyapatite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 214, pp. 86-90, (2013).
8. Yang Y.C., Yang C.Y., "Mechanical and histological evaluation of a plasma sprayed hydroxyapatite coating on a titanium bond coat", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 6509-6516, (2013).
 9. Adibnia S., Nemati A., Fathi M.H., Baghshahi S., "Synthesis and characterization of sol-gel derived Hydroxyapatite- Bioglass composite nanopowders for biomedical applications", *Tissue Engineering*, Vol. 12, pp. 51-57, (2012).
 10. Yelten A., Yilmaz S., Oktar F.N., "Sol – gel derived alumina – hydroxyapatite – tricalcium phosphate porous composite powders", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 2659-2665, (2012).
 11. Abdi Bastami A., Farnoush H., Sadeghi A., Aghazadeh Mohandesi J., "Sol-gel derived nanohydroxyapatite film on friction stir processed Ti-6Al-4V substrate", *Surface Engineering*, Vol. 29, pp. 205-210, (2013).
 12. Farnoush H., Mohandesi J.A., Fatmehsari D.H., "Effect of particle size on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings: A kinetic study based on a statistical analysis", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 10, pp. 87-96, (2013).
 13. Farnoush H., Aghazadeh Mohandesi J., Haghshenas Fatmehsari D., Moztarzadeh F., "Modification of electrophoretically deposited nano-hydroxyapatite coatings by wire brushing on Ti-6Al-4V substrates", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 4885-4893, (2012).
 14. Farnoush H., Aghazadeh Mohandesi J., Haghshenas Fatmehsari D., Moztarzadeh F., "A kinetic study on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite-titania nanocomposite based on a statistical approach", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 6753-6767, (2012).
 15. Farnoush H., Sadeghi A., Abdi Bastami A., Moztarzadeh F., Aghazadeh Mohandesi J., "An innovative fabrication of nano-HA coatings on Ti-CaP nanocomposite layer using a combination of friction stir processing and electrophoretic deposition", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 1477-1483, (2013).
 16. Gu C., Fu Q., Li H., Lu J., Zhang L., "Study on special morphology hydroxyapatite bioactive coating by electrochemical deposition", pp. 256-260, (2013).
 17. Li D.H., Lin J., Lin D.Y., Wang X.X., "Synthesis and characterization of silicon-substituted hydroxyapatite coating by electrochemical deposition on Ti substrate", *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 27, pp. 1027-1032, (2011).
 18. Li D.H., Lin J., Lin D.Y., Wang X.X., "Synthesized silicon-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrochemical deposition", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 22, pp. 1205-1211, (2011).
 19. Lu X., Zhang B., Wang Y., Zhou X., Weng J., Qu S., Feng B., Watari F., Ding Y., Leng Y., "Nano-Ag-loaded hydroxyapatite coatings on titanium surfaces by electrochemical deposition", *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 8, pp. 529-539, (2011).

20. Wang Y., Lu X., Li D., Feng B., Qu S., Weng J., "Hydroxyapatite/chitosan composite coatings on titanium surfaces by pulsed electrochemical deposition", *Acta Polymerica Sinica*, Vol., pp. 1244-1252, (2011).
21. Antebi B., Cheng X., Harris J.N., Gower L.B., Chen X.D., Ling J., "Biomimetic collagen-hydroxyapatite composite fabricated via a novel perfusion-flow mineralization technique", *Tissue Engineering - Part C: Methods*, Vol. 19, pp. 487-496, (2013).
22. Cai Q., Feng Q., Liu H., Yang X., "Preparation of biomimetic hydroxyapatite by biomineralization and calcination using poly(L-lactide)/gelatin composite fibrous mat as template", *Materials Letters*, Vol. 91, pp. 275-278, (2013).
23. Ciobanu G., Ciobanu O., "Investigation on the effect of collagen and vitamins on biomimetic hydroxyapatite coating formation on titanium surfaces", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 33, pp. 1683-1688, (2013).
24. Deplaine H., Lebourg M., Ripalda P., Vidaurre A., Sanz-Ramos P., Mora G., Prössper F., Ochoa I., Doblaré M., Gómez Ribelles J.L., Izal-Azcárate I., Gallego Ferrer G., "Biomimetic hydroxyapatite coating on pore walls improves osteointegration of poly(L-lactic acid) scaffolds", *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, Vol. 101 B, pp. 173-186, (2013).
25. Peng F., Shaw M.T., Olson J.R., Wei M., "Influence of surface treatment and biomimetic hydroxyapatite coating on the mechanical properties of hydroxyapatite/poly(L-lactic acid) fibers", *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 27, pp. 641-649, (2013).
26. Wu M., Wang Q., Liu X., Liu H., "Biomimetic synthesis and characterization of carbon nanofiber/hydroxyapatite composite scaffolds", *Carbon*, Vol. 51, pp. 335-345, (2013).
27. Farnoush H., Muhaffel F., Cimenoglu H., "Fabrication and characterization of nano-HA-45S5 bioglass composite coatings on calcium-phosphate containing micro-arc oxidized CP-Ti substrates", *Applied Surface Science*, Vol. 324, pp. 765-774, (2015).
28. Mohan L., Durgalakshmi D., Geetha M., Narayanan T.S.N.S., Asokamani R., "Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp + TiO₂) on titanium alloy for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3435-3443, (2012).
29. Sadat-shojai M., Khorasani M.-t., Dinpanah-khoshdargi E., Jamshidi A., "Acta Biomaterialia Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures", *Acta Biomaterialia*, (2013).
30. Trommer R.M., Santos L.A., Bergmann C.P., "Alternative technique for hydroxyapatite coatings", Vol. 201, pp. 9587-9593, (2007).
31. Yang Y., Kim K.-h., Ong J.L., "A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process — an alternative to plasma spraying", *Science*, Vol. 26, pp. 327-337, (2005).
32. Boccaccini A.R., Keim S., Ma R., Li Y., Zhitomirsky I., "Electrophoretic deposition of biomaterials", *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, Vol. 7 Suppl 5, pp. S581-613, (2010).
33. Wei M., Ruys A.J., Swain M.V., Milthorpe B.K., Sorrell C.C., "Hydroxyapatite-coated metals:

- Interfacial reactions during sintering", Vol. 6, pp. 101-106, (2006).
34. Cannillo V., Lusvardi L., Sola A., "Production and characterization of plasma-sprayed TiO₂ – hydroxyapatite functionally graded coatings", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 2161-2169, (2008).
 35. Zhou H., Lee J., "Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, pp. 2769-2781, (2011).
 36. Dorozhkin S.V., "Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, pp. 715-734, (2010).
 37. Akono A.T., Randall N.X., Ulm F.J., "Experimental determination of the fracture toughness via microscratch tests: Application to polymers, ceramics, and metals", *Journal of Materials Research*, Vol. 27, pp. 485-493, (2012).
 38. Barnes D., Johnson S., Snell R., Best S., "Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly (carbonate urethane) substrates", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 6, pp. 128-138, (2012).
 39. Farnoush H., Mohandesi J.A., Çimenoglu H., "Micro-scratch and corrosion behavior of functionally graded HA-TiO₂ nanostructured composite coatings fabricated by electrophoretic deposition", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Vol. 46, pp. 31-40, (2015).
 40. Forsgren J., Svahn F., Jarmar T., "Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 980-984, (2007).
 41. Akono A.T., Ulm F.J., "Fracture scaling relations for scratch tests of axisymmetric shape", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 60, pp. 379-390, (2012).
 42. Li H., Khor K.A., Cheang P., "Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings", Vol. 155, pp. 21-32, (2002).
 43. Li H., Khor K.A., Kumar R., Cheang P., "Characterization of hydroxyapatite/nano-zirconia composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 182, pp. 227-236, (2004).
 44. Leguillon D., "Influence of micro-voids on toughness of interfaces", *Damage and Failure of Interface*, pp. 113–120, (1997).
 45. Li H., Khor K.A., Cheang P., "Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray", *Science*, Vol. 23, pp. 85-91, (2002).
 46. Saber-samandari S., Berndt C.C., Gross K.A., "Acta Biomaterialia Selection of the implant and coating materials for optimized performance by means of nanoindentation", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, pp. 874-881, (2011).

شبیه‌سازی اکستروژن لوله فولاد زنگ‌زن آستنی‌ AISI 304 و مقایسه

نتایج با روابط کران بالا*

محمدرضا بهمنی^(۱) خسرو فرمناش^(۲) غلامحسین برهانی^(۳)

چکیده

هدف پژوهش، بررسی اثر دمای اولیه شمش، سرعت اکستروژن، نسبت اکستروژن و زاویه قالب روی فرایند اکستروژن لوله فولاد زنگ‌زن ۳۰۴، به‌ویژه نیروی اکستروژن و رسیدن به پارامترهای بهینه برای انجام فرایند بود. برای شبیه‌سازی نرم‌افزار آباکوس استفاده شد. دوازده نمونه با شرایط اولیه مختلف بررسی شد. با توجه به تقارن محوری فرایند، برای شبیه‌سازی مدل متقارن محوری دوبعدی استفاده شد. همچنین برای حل فرایند، حل جفت‌شده مکانیکی-حرارتی استفاده شد. برای رسیدن به درجه‌های آزادی موردنیاز، از المان CAX4RT استفاده شد. دمای اولیه شدیدترین اثر را روی نیروی اکستروژن دارد. نتایج شبیه‌سازی با نتایج تحلیل ریاضی انطباق خوبی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: اکستروژن لوله، فولاد زنگ‌زن AISI 304، شبیه‌سازی، روش تحلیلی حد بالایی

Numerical Simulation of Tube Extrusion Process of AISI304 and Comparing with Upper Bound Solutions

M.R. Bahmani

K. Farmanesh

G. Borhani

Abstract

The study purpose was to evaluate the effect of initial billet temperature, extrusion speed, extrusion ratio and angle on the tube extrusion process of AISI304, particularly the extrusion force, and achieve optimal parameters. Abaqus software was used for the simulation purpose. 12 samples were evaluated with different initial conditions. Two-dimensional axisymmetric model was used to simulate the process, due to the axial symmetry of the process. Mechanical-thermal coupled solution was used for process solution. Also, CAX4RT elements were used for achieving all the degrees of freedom. The initial temperature was found to have the strongest effect on the force.

Key Words Tube Extrusion; AISI 304 Stainless steel; Simulation; Upper Bound Method.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۶/۹ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۵/۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد - شکل‌دهی فلزات، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران.

Email: kfarmanesh@gmail.com

(۳) استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران.

مقدمه

اکستروژن یکی از فرایندهای معمول شکل‌دهی حجیم برای تغییر شکل مواد به محصولات نیمه‌تمام است [1]. یکی از محصولاتی که با این روش تولید می‌شود، لوله‌های بدون درز است. لوله بدون درز فولاد زنگ‌نزن AISI 304، قطعه مهمی است که در صنعت نفت، صنعت حمل و نقل و صنایع دفاع کاربرد وسیعی دارد، که به‌طور عمده به‌علت مقاومت به خوردگی و اکسید شدن عالی آن و کارایی خوب آن تحت دماهای بالا و پایین است [2].

لوله‌های بدون درز فولاد زنگ‌نزن، می‌تواند توسط روش اکستروژن با استفاده از شیشه به‌عنوان روانکار، تولید شود. فرایند در دمای بالا انجام شده و با تغییر شکل‌های بزرگ و نرخ کرنش‌های بالا مرتبط است.

به‌طور معمول، تحلیل فرایند شکل‌دهی فلزات، با استفاده از شیوه‌های تحلیلی، عددی، یا فیزیکی انجام می‌شود [3]. به‌علت پیچیدگی رابطه‌های درگیر در شیوه تحلیلی، چنین روش‌هایی تنها برای حالت هندسی و شرایط مرزی ساده کاربرد دارد [3]. طراحی، کنترل و بهینه‌سازی فرایند شکل‌دهی، به دانش تحلیلی در زمینه سیلان فلز، تنش‌ها و انتقال حرارت و همچنین اطلاعات فنی مربوط به روانکاری، تکنیک‌های گرم کردن و سرد کردن، جابجایی مواد، طراحی قالب و تولید و تجهیزات شکل‌دهی نیاز دارد [4].

هدف اصلی استفاده از تحلیل در شکل‌دهی فلزات، تحقیق در مورد مکانیک فرایندهای تغییر شکل پلاستیک با اهداف عمده زیر می‌باشد.

- تعیین روابط حرکتی (شکل، سرعت‌ها، نرخ کرنش و کرنش) بین شمش خام یا قطعه نیمه تمام و محصول نهایی، برای مثال پیش‌بینی سیلان فلز در حین عملیات شکل‌دهی می‌باشد؛
 - تعیین حدود شکل‌پذیری یا قابلیت تولید؛
- پیش‌بینی تنش‌ها، نیروها، و انرژی لازم برای انجام عملیات شکل‌دهی [4].
- بهینه‌سازی فرایند اکستروژن صنعتی اغلب روی روش

تجربی استوار شده که نتیجه آن محدودیت در بهره‌وری می‌باشد. از طرفی باتوجه به اینکه پیش‌بینی‌های سریع توسط شبیه‌سازی‌های کامپیوتری انجام می‌شود که در بهبود قابلیت رفتار یکپارچه بار اعمالی و تجهیزات داخلی فرایند مؤثر است [5]، می‌توان با شبیه‌سازی فرایند اکستروژن به شرایط بهینه‌ای برای انجام عملی این فرایند رسید.

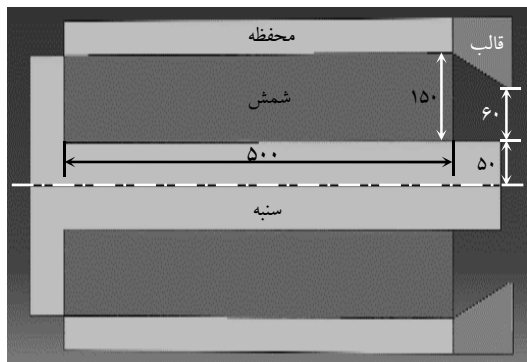
شبیه‌سازی اجزای محدود ابزاری مهم در طراحی و توسعه اکستروژن و فرایندهای دیگر تولیدی می‌باشد. بیشترین کارهای شبیه‌سازی در مورد اکستروژن آلومینیم است ولی کارهایی نیز در زمینه اکستروژن فولاد و تیتانیم انجام شده [6] است که از آن‌جمله می‌توان به کارهای داموداران و شیوپوری [7]، لی و همکاران [8] روی تیتانیم و کارهای هانسون [9]، اپلر و میسولک [10]، سیواپراساد و همکاران [11]، جانسون و هانسون [6]، سزارکوفسکی و همکاران [12] و هانسون و دامکین [13] روی فولاد اشاره کرد.

شبیه‌سازی اکستروژن با استفاده از روش اجزای محدود، در طول دهه گذشته عادی‌تر شده است. معمول-ترین روش در این نوع شبیه‌سازی، استفاده از دمای شمش یکنواخت به‌عنوان شرایط اولیه در مدل اکستروژن است. حالت اولیه گرم کردن و حمل و نقل، اغلب نادیده گرفته می‌شود [14]. هرچند روش اجزای محدود می‌تواند مبنای درستی برای مطالعه و بهینه‌کردن تغییر شکل اتفاق افتاده در فرایند اکستروژن پیچیده فراهم کند، نمی‌تواند ابزار را طراحی کند [15].

اهمیت مدل‌سازی و شبیه‌سازی در صنعت شکل‌دهی فلزات به‌سختی در طول دهه‌های گذشته افزایش یافته است [16]. استفاده از روش المان محدود برای شبیه‌سازی فرایندهای شکل‌دهی فلزات در اواخر دهه ۱۹۶۰ آغاز شد. از جمله اولین کسانی که برای حل مسأله خود از این روش استفاده کردند باید به مارشال و کینگ در سال ۱۹۶۷ و لی و کوبایاشی در سال ۱۹۷۰ اشاره کرد که

شرح فرایند اجزای محدود

هندسه مدل و شرایط اولیه آن. باتوجه به هندسه متقارن محوری فرایند اکستروژن، مدل اجزای محدود دوبعدی متقارن محوری استفاده شد. شکل (۱) مدل اولیه را پس از چیدمان اجزا در کنار هم نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده، سنبه متحرک و متصل به فک مدل شده است. ابعاد مدل اولیه برای اکستروژن لوله فولاد زنگ‌نزن AISI 304 در جدول (۱) آمده است. سایر پارامترهای اولیه مدل اکستروژن در جدول (۲) آمده است.



شکل ۱ موقعیت قرارگیری اجزای فرایند در کنار هم

جدول ۱ پارامترهای ابعادی مدل اولیه (میلی‌متر)

طول شمش	قطر خارجی شمش	قطر داخلی شمش و لوله	ضخامت لوله	ضخامت محفظه	زاویه قالب
۵۰۰	۳۰۰	۱۰۰	۶۰	۴۰	۳۰

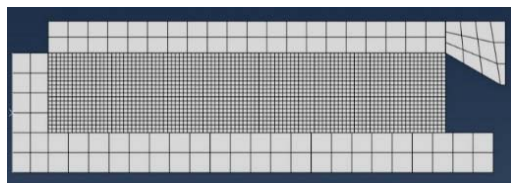
شمش اولیه در مدل‌سازی به صورت پیش‌سوراخ‌شده در نظر گرفته شد. همچنین از خواص فولاد زنگ‌نزن AISI 304 کار شده برای شمش اولیه و خواص فولاد مقاوم به حرارت AISI H13 برای مدل‌سازی تجهیزات فرایند استفاده شد.

با مسائل الاستیک-پلاستیک سروکار داشتند [17].

شبیه‌سازی فرایند با استفاده از روش المان محدود در حال حاضر به عنوان یک ابزار مهم برای توسعه محصول و فرایند پذیرفته شده است. با این حال، معرفی شبیه‌سازی کامپیوتری در تکنولوژی اکستروژن به سرعت دیگر بخش‌های صنعت تولید نبوده است. این موضوع در اصل به دلیل تغییر شکل‌های بسیار بزرگی است که این شبیه‌سازی را از لحاظ فنی به چالش کشیده و کامپیوتر طلب کرده است. شبیه‌سازی فرایندهای اکستروژن گرم به وضوح یکی از مشکل‌ترین مسائل در مدل‌سازی فرایند است [16].

با این حال، پتانسیل استفاده از روش‌های عددی برای تجزیه و تحلیل اکستروژن بالا می‌باشد. اهمیت فرایند کلی، از جمله حالت ناپایدار اولیه اکستروژن، می‌تواند تجزیه و تحلیل شود [18]. برای مثال تکامل تنش، نرخ کرنش و دما در مواد در طول فرایند را می‌توان در جزئیات مورد مطالعه قرار داد. چون ظرفیت سخت‌افزاری و نرم‌افزاری رایانه در حال افزایش است، بدون شک روش اجزای محدود یک ابزار پرکاربرد برای توسعه و بهینه‌سازی اکستروژن است.

در این کار براساس مطالعاتی که روی کارهای قبلی انجام گرفت، سعی بر این است که شرایط بهینه‌ای از فرایند اکستروژن برای تولید لوله‌های فولاد زنگ‌نزن بدست آید. این شرایط شامل دمای اولیه شمش، نسبت اکستروژن، سرعت اکستروژن و زاویه قالب برای به حداقل رساندن نیروی مورد نیاز برای فرایند می‌باشد. از دیگر اهداف این تحقیق بدست آوردن منحنی‌های تنش-کرنش و نرخ کرنش در منطقه تغییر شکل و در شرایط اولیه مختلف، و مقایسه آن با نتایج حاصل از روابط تحلیلی، و همچنین رسیدن به شرایط و پارامترهای بهینه برای دستیابی به کمترین نیروی اکستروژن در انجام فرایند می‌باشد. افزایش دمای سطح خروجی نیز در حین فرایند مورد بررسی قرار گرفته و با نتایج حاصل از روابط تحلیلی مقایسه می‌شود.



شکل ۲ مدل مش‌بندی شده با استفاده از المان CAX4RT

شرایط مدل. در این تحقیق اثر پارامترهای اولیه روی فرایند با تغییر آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. جدول (۳) مدل‌های بررسی شده و شرایط آن‌ها را نشان می‌دهد. همچنین مدل‌های ساخته شده در نرم‌افزار آباکوس ۶ و با استفاده از روش حل صریح، حل شد.

جدول ۳ مدل‌های بررسی شده در پژوهش و شرایط آن‌ها

نسبت اکستروژن	زاویه قالب	قطر روزنه قالب (میل)	ضخامت (میل)	دمای اولیه شمش (کلوین)	نام مدل
۲/۱	۳۰	۲۲۰	۲۰۰	۱۲۷۳	T1273
				۱۳۷۳	T1373
				۱۴۷۳	T1473, V200, ER2.1, A30
۲/۱	۳۰	۲۲۰	۱۰۰	۱۴۷۳	V100
			۱۵۰		V150
			۲۵۰		V250
۱/۷	۳۰	۲۴۰	۲۰۰	۱۴۷۳	ER1.7
۲/۷		۲۰۰			ER2.7
۳/۶		۱۸۰			ER3.6
۲/۱	۴۵	۲۲۰	۲۰۰	۱۴۷۳	A45
	۶۰				A60
	۹۰				A90

شرح حل تحلیلی

برای حل تحلیلی فرایند از روش تحلیل کران بالایی استفاده شد. در این، حل‌ها با کمینه‌ساختن توان کل فرمول‌سازی شده، پیدا می‌شوند که این کار با انتخاب

جدول ۲ پارامترهای اولیه مدل اکستروژن

پارامتر	محدوده
سرعت فک	۲۵۰-۱۰۰ (mm/s)
دمای اولیه شمش	۱۲۷۳-۱۴۷۳ (K)
دمای اولیه سنبه، فک، قالب، محفظه	۵۷۳ (K)
ضریب اصطکاک شمش-قالب، شمش-محفظه	۰/۰۳
ضریب اصطکاک شمش-سنبه، شمش-فک	۰/۴
ضریب انتقال حرارت بین شمش-قالب، شمش-محفظه	۱۵۰۰ (W/m²/K)
ضریب انتقال حرارت بین شمش-سنبه، شمش-فک	۲۵۰۰ (W/m²/K)
زاویه قالب	۳۰-۹۰ درجه
قطر خارجی لوله	۱۸۰-۲۴۰ (mm)

گام تحلیل و طراحی مش. با توجه به شرایط تعیین شده تحقیق و شرایط فرایند که در آن، تحلیل تنش در طول فرایند وابسته به توزیع دما و همچنین توزیع دما وابسته به حل تنش بود، در این تحقیق از تحلیل جابجایی-حرارتی کاملاً جفت شده (Dynamic, Temp-disp, Explicit) استفاده شد که در آن حل‌های مکانیکی و حرارتی به‌صورت همزمان استخراج می‌شود.

برای مش‌بندی نمونه، پس از بررسی المان‌های گوناگون با درجات آزادی مختلف و با توجه به شرایط مدل که یک مدل دوبعدی متقارن استفاده شده و نوع تحلیل که از تحلیل جابجایی-حرارتی کاملاً جفت شده استفاده شده، برای دستیابی به درجات آزادی موردنیاز تحلیل، از المان CAX4RT روی نمونه استفاده شد. این المان یک المان چهارگوش متقارن محوری جفت‌شده حرارتی-مکانیکی با چهار گره بوده که همزمان به جابجایی و دما وابسته است. مش‌بندی مدل با این المان و با استفاده از روش مش‌بندی لاگرانژی-اولیری اختیاری انجام شد. شکل (۲) مدل مش‌بندی شده را نشان می‌دهد.

$$\dot{\epsilon}_{rz} = \frac{v_0(R_0^2 - R_f^2) \cdot (r^2 - R_f^2) \{ -R'^2(z)(3R^2(z) + R_f^2) \}}{2r \cdot (R^2(z) - R_f^2)^3} \quad (6)$$

همچنین نرخ کرنش متوسط در طول فرایند اکستروژن از رابطه پیشنهادی فلثام محاسبه می‌شود [21]:

$$\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} = \frac{6D_0^2 V_0 \ln ER}{D_0^3 - D_f^3} \quad (7)$$

اما برای محاسبه نیروی اکستروژن باید توان تغییر شکل ماده در فرایند اکستروژن را محاسبه کرد. توان بیرونی برای تغییر شکل ماده در فرایند اکستروژن لوله توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود [22]:

$$J^* = \pi (R_0^2 - R_f^2) V_0 P_{ext} \quad (8)$$

با بدست آوردن توان هر یک از سطوح در منطقه تغییر شکل و محاسبه توان کل، توان کل محاسبه شده را با رابطه (۸) معادل سازی کرده که نتیجه آن بدست آوردن فشار اکستروژن از رابطه زیر می‌باشد [22]:

$$\begin{aligned} \frac{P_{ext}}{\sigma_0} = & \frac{4(R_0 - R_f)R_i}{(R_0 - R_i)(R_f + R_i)} + \frac{2(R_f - R_i)}{(R_f + R_i)} \ln \left(\frac{R_0 - R_i}{R_f - R_i} \right) f(\alpha) \\ & + \frac{2}{\sqrt{3}(R_f + R_i)} \left(\frac{2 \sin \alpha - \cos \alpha \sin \alpha - \alpha}{2 \sin^2 \alpha} R_i + \right. \\ & \left. \frac{\alpha - \cos \alpha \sin \alpha}{2 \sin^2 \alpha} R_f \right) \\ & + \frac{2}{\sqrt{3}(R_0 + R_i)} \left(\frac{2 \sin \alpha - \cos \alpha \sin \alpha - \alpha}{2 \sin^2 \alpha} R_i + \right. \\ & \left. \frac{\alpha - \cos \alpha \sin \alpha}{2 \sin^2 \alpha} R_0 \right) \\ & + \frac{2m_d R_f}{\sqrt{3}(R_f + R_i)} (\cot \alpha) \ln \left(\frac{R_0 - R_i}{R_f - R_i} \right) + \\ & \frac{2m_m}{\sqrt{3} \sin \alpha} \left(\frac{R_i}{R_f - R_i} \ln \left(\frac{R_0 - R_i}{R_f - R_i} \right) - \frac{R_i(R_0 - R_f)}{R_0^2 - R_f^2} \right) \\ & + \frac{2m_d R_f}{\sqrt{3}(R_f^2 - R_i^2)} L_f + \frac{2m_m R_i(R_0^2 - R_f^2)}{\sqrt{3}(R_f^2 - R_i^2)(R_0^2 - R_f^2)} L_f \\ & + \frac{2m_c}{\sqrt{3}} \left(L_0 - \frac{R_0 - R_f}{\sin \alpha} \right) \frac{R_0}{R_0^2 - R_f^2} \end{aligned} \quad (9)$$

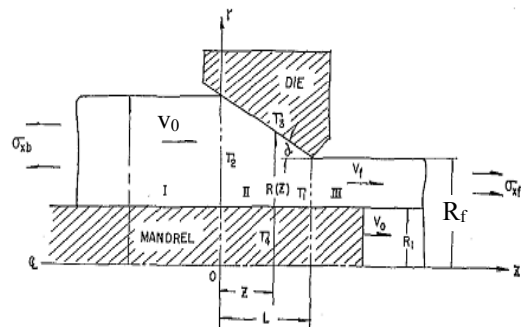
در این رابطه تابع $f(\alpha)$ با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۲]:

$$\begin{aligned} f(\alpha) = & \frac{1}{\sin^2 \alpha} \left(1 - \cos \alpha \sqrt{1 - \frac{11}{12} \sin^2 \alpha} + \right. \\ & \left. \frac{1}{\sqrt{\frac{11}{12}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{11}{12}}}{\sqrt{\frac{11}{12}} \cos \alpha + \sqrt{1 - \left(\frac{11}{12} \right) \sin^2 \alpha}} \right) \right) \end{aligned} \quad (10)$$

میدان سرعت جنبشی قابل قبول انجام می‌شود [19]. منطقه تغییر شکل با سطح یک قالب، سطح یک سنبه استوانه‌ای و دو سطح عمودی در ورودی قالب (یا شروع منطقه مرده) و خروجی قالب محدود شده است. این منطقه در شکل (۳) نشان داده شده است. در این منطقه میدان سرعت در سیستم مختصات استوانه‌ای به صورت زیر می‌باشد [20]:

$$\begin{aligned} U_r &= v_0 \frac{R(z) \cdot R'(z) \cdot (R_0^2 - R_f^2) \cdot (r^2 - R_f^2)}{r(R^2(z) - R_f^2)^2} \\ U_z &= v_0 \frac{(R_0^2 - R_f^2)}{(R^2(z) - R_f^2)} \\ U_\theta &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

که در آن $R(z) = R_0 - z \tan \alpha$ می‌باشد.



شکل ۳ شماتیک فرایند اکستروژن لوله و پارامترهای مربوط به منطقه تغییر شکل آن [۲۰].

تغییر شکل تنها در این منطقه اتفاق می‌افتد. در سیستم مختصات استوانه‌ای، نرخ کرنش با مشتق گیری از میدان های سرعت، از رابطه های زیر بدست می‌آید [۲۰]:

$$\dot{\epsilon}_{rr} = \frac{v_0 R(z) \cdot R'(z) \cdot (R_0^2 - R_f^2) \cdot (r^2 + R_f^2)}{(R^2(z) - R_f^2)^2 \cdot r^2} \quad (2)$$

$$\dot{\epsilon}_{\theta\theta} = \frac{v_0 R(z) \cdot R'(z) \cdot (R_0^2 - R_f^2) \cdot (r^2 - R_f^2)}{(R^2(z) - R_f^2)^2 \cdot r^2} \quad (3)$$

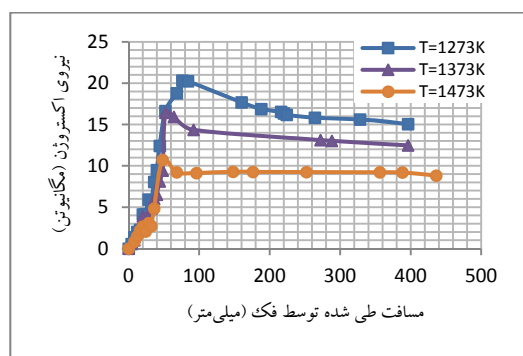
$$\dot{\epsilon}_{zz} = \frac{-2v_0 R(z) \cdot R'(z) \cdot (R_0^2 - R_f^2)}{(R^2(z) - R_f^2)^2} \quad (4)$$

$$\dot{\epsilon}_{r\theta} = \dot{\epsilon}_{\theta z} = 0 \quad (5)$$

نتایج و بحث

اثر پارامترهای اولیه روی نیروی اکستروژن. شکل (۴) منحنی نیروی اکستروژن برحسب مسافت فک را در دمای اولیه شمش مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در ابتدای فرایند، نیروی اکستروژن به سرعت افزایش یافته تا به مقدار بیشینه خود برسد. پس از رسیدن نیروی اکستروژن به مقدار بیشینه مورد نیاز فرایند، روند کاهشی آن شکل می‌گیرد. در واقع در ابتدا به دلیل وجود اصطکاک در فصل مشترک شمش و تجهیزات، نیروی اکستروژن به مقدار بیشینه خود می‌رسد و سپس به حالت پایدار می‌رسد [25]. این روند در کارهای [26, 12, 11] نیز مشاهده شده است.

طبق آنچه قبلاً گفته شد، با افزایش دمای اولیه شمش، نیروی اکستروژن کاهش می‌یابد [27] که شکل ۵ این کاهش را به وضوح نشان می‌دهد. این در حالی است با افزایش ۲۰۰ درجه‌ای دما از ۱۲۷۳ کلوین به ۱۴۷۳ کلوین، نیروی اکستروژن از حدود ۲۰ مگانیوتن به ۱۰ مگانیوتن کاهش پیدا کرده است که نشان‌دهنده کاهش شدید در نیروی اکستروژن می‌باشد. در واقع با افزایش ۲۰۰ درجه‌ای دمای اولیه شمش، نیروی اکستروژن به نصف رسیده است. علت این موضوع به اثر دما روی تنش سیلان مربوط می‌باشد. در واقع با افزایش دمای شمش، تنش سیلان ماده کاهش یافته و لذا مقاومت ماده در برابر تغییر شکل کاهش می‌یابد که این امر باعث کاهش نیروی اکستروژن می‌شود.



شکل ۴ منحنی نیروی اکستروژن برحسب مسافت طی شده توسط فک در دمای اولیه شمش مختلف.

همچنین σ_0 که برابر با تنش میانگین است، از رابطه زیر بدست می‌آید [23]:

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{1}{\ln ER} \int_0^{\ln ER} \sigma d\epsilon \quad (11)$$

در فرایند اکستروژن داغ باتوجه به بالا بودن دما، تنش سیلان به تغییرات دما وابسته بوده و همچنین نرخ کرنش نیز در مقدار آن مؤثر است. جانسون و کوک رابطه‌ای را برای تنش سیلان ارائه داده‌اند که وابستگی آن به کرنش، نرخ کرنش و دما را در نظر گرفته‌اند. این رابطه به صورت زیر می‌باشد [24]:

$$\sigma(T, \dot{\epsilon}, \epsilon) = (A + B \epsilon^n) \left[1 + \ln \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{T - T_f}{T_m - T_f} \right)^m \right] \quad (12)$$

پارامترهای این رابطه برای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در جدول (۴) آمده است.

جدول ۴ مقدار پارامترهای رابطه جانسون-کوک برای فولاد زنگ-

نزن ۳۰۴ [۲۴]

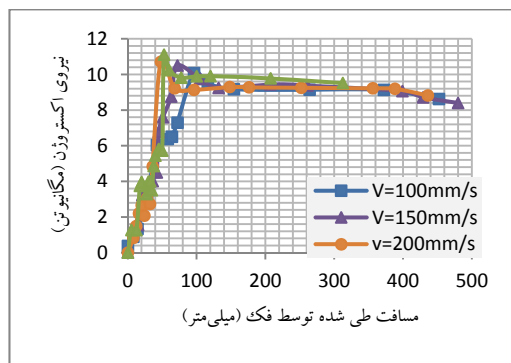
مقدار	A	B	C	n	m	T_f (K)	T_m (K)	$\dot{\epsilon}_0$ (s^{-1})
	۲۹۰/۸	۶۴۱/۵	۰/۴۰	۰/۵۱	۰/۵۴	۲۹۸	۱۷۲۷	۱

برای اینکه بتوان از رابطه استفاده کرد، نیاز به محاسبه نرخ کرنش فرایند است. نرخ کرنش متوسط در طول اکستروژن با استفاده از رابطه (۷) محاسبه می‌شود. اما در شکل‌دهی حرارتی، دمای قطعه به دلیل تغییر شکل حرارتی افزایش می‌یابد که این افزایش دما با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود [25]:

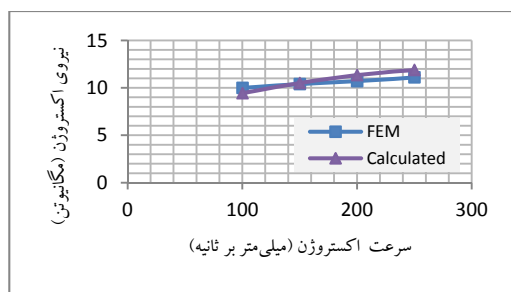
$$\Delta T_d = \frac{\eta \int \sigma d\epsilon}{\rho C_p} \quad (13)$$

همچنین در اثر اصطکاک بین شمش و قالب، مقداری حرارت تولید می‌شود که از آن در محاسبات صرف‌نظر شد.

افزایش ناچیز بوده و قابل صرف نظر است. لذا می توان گفت افزایش سرعت اکستروژن اثر چندانی روی نیروی اکستروژن ندارد که این موضوع در کار یانگ و همکاران [26] نیز مشاهده شد، هرچند در این کار مشخص شد که کاهش بیش از حد سرعت اکستروژن باعث کاهش دمای شمش در حین فرایند و لذا باعث افزایش نیروی اکستروژن می شود.



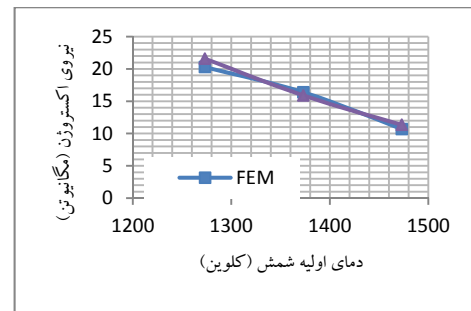
شکل ۶ منحنی نیروی اکستروژن برحسب مسافت طی شده توسط فک در سرعت اکستروژن های مختلف.



شکل ۷ بیشینه نیروی اکستروژن اجزای محدود و محاسبه شده برحسب سرعت اکستروژن

با مقایسه نتایج حاصل از مدل و نتایج محاسبه شده، حداکثر اختلاف بین نتایج حدود ۶٪ است که این میزان خطا در نتایج مدل قابل قبول است و لذا می توان صحت نتایج حاصل از مدل را تأیید کرد.

شکل (۸) منحنی نیروی اکستروژن برحسب مسافت فک را در نسبت اکستروژن های مختلف نشان می دهد. در این شکل نیز روند منحنی نیرو مشابه شکل های (۴ و ۶)



شکل ۸ بیشینه نیروی اکستروژن اجزای محدود و محاسبه شده برحسب دمای اولیه شمش

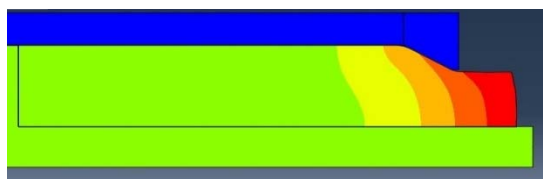
برای بررسی صحت نتایج، نیروی اکستروژن با استفاده از رابطه (۹) محاسبه شد و با نتایج بدست آمده از مدل مقایسه گردید که حاصل این مقایسه در شکل (۵) آمده است. این شکل بیشینه نیروی اکستروژن حاصل از مدل و محاسبه شده را برحسب دمای اولیه شمش نشان می دهد.

مقایسه نتایج نشان دهنده تطابق نتایج حاصل از مدل و محاسبه شده است، به گونه ای که حداکثر اختلاف بین نتایج ۵٪ است که این میزان خطا در نتایج مدل قابل قبول است.

شکل (۶) منحنی نیروی اکستروژن برحسب مسافت طی شده توسط فک را در سرعت اکستروژن های مختلف نشان می دهد. در این شکل نیز مشابه شکل (۴)، نیروی اکستروژن در ابتدای فرایند با افزایش سریع، به مقدار بیشینه خود می رسد و پس از آن روند کاهشی آن شکل می گیرد.

منحنی های شکل (۶) به طور واضح اثر ناچیز سرعت اکستروژن را روی نیروی اکستروژن نمایش می دهند. در واقع طبق آنچه در این شکل مشخص است، با افزایش سرعت اکستروژن از ۱۰۰ به ۲۵۰ میلی متر بر ثانیه، تنها یک مگانیوتن به نیروی اکستروژن افزوده شده است.

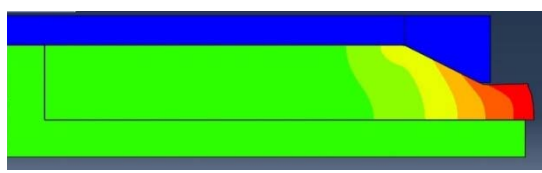
در شکل (۷) بیشینه نیروی اکستروژن بدست آمده از شبیه سازی و روابط تحلیلی در سرعت های مختلف نشان داده شده است. طبق این شکل با افزایش سرعت اکستروژن، نیروی اکستروژن افزایش یافته که این



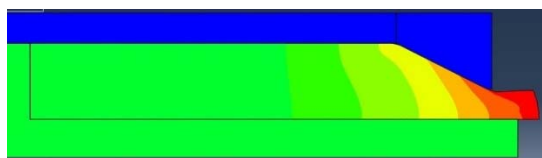
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

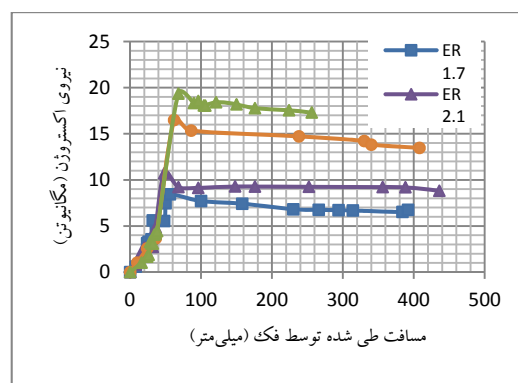
شکل ۹ جریان ماده (مسافت طی شده بخش‌های مختلف شمش) در نسبت اکستروژن‌های: (الف) ۱/۷، (ب) ۲/۱، (پ) ۲/۷،

(ت) ۳/۶

در شکل (۱۰) پیشینه نیروی اکستروژن بدست آمده از شبیه‌سازی و روابط تحلیلی در نسبت‌های اکستروژن مختلف نشان داده شده است. طبق این شکل با افزایش نسبت اکستروژن، نیروی اکستروژن با افزایش قابل توجهی روبرو شده است. با توجه به شکل، می‌توان گفت با دو برابر شدن نسبت اکستروژن، نیروی اکستروژن نیز تقریباً به دو برابر مقدار خود رسیده است. با این حال، نسبت اکستروژن بعد از دمای اولیه شمش، بیشترین اثر را روی نیروی اکستروژن دارد و طبق آنچه در کار هانسون و جانسون [12] نیز مشاهده شد، دمای اولیه شمش شدیدترین اثر را روی نیروی اکستروژن دارد.

است.

همان‌طور که در منحنی‌های شکل (۸) مشخص است، نسبت اکستروژن روی نیروی اکستروژن اثر قابل قبولی دارد. در واقع طبق آنچه در این شکل مشخص است، با افزایش نسبت اکستروژن از ۲/۱ به ۳/۶، نیروی اکستروژن از حدود ۱۱ مگانیوتن به حدود ۱۹ مگانیوتن می‌رسد. علت این افزایش را می‌توان در نحوه جریان یافتن ماده در نسبت اکستروژن‌های مختلف جست‌وجو کرد.



شکل (۸): منحنی نیروی اکستروژن برحسب مسافت طی شده توسط فک در نسبت اکستروژن‌های مختلف

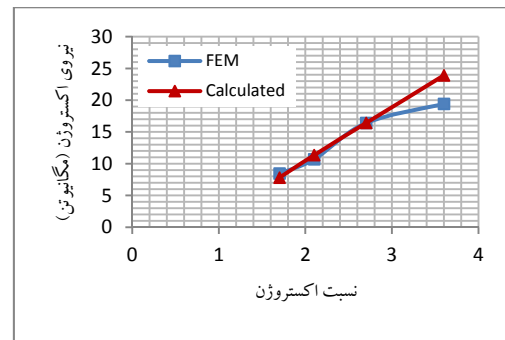
با افزایش نسبت اکستروژن، جریان ماده در کناره‌ها، که در تماس با سطح قالب و سنبه است، کند شده و در مرکز آن جریان ماده تندتر خواهد بود. این حالت جریان باعث آشفته‌گی حرکت ماده در خروج از قالب شده و مانع از رسیدن شمش به حالت پایدار می‌رسد. لذا برای گذر از این حالت و رسیدن به حالت پایدار (ناحیه ۲ در منحنی نیروی اکستروژن)، نیروی بیشتری به شمش وارد می‌شود. شکل (۹) جریان ماده را در زمان ۰/۴ ثانیه برای نسبت اکستروژن‌های مختلف نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت اکستروژن، تلاطم در جریان ماده بیشتر شده و ماده به صورتی خارج می‌شود که مرکز آن زودتر از کناره‌ها از قالب خارج می‌شود. در [23] نیز به این موضوع اشاره شده است.

از حدود ۱۰ مگانیوتن به حدود ۱۴ مگانیوتن می‌شود. همچنین با تغییر زاویه قالب به ۹۰ درجه و درواقع استفاده از قالب مسطح، نیروی اکستروژن به حدود ۲۰ مگانیوتن خواهد رسید. علت این افزایش را علاوه بر آنچه قبلاً درمورد جریان ماده گفته شد، می‌توان به شکل‌گیری منطقه مرده در پشت قالب، با افزایش زاویه آن، مرتبط دانست.

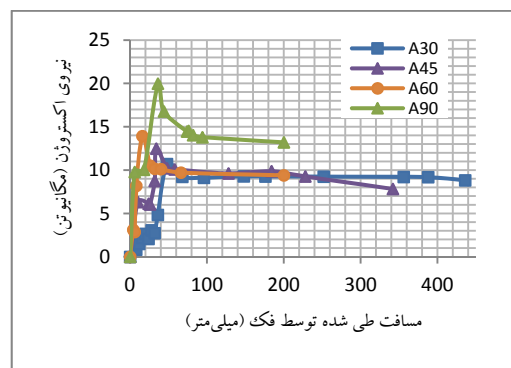
با افزایش زاویه قالب، به‌علت کاهش سیلان ماده، جریان ماده در کناره‌ها، که در تماس با سطح قالب و سنبه است، کند شده و در مرکز آن جریان ماده تندتر خواهد بود. این کندی جریان در کناره‌ها باعث می‌شود که برای عبور ماده از قالب، به نیروی بیشتری نیاز شود که نیروی اضافی صرف عبور ماده از پشت قالب می‌شود. شکل (۱۲) جریان ماده را در زمان ۰/۴ ثانیه برای زاویه قالب های مختلف نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش زاویه قالب، تلاطم در جریان ماده بیشتر شده و ماده به صورتی خارج می‌شود که مرکز آن زودتر از کناره‌ها از قالب خارج می‌شود. در [۲۳] و همچنین در کار سفوقلو و گدیگلی [۳] نیز به این موضوع اشاره شده است. این تلاطم در جریان ماده به‌گونه‌ای است که با افزایش زاویه قالب و شکل‌گیری منطقه مرده در پشت قالب، در زاویه مشخصی، بین لایه‌های ماده در پشت قالب، برش ایجاد شده و ماده برای پرکردن فضای خالی ایجاد شده در اثر گیرافتادن ماده در پشت قالب، جریان می‌یابد که این جریان ماده در شکل‌های (۱۲-پ و ۱۲-ت) مشخص است. شکل (۱۳) بیشینه نیروی اکستروژن بدست آمده از شبیه‌سازی و روابط تحلیلی را در زاویه قالب‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به شکل و نتایج حاصل از مدل، می‌توان گفت با تغییر زاویه قالب از ۳۰ درجه به ۹۰ درجه (تغییر نوع قالب از قالب مخروطی به قالب مسطح)، نیروی اکستروژن تقریباً دو برابر می‌شود. درواقع می‌توان گفت افزایش زاویه قالب و تغییر نوع قالب از مخروطی



شکل ۱۰ بیشینه نیروی اکستروژن حاصل از مدل و محاسبه شده برحسب نسبت اکستروژن

با مقایسه نتایج حاصل از مدل و نتایج محاسبه شده، حداکثر اختلاف بین نتایج حدود ۱۸٪ است که این میزان خطا را می‌توان ناشی از تولید حرارت در اثر اصطکاک قالب و شمش دانست که در محاسبات در نظر گرفته نشد. شکل (۱۱) منحنی نیروی اکستروژن برحسب مسافت فک را در زاویه قالب‌های مختلف نشان می‌دهد. در این شکل نیز تغییرات نیروی اکستروژن مشابه شکل‌های (۴ و ۶ و ۸) می‌باشد.

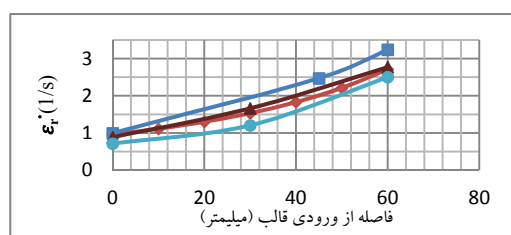


شکل ۱۱ منحنی نیروی اکستروژن برحسب مسافت طی شده توسط فک در زاویه قالب‌های مختلف: A30: ۳۰ درجه، A45: ۴۵ درجه، A60: ۶۰ درجه، A90: ۹۰ درجه

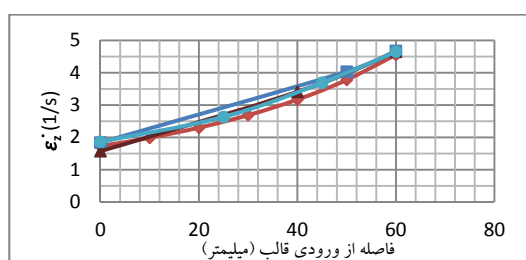
همان‌طور که در منحنی‌های شکل (۱۱) مشخص است، زاویه قالب روی نیروی اکستروژن اثرگذار هست. طبق آنچه در شکل مشخص است، افزایش زاویه قالب، باعث افزایش نیروی اکستروژن می‌شود و تغییر زاویه قالب از ۳۰ درجه به ۶۰ درجه موجب افزایش نیروی اکستروژن

کرنش حاصل از اجزای محدود و روابط محاسباتی (رابطه ۲) تا رابطه (۶)) را در منطقه تغییرشکل (دهانه ورودی قالب تا دهانه خروجی قالب) در دماهای اولیه شمش مختلف نشان می‌دهد. به جز نرخ کرنش در جهت اکستروژن، جهت سایر اجزای نرخ کرنش در خلاف جهت خود و به سمت خروجی قالب می‌باشد.

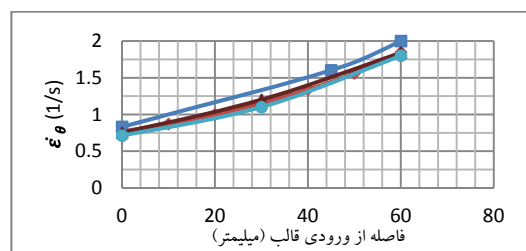
منحنی‌های موجود در شکل نشان می‌دهد که دمای اولیه شمش، نرخ کرنش را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد. هرچند اختلاف ناچیزی بین منحنی نرخ کرنش در دماهای مختلف وجود دارد که قابل چشم‌پوشی است. همچنین بین نتایج حاصل از مدل و روابط برای نرخ کرنش جزئی انطباق مشهود است. همچنین شکل (۱۴) نشان می‌دهد که با نزدیک شدن به خروجی قالب، نرخ کرنش‌های جزئی افزایش می‌یابد. وجود نرخ کرنش در جهت θ (شکل ۱۴-ج) بیانگر آن است که در حین تغییرشکل شمش و خروج آن از قالب، شمش دچار پیچش نیز می‌شود.



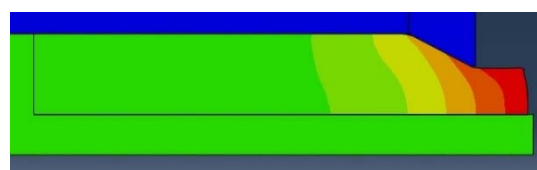
(الف)



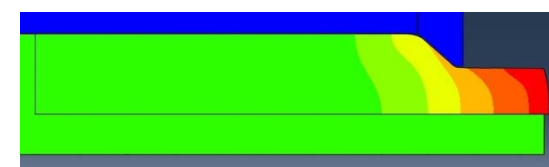
(ب)



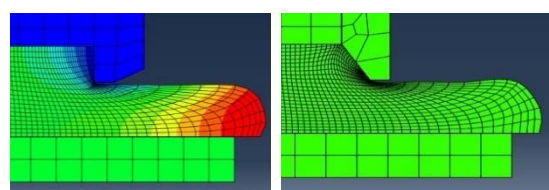
(پ)



(الف)



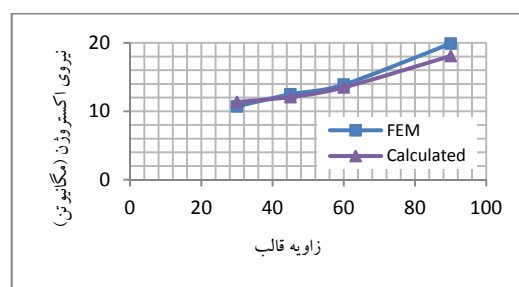
(ب)



(ت)

(پ)

شکل ۱۲ جریان ماده (مسافت طی شده بخش‌های مختلف شمش) در زاویه قالب‌های؛ (الف) ۳۰ درجه، (ب) ۴۵ درجه، (پ) ۶۰ درجه، (ت) ۹۰ درجه



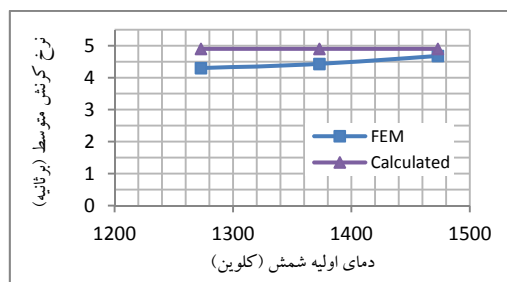
شکل ۱۳ بیشینه نیروی اکستروژن حاصل از مدل و محاسبه شده برحسب زاویه قالب

با مقایسه نتایج حاصل از مدل و نتایج محاسبه شده، حداکثر اختلاف بین نتایج حدود ۹٪ است که علت این میزان خطا را نیز مشابه آنچه قبلاً گفته شد، می‌توان ناشی از تولید حرارت در اثر اصطکاک قالب و شمش دانست که در محاسبات در نظر گرفته نشده است.

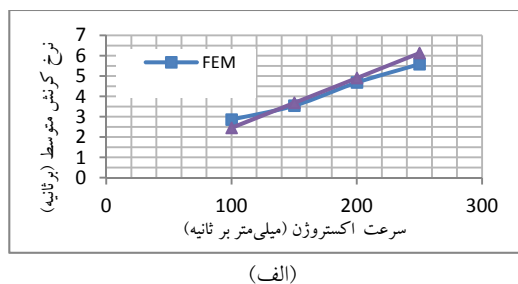
اثر پارامترهای اولیه روی نرخ کرنش و اجزای آن. از آنجایی که در شبیه‌سازی فرایند از مدل متقارن محوری دوبعدی استفاده شد، لذا نتایج بدست آمده نیز در مختصات استوانه‌ای می‌باشد. شکل (۱۴) مؤلفه‌های نرخ

برای بیان بهتر و مشاهده واضح تر هندسی بودن نرخ کرنش، نتایج مربوط به نرخ کرنش متوسط که از مدل اجزای محدود و روابط تحلیلی بدست آمده است، در شکل (۱۶) برای تغییر سرعت اکستروژن، نسبت اکستروژن و زاویه قالب، آورده شده است.

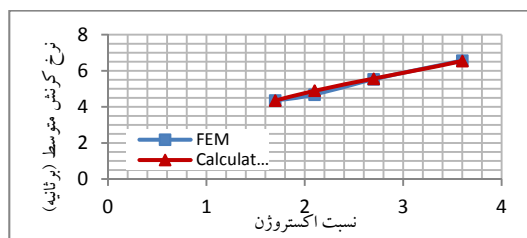
همانطور که در شکل (۱۶) مشاهده می شود، سرعت اکستروژن و نسبت اکستروژن روی نرخ کرنش متوسط اثر مستقیم دارد ولی نرخ کرنش متوسط مستقل از زاویه قالب است که این موضوع در رابطه (۷) نیز به وضوح مشخص است. با این حال، با توجه به شکل (۱۷) و روابط (۲) تا (۶)، زاویه قالب روی مؤلفه های نرخ کرنش مؤثر است.



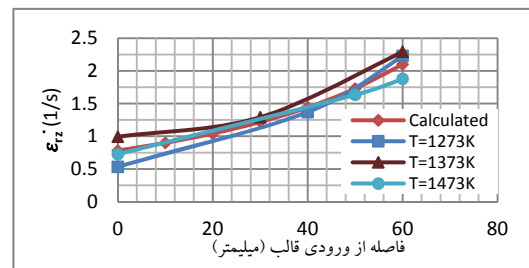
شکل ۱۵ نرخ کرنش متوسط اجزای محدود و محاسبه شده برحسب دمای اولیه شمش



(الف)



(ب)



(ت)

شکل ۱۴ مؤلفه های نرخ کرنش محاسبه شده و حاصل از مدل در دماهای اولیه شمش مختلف؛ ϵ_r (الف)، ϵ_z (ب)، ϵ_θ (ج)، ϵ_{rz} (د)

از آنجایی که بیشترین سرعت حرکت ماده در لحظه خروج از قالب است، اجزای نرخ کرنش نیز در خروجی قالب به مقدار بیشینه خود می رسند که این موضوع در شکل (۱۴) به وضوح مشخص است.

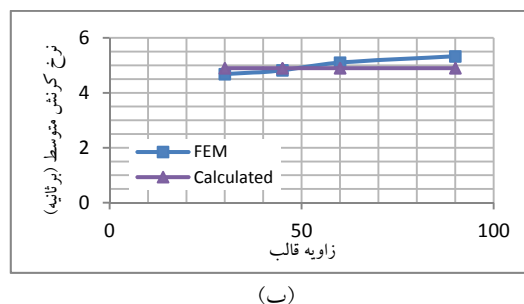
در شکل (۱۵) نرخ کرنش متوسط حاصل از مدل و محاسبه شده با استفاده از رابطه (۷)، در منطقه تغییر شکل، برحسب دمای اولیه شمش آورده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش دما تغییر چندانی در نرخ کرنش متوسط در منطقه تغییر شکل ایجاد نمی شود. با این وجود، با توجه به روابط مربوط به مؤلفه های نرخ کرنش (رابطه (۲) تا رابطه (۶)) و همچنین رابطه (۷) که مربوط به نرخ کرنش متوسط است، مشاهده می شود که نرخ کرنش یک پارامتر هندسی بوده و مستقل از دما می باشد. لذا این افزایش ناچیز در اثر تغییر دما نبوده و به همراه اختلاف بین نتایج محاسبه شده و نتایج حاصل از مدل، می تواند به شرایط محاسباتی مدل برگردد.

شکل (۱۷) نرخ کرنش در جهت اکستروژن را برای نتایج حاصل از مدل اجزای محدود و نتایج بدست آمده از رابطه (۴) نشان می دهد. با افزایش زاویه قالب، نرخ کرنش افزایش یافته است. این افزایش را می توان با مقایسه مقدار نرخ کرنش در خروجی قالب مشاهده کرد، به طوری که در زاویه قالب ۳۰ درجه، نرخ کرنش در خروجی قالب، حدود ۴/۵ بر ثانیه و در زاویه قالب ۴۵ درجه، نرخ کرنش در خروجی قالب، حدود ۱۰ بر ثانیه می باشد.

اکستروژن و نسبت اکستروژن، افزایش یافته است. با این حال منحنی‌های مربوط به رابطه (۱۲) سیر صعودی را در تنش سیلان نشان می‌دهد.

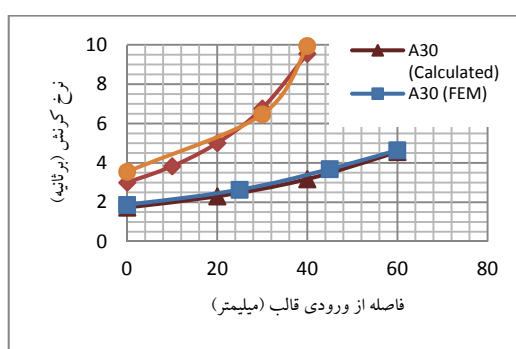
روند صعودی موجود در منحنی‌های مربوط به رابطه (۱۲) به این علت است که در محاسبات انجام شده، افزایش دما در حین فرایند، در رابطه در نظر گرفته نشد. در واقع با ثابت فرض کردن دما در محاسبات، با افزایش کرنش، تنش سیلان ماده نیز افزایش می‌یابد.

این درحالی است که در شرایط واقعی، کار مکانیکی باعث افزایش دما می‌شود و در اکستروژن نیز با توجه به اینکه تغییر شکل شدید انجام می‌شود، حرارت تولید می‌شود. به گونه‌ای که این تولید حرارت که حدود ۹۸٪ کار انجام شده را شامل می‌شود، علاوه بر اینکه با افت دما در قطعه به علت انتقال حرارت بین شمش و تجهیزات فرایند مقابله می‌کند، بلکه باعث افزایش دمای قطعه نیز می‌شود. این افزایش دما باعث کاهش مقاومت ماده در برابر تغییر شکل و در پی آن کاهش تنش سیلان ماده می‌شود. شکل (۱۹) بیشینه افزایش دما را در دو حالت نتایج حاصل از مدل اجزای محدود و نتایج حاصل از محاسبه رابطه (۱۳)، در دماهای اولیه مختلف، سرعت اکستروژن‌های مختلف و نسبت اکستروژن‌های مختلف نشان می‌دهد.



(پ)

شکل ۱۶ نرخ کرنش متوسط محاسبه شده و حاصل از مدل اجزای محدود برحسب (الف) سرعت اکستروژن، (ب) نسبت اکستروژن، (ج) زاویه قالب

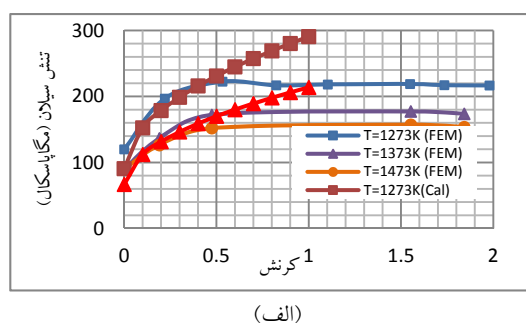


شکل ۱۷ نرخ کرنش محاسبه شده و حاصل از مدل در جهت اکستروژن (۴) در زاویه قالب‌های مختلف؛ A30: ۳۰ درجه، A45: ۴۵ درجه

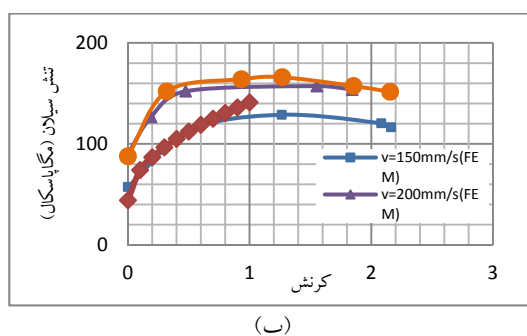
طبق آنچه در شکل‌های (۱۶ و ۱۷) مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از مدل اجزای محدود و نتایج حاصل از روابط تحلیلی، انطباق خوبی را نشان می‌دهد و حداکثر اختلاف بین نتایج حدود ۸٪ بوده که قابل قبول می‌باشد.

اثر پارامترهای اولیه روی تنش سیلان. شکل (۱۸)

منحنی‌های تنش سیلان برحسب کرنش پلاستیک حاصل از مدل اجزای محدود و رابطه (۱۲) را در دماهای اولیه شمش مختلف، سرعت اکستروژن‌های مختلف، نسبت اکستروژن‌های مختلف و زاویه قالب‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که در منحنی‌های مربوط به مدل اجزای محدود مشاهده می‌شود، تنش سیلان ابتدا افزایش یافته و سپس به حالت تقریباً ثابتی می‌رسد. همچنین مقدار تنش سیلان با افزایش دما، کاهش یافته و با افزایش سرعت



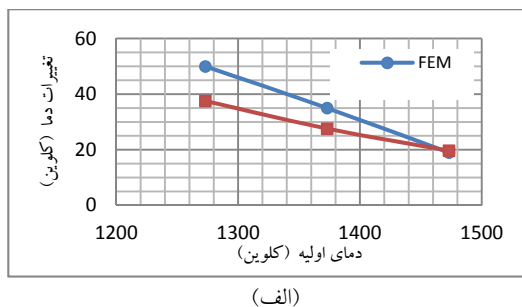
(الف)



(ب)

می‌شود. لذا از آنجایی که کاهش دمای اولیه و افزایش سرعت اکستروژن، باعث افزایش کار مورد نیاز تغییر شکل می‌شود، باتوجه به تبدیل ۹۸٪ کار تغییر شکل به حرارت، افزایش دمای بیشتری اتفاق می‌افتد.

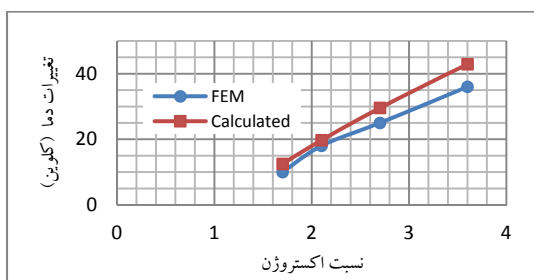
همانطور که در شکل (۱۹) مشاهده می‌شود، حداکثر اختلاف بین نتایج حاصل از مدل اجزای محدود و نتایج حاصل از رابطه (۱۳) حدود ۱۵٪ است که از دلایل آن می‌توان به صرف نظر کردن از محاسبه حرارت تولیدی در اثر اصطکاک بین قالب و شمش به علت کم بودن مقدار آن دانست.



(الف)

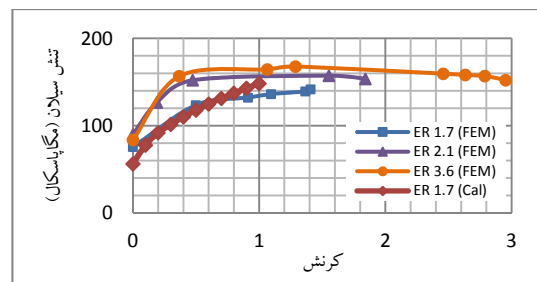


(ب)

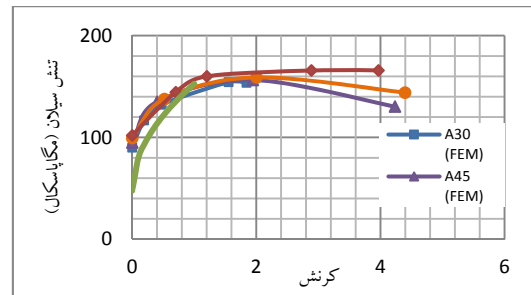


(پ)

شکل ۱۹ بیشینه افزایش دما حاصل از مدل اجزای محدود و رابطه (۱۳) در (الف) دماهای اولیه شمش مختلف، (ب) سرعت اکستروژن‌های مختلف، (ج) نسبت اکستروژن‌های مختلف



(پ)



(ت)

شکل ۱۸ منحنی‌های تنش سیلان - کرنش پلاستیک حاصل از مدل اجزای محدود و رابطه تحلیلی در (الف) دماهای اولیه شمش مختلف، (ب) سرعت اکستروژن‌های مختلف، (ج) نسبت اکستروژن‌های مختلف، (د) زاویه قالب‌های مختلف

همان‌طور که در شکل (۱۹ الف و ب) مشاهده می‌شود، با کاهش دمای اولیه شمش، یا افزایش سرعت اکستروژن و یا افزایش نسبت اکستروژن، میزان افزایش در دمای شمش در حین عملیات اکستروژن بیشتر می‌شود. روند تغییرات دما وابسته به دمای اولیه شمش و سرعت اکستروژن، در کار یانگ و همکارانش [26] که روی آلیاژ مقاوم به خوردگی ۸۲۵ آلیاژی انجام شده نیز مشابه آن چیزی است که از این کار بدست آمده است.

روند مورد بحث، در دو حالت محاسبه شده و نتایج حاصل از مدل اجزای محدود به وضوح مشخص است. علت این موضوع به رابطه تنش سیلان ماده با دما و رابطه دما با کار تغییر شکل برمی‌گردد. در واقع با کاهش دمای اولیه شمش، تنش سیلان ماده افزایش یافته و با افزایش تنش سیلان ماده، مقاومت آن در برابر کار تغییر شکل بیشتر می‌شود و لذا میزان کار انجام شده برای انجام تغییر شکل مورد نظر بیشتر می‌شود. همچنین افزایش سرعت فرایند باعث افزایش کار مورد نیاز برای تغییر شکل

نتیجه‌گیری

- زاویه قالب تأثیر چندانی روی نیروی اکستروژن ندارد و به بیانی دیگر نسبت به سایر متغیرها تأثیر آن ناچیز است. به‌طوری که با افزایش زاویه قالب از ۳۰ درجه به ۶۰ درجه حدود سه مگانیوتن به نیروی اکستروژن افزوده می‌شود. با این حال نوع قالب اثر قابل قبولی روی نیروی اکستروژن دارد، به‌طوری که انجام فرایند با قالب مخروطی زاویه ۳۰ درجه، حدود نیمی از نیروی موردنیاز فرایند با قالب مسطح را نیاز دارد.

- پارامترهای بهینه بدست آمده برای انجام فرایند اکستروژن لوله فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴، استفاده از دمای اولیه شمشال حدود ۱۴۷۳ کلوین، سرعت اکستروژن بین ۱۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌متر برثانیه، نسبت اکستروژن کمتر از ۲/۷ و ترجیحا ۲/۱ و کمتر از آن و زاویه قالب کمتر از ۴۵ درجه و ترجیحا ۳۰ درجه و پایین‌تر برای عدم شکل‌گیری منطقه مرده و یا کاهش محدوده این منطقه، می‌باشد که شرایط انجام فرایند با کمترین نیروی اکستروژن را فراهم می‌کند.

- دمای اولیه شمشال بیشترین اثر را روی نیروی اکستروژن داد، به‌طوری که با افزایش دمای اولیه از ۱۲۷۳ به ۱۴۷۳ کلوین، نیروی اکستروژن نصف شده و از حدود ۲۰ مگانیوتن به حدود ۱۰ مگانیوتن رسید. به‌عبارتی دیگر با افزایش ۱۶٪ دمای اولیه، نیروی حدود ۵۰٪ کاهش یافت.

- سرعت اکستروژن، اثر ناچیزی روی نیروی اکستروژن دارد، به‌طوری که با افزایش سرعت اکستروژن از ۱۰۰ به ۲۰۰ میلی‌متر برثانیه، حدود یک مگانیوتن به نیروی اکستروژن اضافه می‌شود. به‌عبارتی دیگر با دو برابر شدن سرعت اکستروژن، حدود ۸٪ افزایش در نیروی اکستروژن ایجاد شد.

- نسبت اکستروژن نیز مانند دمای اولیه شمش، اثر قابل توجهی روی نیروی اکستروژن دارد، که بیشترین علت آن تغییر سیلان ماده با تغییر نسبت اکستروژن و در واقع با افزایش نسبت اکستروژن، جریان آشفته‌تر شده که موجب افزایش نیروی موردنیاز برای جریان یافتن ماده از دهانه قالب می‌شود.

مراجع

1. Li L., Zhang H., Zhou J., Duszczek J., Li G.Y., Zhong Z.H., "Numerical and Experimental Study on the Extrusion through a Porthole Die to Produce a Hollow Magnesium Profile with Longitudinal Weld Seams", *Materials and Design*, Vol. 29, pp. 1190-11098, (2008).
2. Guo L.G., Dong K.K., Zhang B.J., Yang H., Zheng W.D., Liu X.W., "Dynamic Recrystallization Rules in Needle Piercing Extrusion for AISI304 Stainless Steel Pipe", *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 22, pp. 519-527, (2012).
3. Sofuoglu H., Gedikli H., "Physical and Numerical Analysis of Three Dimensional Extrusion Process", *Computational Materials Science*, Vol. 31, pp. 113-124, (2004).
4. Kobayashi S., Oh S., Altan T., "Metal Forming and the Finite-Element Method", Oxford University Press, (1989).
5. Fietier N., Krahenbuhl Y., Vialard M., "New methods for the fast simulations of the extrusion process of hot metals", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp. 2244-2259, (2009).
6. Hansson S., Jansson T., "Sensitivity Analysis of a Finite Element Model for the Simulation of Stainless

- Steel Tube Extrusion”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 210, pp. 1386-1396, (2010).
7. Damodaran D., Shivpuri R., “Prediction and Control of Part Distortion during the Hot Extrusion of Titanium Alloys”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 150, pp. 70-75, (2004).
 8. Li L.X., Rao K.P., Lou Y., Peng D.S., “A Study on Hot Extrusion of Ti-6Al-4V Using Simulations and Experiments”, *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol. 44, pp. 2415-2425, (2002).
 9. Hansson S., “Modeling of the Stainless Steel Tube Extrusion Process”, DOC, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Lulea University of technology, (2009).
 10. Epler M.E., Misiolek W.Z., “Novel Billet Design for Co-extrusion of Ferrous Material Tubes”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 429, pp. 43-50, (2006).
 11. Sivaprasad P.V., Venugopal S., Davies C.H.J., Prasad Y.V., “Identification of Optimum Process Parameters for Hot Extrusion Using Finite Element Simulation and Processing and Processing Maps”, *Modelling and Simulation in Materials Science*, Vol. 12, pp. 285-291, (2004).
 12. Czarkowski P., Krawczynska A.T., Slesinski R., Brynk T., Budniak J., Lewandowska M., Kurzydowski K.J., “Low Temperature Mechanical Properties of 316L Type Stainless Steel after Hydrostatic Extrusion”, *Fusion Engineering and Design*, Vol. 86, pp. 2517-2521, (2011).
 13. Alfaro I., Bel D., Cueto E., Doblare M., Chinesta F., “Three-dimensional simulation of aluminium extrusion by the α -shape based natural element method”, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 195, pp. 4269-4286, (2006).
 14. Hansson S., Fisk M., “Simulations and Measurements of Combined Induction Heating and Extrusion Processes”, *Finite Elements in Analysis and Design*, Vol. 46, pp. 905-915, (2010).
 15. Gouveria B.P.P.A., Rodrigues J.M.C., Martins P.A.F., Bay N., “Physical Modeling and Numerical Simulation of the round-to-square Forward Extrusion”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 112, pp. 244-251, (2001).
 16. Paine A., Aloe M., Walters J., “Simulation of Hot Extrusion Processes”, *Aluminum Extrusion*, Vol. 7, pp. 39-44, (2002).
 17. Lenard J.G., Pietrzyk M., Cser L., “Mathematical and physical simulation of the properties of hot rolled”, Elsevier, Tokyo, (1999).
 18. Hansson S., “Modeling of the Stainless Steel Tube Extrusion Process”, DOC, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Lulea University of technology, (2009).
 19. Haghighat H., Moradmand M., “Upper Bound Analysis of Thick Wall Tubes Extrusion Process Through Rotating Curved Dies”, *Mechanica*, Vol. 48, pp. 1947-1958, (2013).
 20. Chang K.T., Choi J.C., “Upper-Bound Solutions to Tube Extrusion Problems Through Curved Dies”, *Journal of Engineering for Industry*, pp. 1108-1111, (1972).
 21. Park S.S., You B.S., Yoon D.J., Effect of the Extrusion Conditions on the Texture and Mechanical

- Properties of Indirect-Extruded Mg-3Al-1Zn Alloy”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp. 5940-5943, (2009).
22. Ebrahimi R., Reihanian M., Kanaani M., Moshksar M.M., “An Upper-Bound Analysis of the Tube Extrusion Process”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 199, pp. 214-220, (2008).
23. Hoffmanner A.L., ”Metal Forming Interrelation between Theory and Practice”, Plenum Press, New York, (1971).
24. Bosetti P., Maximiliano C., Bort G., Bruschi S., “Identification of Johnson-Cook and Tresca’s Parameters for Numerical Modeling of AISI-304 Machining Processes”, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, Vol. 135, pp. 1-8, (2013).
25. Li L., Zhou J., Duszczek J., “Determination of a Constitutive Relationship for AZ31B Magnesium Alloy and Validation Through Comparison between Simulated and Real Extrusion”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 172, pp. 372-380, (2006).
26. Yang L., Geng Z., Zhang M., Dong J., “Study on Hot Deformation Behavior and Numerical Simulation for Hot Extrusion Process of Corrosion Resistant 825 Alloy”, *Procedia Engineering*, Vol. 27, pp. 997-1007, (2012).
27. Roberts G., Krauss G., Kennedy R., “Tool Steels”, 5th Edition, ASM International, USA, (1998).

ساختار، ریز ساختار، خواص مغناطیسی، الکترومغناطیسی و دی الکتریک فریت نانو ساختار منگنز- روی تولید شده به روش ساخت احتراقی گلیسین-نیترات*

زهره ملک نژاد^(۱) خلیل الله قیصری^(۲) عباس هنربخش رئوف^(۳)

چکیده

در این پژوهش، پودر فریت $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش ساخت احتراقی گلیسین-نیترات، در نسبت‌های مختلفی از گلیسین به نیترات تهیه شد. ارزیابی‌های فازی به کمک روش پراش پرتو ایکس نشان داد که فاز فریت منگنز- روی با ساختار بلوری اسپینل به صورت موفقیت آمیزی در تمامی نمونه‌ها ایجاد شده است. خصوصیات مغناطیسی به کمک مغناطش‌سنج نمونه مرتعش تعیین شد. مغناطش اشباع در محدوده $59.5 - 63.3 \text{ emu/g}$ برای نمونه‌های تولید شده مشاهده گشت. ویژگی‌های دی‌الکتریک و الکترومغناطیس به کمک دستگاه $LCR\text{-meter}$ ارزیابی شد. نمونه تولید شده در کمترین نسبت سوخت به نیترات دارای کمترین تلفات مغناطیسی و بیشترین نفوذ پذیری مغناطیسی است. طیف نگاری امپدانس تنها حضور یک نیم دایره را نشان داده که بیانگر اثر غالب مرز دانه در رفتار مواد مورد مطالعه است.

واژه‌های کلیدی فریت منگنز- روی؛ روش احتراقی گلیسین-نیترات؛ ثابت دی الکتریک؛ طیف‌نگاری امپدانس

Structure, Microstructure, Magnetic, Electromagnetic and Dielectric Properties of Nanostructured Mn–Zn Ferrite Synthesized through Glycine-Nitrate Combustion Process

Z. Maleknezhad Kh. Gheisari A. Honarbakhsh Raouf

Abstract

In this work, $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite powders were prepared through glycine-nitrate combustion method at different molar ratios of glycine to nitrate. X-ray diffraction patterns showed that samples crystallized successfully in a spinel-type structure in all reactions. Magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer. The saturation magnetization values of the as-synthesized samples were found to be in the range of $59.5\text{-}63.3 \text{ emu/g}$. Dielectric and electromagnetic properties were examined by a LCR meter. The sample synthesized at the lowest G/N ratio showed the lowest magnetic loss and the highest permeability. The complex impedance analysis illustrated only one semicircle indicating the predominant effect of grain boundary property of the material.

Key words Mn-Zn ferrite; Nanocrystalline; Glycine–Nitrate combustion process; Dielectric constant; Impedance spectroscopy

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۵/۲۵ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۵/۱/۳۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه سمنان، ایران.

Email: khgheisar@scu.ac.ir

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه سمنان، ایران.

مقدمه

فریت‌های نرم دسته مهمی از مواد فری مغناطیس محسوب می‌گردد. در میان فریت‌های نرم، دو فریت منگنز-روی و فریت نیکل-روی از منظر کاربردی اهمیت ویژه‌ای دارد [1]. فریت منگنز-روی در بسامد های بالا (۸-۱۰ MHz)، نفوذپذیری بالا، مغناطش اشباع بالا، پسماند مغناطیسی و تلفات مغناطیسی اندک دارد [2,3] علاوه بر آن، دمای کوری، ناهمسانگردی بلوری و مغناطش پسماند نسبتا اندکی دارد [4,1] از جمله کاربرد این دسته از فریت‌ها می‌توان به هسته القاگرها و ترانسفورماتورها، ادوات مورد استفاده در ضبط صوت، تداخل امواج الکترومغناطیس، وسایل مایکروویو، حسگرهای گازی، و همچنین در بیومواد در درمان سرطان‌ها و دارورسانی اشاره کرد [5,6].

نانو ذرات فریت منگنز-روی به روش‌های مختلفی نظیر آسیاکاری مکانیکی [7]، سل-ژل [8]، رسوب‌دهی همزمان شیمیایی [9]، روش هیدروترمال [10] و روش احتراقی [3,6,7] تولید شده است. روش احتراقی برای بدست آمدن نانوذراتی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر و سطوح بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد [3]. یکی از منابع تولید حرارت که اخیرا در روش‌های احتراقی مورد توجه قرار گرفته، امواج مایکروویو است. انرژی مایکروویو مواد را در سطح مولکولی گرم می‌کند؛ به گونه‌ای که ماده از سطح تا حجم به صورت یکنواخت گرم می‌شود. روش احتراقی به کمک امواج مایکروویو دارای مزیت‌هایی نظیر آسان بودن فرآیند و پیچیده نبودن تجهیزات فرآیند، کوتاه بودن زمان واکنش، ایجاد گرمای یکنواخت و تشکیل ترکیب همگن از لحاظ شیمیایی است [12].

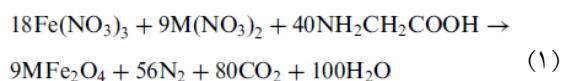
یکی از سوخت‌های مطرح در زمینه تولید فریت-های مغناطیسی به روش‌های احتراقی، سوخت گلیسین می‌باشد. این سوخت به دلیل بازده حرارتی بالا، تولید نانوذرات سرامیکی و حصول ناخالصی‌های اندک، در میان سایر سوخت‌ها، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار شده است [13]. یکی از متغیرهای روش احتراقی، نسبت مولی سوخت به اکسند است. این نسبت می‌تواند

مشخصه‌هایی نظیر مورفولوژی، اندازه ذرات، دمای احتراق و درجه خلوص محصول نهایی را تحت تاثیر خود قرار دهد [14].

در این پژوهش، اثر نسبت مولی سوخت گلیسین به نیترات فلزی (G/N) بر ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی، الکترومغناطیسی و دی الکتریک فریت منگنز-روی تولیدی به روش احتراقی مورد بررسی قرار گرفته است. مطابق با آخرین یافته‌های محققین، این اولین مطالعه جامعی است که با در نظر گرفتن مقادیر مختلفی از سوخت گلیسین، خواص متنوعی از فریت منگنز-روی را مورد ارزیابی قرار می‌دهد.

مواد و روش تحقیق

پودر نانو ساختار فریت منگنز-روی با ترکیب شیمیایی $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش ساخت احتراقی تولید شد. به این منظور، نیترات فلزی $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ به عنوان اکسند و گلیسین (H_2NCH_2COOH) به عنوان کاهنده مورد استفاده قرار گرفت. به طور کلی به منظور تشکیل فریت با ساختاری بلوری اسپینل از نیترات آهن سه ظرفیتی و نیترات‌های فلزات دو ظرفیتی استفاده می‌شود. در نسبتی از مقدار سوخت به اکسند که واکنش بدون نیاز به اکسیژن محیط و بدون تولید گاز اکسیژن اضافی صورت می‌پذیرد، شرایط استوکیومتری گفته می‌شود. در این شرایط رابطه کلی واکنش احتراقی به صورت رابطه (۱) ارائه می‌گردد:



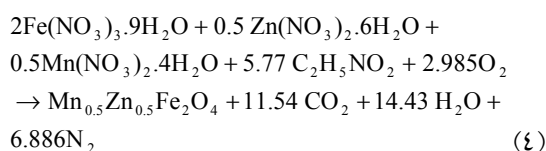
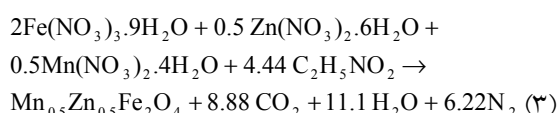
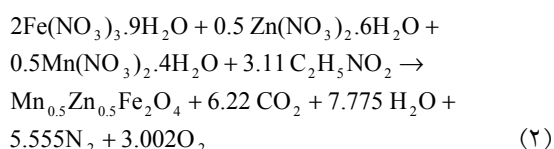
با توجه به رابطه بالا، در شرایط استوکیومتری به ازای ۵۴ مول نیترات مربوط به آهن سه ظرفیتی و ۱۸ مول نیترات مربوط به فلزات دو ظرفیتی، از ۴۰ مول گلیسین استفاده شده است. بنابراین نسبت مولی گلیسین به کل نیترات مورد استفاده معادل است با: ۰/۵۶.

در این تحقیق، میزان سوخت مورد استفاده در سه نسبت ۳۰ درصد مولی کمتر از مقدار استوکیومتری

یک خازن، خواص دی الکتریک آن به کمک دستگاه LCR-meter بررسی شود.

نتایج و بحث

الف: ترمودینامیک احتراق. روش ساخت احتراقی در واقع یک واکنش شیمیایی است که با توجه به مقدار سوخت، مقادیر نسبی محصولات و به دنبال آن آنتالپی واکنش تغییر می‌کند. معادله‌های واکنش احتراقی به ترتیب برای نسبت سوخت کم ($G/N=0/39$)، استوکیومتری ($G/N=0/56$) و غنی از سوخت ($G/N=0/72$) در زیر آورده شده است:



با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی موجود در جدول (۱) برای واکنش دهنده‌ها و محصولات مختلف [۱۷-۱۵]، آنتالپی واکنش احتراق قابل محاسبه است. همچنین با توجه به روابط (۲) الی (۴)، می‌توان میزان گازهای آزاد شده به ازای تولید یک مول فريت را به دست آورد. در جدول (۲)، مقادیر آنتالپی واکنش و مقدار مولی گازهای حاصل از احتراق آمده است. مطابق با انتظار، افزایش میزان سوخت همراه با افزایش گرمای واکنش و مقدار مولی گازهای حاصل از احتراق است. لازم به ذکر است که گرمای واکنش حاصل از احتراق (و به دنبال آن دمای واکنش) تنها با اتکا به روابط بالا به دست آمده است. در عمل با توجه به وابسته بودن واکنش احتراقی به اکسیژن محیط در نمونه‌های غنی از

($G/N=0/39$)، مقدار استوکیومتری ($G/N=0/56$) و ۳۰ درصد مولی بیشتر از مقدار استوکیومتری ($G/N=0/72$) در نظر گرفته شد. نیترا ت فلزات و سوخت با نسبت-های مختلف یاد شده، در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد تا محلول همگن اولیه حاصل شود. محلول در ظرف شیشه‌ای ریخته شد و سپس در مایکروویو آشپزخانه قرار گرفت تا آب اضافی محلول تبخیر شده و با یک انفجار کوچک احتراق صورت گیرد. محصول این احتراق، خاکستر به همراه مقدار زیادی گاز آزاد شده بود.

تحلیل فازی و تخمین اندازه بلورک و پارامتر شبکه با استفاده از روش پراش پرتوی ایکس با پرتو CuK_α و اندازه گام $0/02^\circ$ درجه انجام شد. به منظور ارزیابی فازی الگوهای پراش از نرم‌افزار X-Pert استفاده شد. اندازه بلورک از روی آگوی‌های پراش پرتو ایکس و به کمک روش شرر محاسبه شد [۱۴]. ارزیابی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FE-SEM) صورت گرفت. خواص مغناطیسی پودر-های تولیدی به کمک مغناطش سنج نمونه مرتعش (VSM) اندازه‌گیری شد.

برای سنجش خواص الکترومغناطیسی از دستگاه القا، ظرفیت و مقاومت سنج (LCR-meter) استفاده شد. بدین منظور پودرها با قالبی به شعاع خارجی $20/4$ میلی‌متر و داخلی $9/9$ میلی‌متر تحت فشار 300 مگاپاسکال، به صورت حلقه درآمد و سپس با سیم مسی روکش‌دار با قطر سطح مقطع $0/25$ میلی‌متر، به تعداد ۱۰۰ دور سیم پیچی شد. برای اندازه‌گیری دمای کوری، نمونه‌های سیم‌پیچی شده در کوره قرار داده شد و تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی در بسامد ۱ کیلوهرتز نسبت به دما ثبت شد. برای بررسی خواص دی-الکتریک، پودرها با قالبی به شعاع $10/18$ میلی‌متر تحت فشار 300 مگاپاسکال، به شکل قرص درآمد. سطوح قرص‌ها با چسب نقره پوشانده شد تا با تبدیل نمونه به

واکنش و محدودیت دست‌یابی به اکسیژن، واکنش ممکن است در برخی اجزاء به صورت کامل به پیش نرود و ساختار نهایی در همه جا به یکسان شکل نگیرد. بنابراین ناخالصی‌هایی در محصول نهایی مشاهده شده است. بر مبنای تحقیق صورت گرفته توسط هوانگ و همکاران [15]، دمای واقعی نیز نسبت به دمای تئوری محاسبه شده از واکنش‌های احتراق انحراف قابل توجهی می‌یابد؛ به نحویکه در نمونه‌های بسیار غنی از سوخت، اشتعالی ایجاد نمی‌شود.

جدول ۱ آنتالپی تشکیل و ظرفیت گرمایی ترکیبات اولیه و محصولات در واکنش ساخت احتراقی گلیسین-نیترات

[15-17]

ترکیب	ΔH_f^0 (kJ/mol)	Cp (kJ/mol K)
Mn(NO ₃) ₂	-۵۷۶/۲۶	-
Zn(NO ₃) ₂	-۴۸۳/۷	-
Fe(NO ₃) ₃	-۶۷۱	-
C ₂ H ₅ NO ₂	-۵۲۸	-
ZnFe ₂ O ₄	-۱۱۷۹/۱	۰/۱۴۸
CO ₂	-۳۹۵	۰/۰۶۱
H ₂ O	-۲۴۳	۰/۰۵۱
N ₂	۰	۰/۰۲۴
O ₂	۰	۰/۰۳۹

سوخت، با افزایش میزان سوخت، به دلیل تامین نشدن اکسیژن مورد نیاز، واکنش احتراقی به صورت ناقص صورت می‌گیرد و گرمای واکنش از مقادیر پیش‌بینی شده روابط فاصله می‌گیرد [15].

ب: ساختار. الگوی پراش پرتوی ایکس فریت نانو ساختار منگنز-روی تولید شده با سوخت گلیسین در شکل (۱) قابل مشاهده است. حضور صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، خصوصاً بلندترین خط پراش (صفحه (۳۱۱)) تشکیل ساختار اسپینل را تایید می‌کند [11,12]. اندیس صفحات با کارت مرجع شماره ۲۴۰۰-۰۷۴-۰۱ تطابق دارد. علاوه بر تشکیل ساختار اسپینل فاز فریت منگنز-روی، ناخالصی‌های جزئی دیگری خصوصاً در نمونه تولید شده با سوخت بیش از نسبت مولی استوکیومتری مشاهده می‌شود. بنابراین از منظر تحلیل ساختاری، کمترین میزان سوخت به دلیل ایجاد ساختار تک فاز ارجحیت دارد.

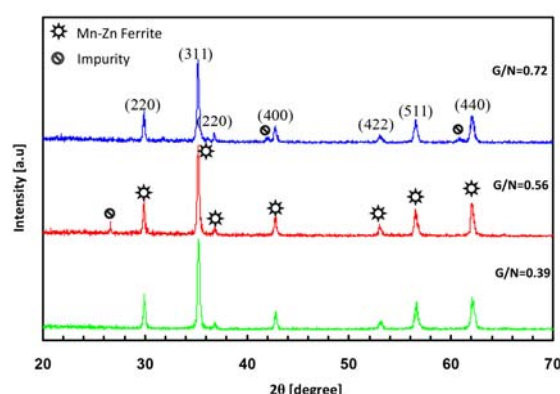
به طور کلی، با افزایش میزان سوخت، وابستگی واکنش‌های احتراقی به اکسیژن محیط افزایش می‌یابد. اکسیژن مورد نیاز احتراق در نسبت‌های بالای سوخت، از طریق نفوذ اکسیژن از محیط اطراف به منطقه واکنش احتراقی صورت می‌گیرد. بنابراین واکنش احتراق وابسته به نفوذ اکسیژن می‌گردد و سرعت واکنش بوسیله آن کنترل می‌شود. در این شرایط، به دلیل زمان کوتاه

جدول ۲ آنتالپی واکنش (ΔH_f^0)، مقدار مولی گازهای حاصل از احتراق (f_{gas}) به ازای تشکیل یک مول فریت به همراه اندازه

بلورک یا ذرات اولیه (D_{XRD})، پارامتر شبکه (a)، چگالی (ρ)، مغناطش اشباع (M_s)، پسماند مغناطیسی (M_r) و میدان

پسماندزدای مغناطیسی (H_c) در فریت منگنز-روی تشکیل شده با نسبت‌های مختلف G/N

G/N	ΔH_f^0 (kJ/mol)	f_{gas} (mol)	D_{XRD} (nm)	a (Å)	ρ (g/cm ³)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
۰/۳۹	-۲۰۱۱/۲۷	۲۲/۵۵	۲۸/۷	۸/۴۳۲	۵/۲۳	۶۰/۵	۴/۵	۲۸
۰/۵۶	-۳۱۶۷/۷	۲۶/۲	۳۱/۴	۸/۴۵۳	۵/۱۹	۵۹/۵	۴/۳	۲۶
۰/۷۲	-۴۳۲۵/۳۵	۳۲/۸۵	۲۹/۷	۸/۴۶۱	۵/۱۷	۶۳/۳	۷/۴	۵۲



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده با سوخت گلیسین

می‌باید که مانع رشد بلورک‌ها می‌گردد [14]. در واقع گازهای حاصل از احتراق به دلیل افزایش میزان انتقال حرارت به کمک سازوکار جابجایی به پخش و در نتیجه اتلاف حرارت می‌انجامد و به این طریق از انباشت موضعی حرارات در مکان واکنش احتراقی جلوگیری می‌نماید. اثر متضاد این دو عامل به خنثی شدن اثر مقدار سوخت می‌انجامد و اندازه بلوک را در یک محدوده مشخص ثابت نگه می‌دارد.

مقدار پارامتر شبکه برای سوخت‌های مختلف به کمک رابطه زیر به دست آمد [6,14]:

$$a = \frac{\lambda}{2} \frac{[h^2 + k^2 + l^2]^{\frac{1}{2}}}{\sin \theta} \quad (6)$$

که (hkl) اندیس میلر مربوط به آخرین خط پراش است. بر خلاف اندازه بلورک، پارامتر شبکه روند منظم و صعودی را با افزایش میزان سوخت تجربه نموده است. با توجه به حضور مقادیر جزئی از ناخالصی‌ها در مقادیر سوخت بالاتر، به نظر می‌رسد که ترکیب شیمیایی فریت با تغییر مقدار سوخت با تغییرات جزئی مواجه شده است. از آنجا که پارامتر شبکه در ساختار بلوری فریت‌ها متأثر از ترکیب شیمیایی و نوع کاتیون-های موجود در ساختار اسپینل فریت است، تغییر پارامتر شبکه دور از انتظار نیست.

چگالی پودرهای تولیدی با توجه به ترکیب

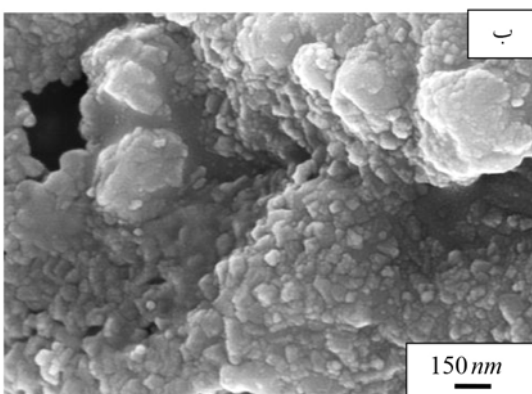
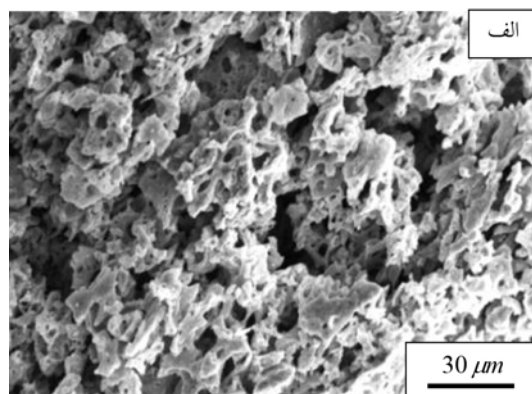
اندازه بلورک، پارامتر شبکه و چگالی ساختار اسپینل فاز فریت منگنز-روی در جدول (۲) آمده است. با توجه به نتایج، اندازه بلورک در بازه ۲۸/۷-۳۱/۴ نانومتر، پارامتر شبکه در محدوده ۸/۴۶۱-۸/۴۳۲ آنگستروم و چگالی پودرهای تولیدی در بازه ۵/۱۷-۵/۲۳ گرم بر سانتیمتر مکعب قرار دارد که با مقدار گزارش شده برای فاز اسپینل ساختار فریت منگنز-روی تطابق نسبی دارد [6,11].

مقدار اندازه بلورک به کمک رابطه زیر (رابطه شرر) با در نظرگیری خطوط پراش صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۴۰۰) به روش متوسط‌گیری به دست آمد [11,14]:

$$D_{XRD} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

که D_{XRD} معرف اندازه بلورک، λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده، k ثابت (در اینجا ۱)، β پهنای خط پراش در نیمه ارتفاع بیشینه و θ زاویه پراش است. اندازه بلورک‌های تخمین زده شده در نسبت‌های سوخت مختلف بسیار به یکدیگر نزدیک است. افزایش میزان سوخت گرچه می‌تواند به دلیل افزایش دمای شعله به رشد بلورک‌ها منجر گردد، اما در اثر افزایش میزان گازهای تولیدی، سرعت سرد شدن نیز افزایش

برابر نشان داده شده است. با توجه به شکل، ذراتی در محدوده ۳۰-۱۰۰ نانومتر در تصاویر مشاهده می‌شود. اندازه این ذرات (ذرات ثانویه) بزرگتر از اندازه تخمین زده شده از روی الگوی پراش پرتو ایکس (ذرات اولیه) است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دست کم پاره‌ای از این ذرات تک بلور نیست.



شکل ۲ الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ب) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر از پودر فریت منگنز-روی تولید شده در نسبت $G/N=0.72$

د: خواص مغناطیسی. حلقه پسماند نمونه‌های تولید شده در مقادیر متفاوتی از سوخت در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به شکل، پودرهای تولیدی حلقه‌های مغناطیسی باریکی دارد که خصوصیات رفتار مغناطیسی مواد نرم را نشان می‌دهد. مغناطش

شیمیایی فریت تولید شده و مقدار پارامتر شبکه به دست آمده از روش پراش سنجی، با استفاده از رابطه زیر به دست آمد [14]:

$$\rho_{XRD} = \frac{8[0.5 \times (M_{Mn} + M_{Zn}) + 2M_{Fe} + 4M_{O}]}{6.022 \times 10^{23} \times a^3} \quad (v)$$

که M معرف جرم مولی عناصر موجود در ساختار اسپینل است. با توجه به رابطه معکوس چگالی با پارامتر شبکه، واضح است که افزایش پارامتر شبکه با افزایش میزان سوخت، به کاهش چگالی می‌انجامد.

ج: ریزساختار. در این مقاله از سه تعریف ذرات اولیه، ذرات ثانویه و کلوخه استفاده می‌شود. منظور از ذرات اولیه، بلورک‌هایی است که اندازه آن‌ها به کمک روش پراش پرتو ایکس و رابطه شرر تخمین زده می‌شود. از به هم پیوستگی ذرات اولیه، واحدهای بزرگ‌تری به نام ذرات ثانویه ایجاد می‌شود که اندازه آن‌ها در این تحقیق به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان تخمین زده شده است. در جایی که ذرات ثانویه هم اندازه ذرات اولیه تشخیص داده می‌شود، آن‌ها را تک بلور می‌نامند. از تجمع ذرات ثانویه، توده‌های درشتی تشکیل می‌گردد که کلوخه نام‌گذاری می‌شود [18].

شکل (۲-الف) ریخت کلوخه‌های بدست آمده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی را در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برای نسبت سوخت $G/N=0.72$ نشان می‌دهد. تصاویر مشابهی برای نسبت‌های دیگر نیز مشاهده شده است. با توجه به شکل، پودر فریت منگنز-روی تولید شده با سوخت گلیسین متشکل از کلوخه‌هایی متخلخل است که ساختار متخلخل آن‌ها به آزاد شدن گازهای حاصل از احتراق نسبت داده می‌شود [14].

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان می‌توان تصاویری با بزرگنمایی به مراتب بالاتر دریافت نمود که در شکل (۲-ب) تصویر مربوط به نسبت سوخت $G/N=0.72$ در بزرگنمایی ۱۰۰ هزار

به صورت زیر با مقدار ناخالصی‌ها و آخال‌ها رابطه دارد:

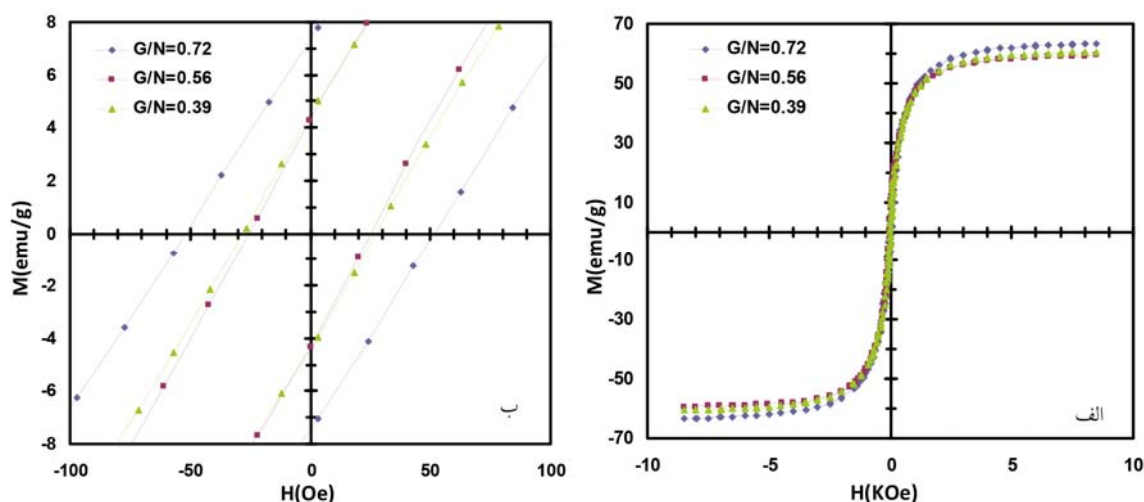
$$H_c \propto \beta^{2/3} \quad (۸)$$

که β تعداد آخال‌ها در واحد حجم است [۱۹].

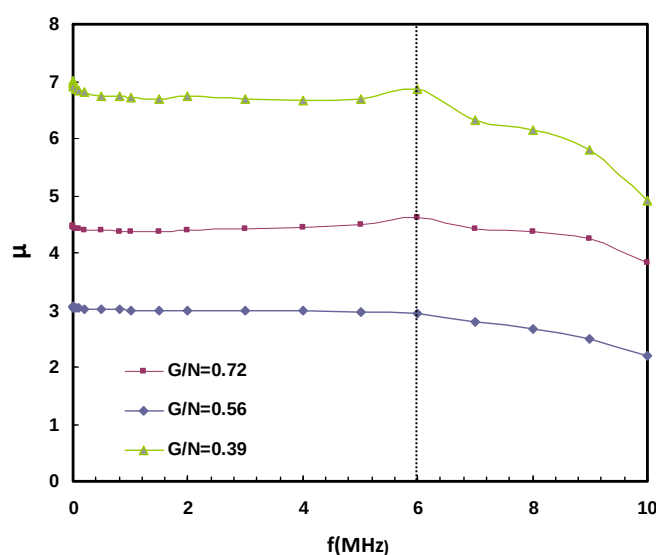
و: **خواص الکترو مغناطیس.** شکل (۴) تغییرات نفوذ پذیری حقیقی را با بسامد نشان می‌دهد. در همه نمونه‌ها در ابتدا با افزایش بسامد، نفوذپذیری تا بسامدی در حدود ۵ مگاهرتز ثابت مانده، با شیب بسیار اندکی به یک قله کم ارتفاع به بسامد ۶ مگاهرتز رسیده و سپس با کاهش مواجه شده است. در بین نمونه‌ها، نمونه تولید شده با کمترین مقدار سوخت، بیشترین مقدار نفوذپذیری مغناطیسی را نیز دارا است. با توجه به اینکه تنها در نمونه تولید شده با کمترین مقدار سوخت، ساختار تک فاز فریت منگنز-روی ایجاد شده، می‌توان نتیجه گرفت که این شاخصه الکترومغناطیس بیش از شاخصه‌های مغناطیسی دیگر به حضور ناخالصی‌ها وابسته است.

اشباع (M_s)، مغناطش پسماند (M_r)، میدان پسماندزدا (H_c) از روی حلقه پسماند اندازه‌گیری شده که نتایج آن در جدول ۲ آمده است. با توجه به داده‌ها، مغناطش اشباع در محدوده $60/5 \text{ emu/g}$ تا $63/3$ قرار گرفته که برای تمامی نمونه‌ها بسیار به یکدیگر نزدیک است و نشان دهنده عدم تأثیر ناخالصی‌های جزئی مشاهده شده در الگوی پراش است. لازم به ذکر است که مقدار مغناطش اشباع اندازه‌گیری شده در دمای محیط برای نمونه فریت- $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ تولید شده به روش متداول در تولید سرامیک‌ها در حدود 60 emu/g گزارش گردیده است [۱] که بسیار به مقدار به دست آمده در این تحقیق نزدیک است.

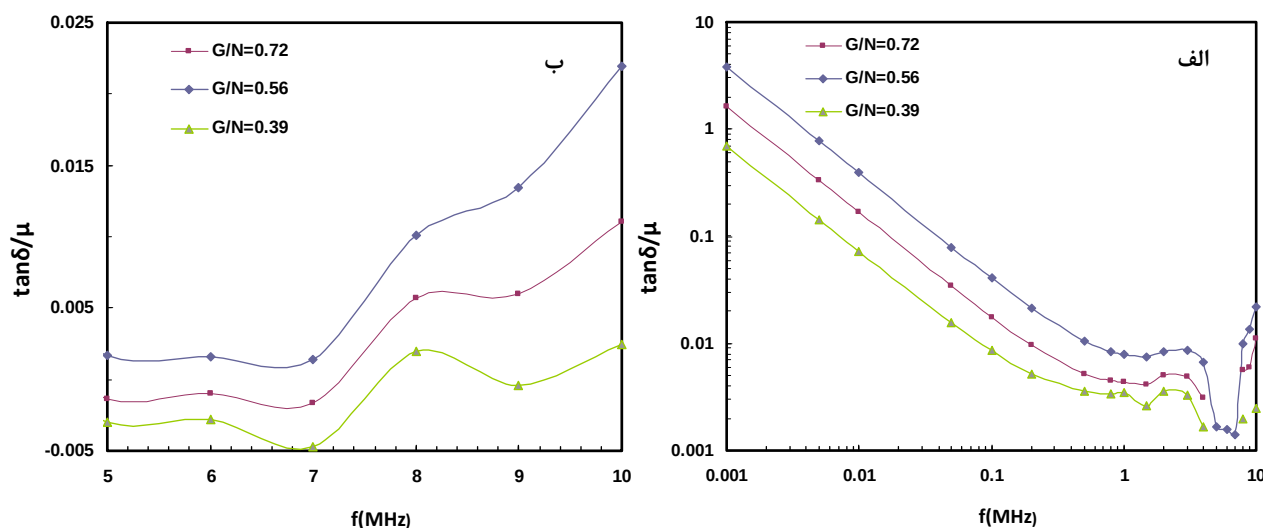
میدان پسماند و پسماندزدا با افزایش میزان سوخت، با افزایش مواجه شده است. حضور ناخالصی‌های غیرمغناطیسی با ایجاد موافق بر سر حوزه‌های مغناطیسی منجر به قفل شدگی و ایستایی دیواره حوزه‌ها می‌انجامد که در اثر آن میدان پسماندزدا افزایش می‌یابد [۱۹]. بر مبنای یافته‌های کرستن، میدان پسماندزدا



شکل ۳ الف) حلقه پسماند نمونه‌های فریت منگنز-روی تولید شده با سوخت گلیسین در دمای اتاق. ب) تصویر بزرگنمایی شده قسمت مرکزی حلقه‌ها



شکل ۴ تغییر نفوذپذیری حقیقی بر حسب بسامد برای نمونه‌های فریت منگنز - روی تولید شده با سوخت گلیسین



شکل ۵ تغییر عامل تلفات بر حسب بسامد. الف) نمایش نحوه تغییر عامل تلفات در مقیاس لگاریتمی. ب) تغییر عامل تلفات با بسامد در محدوده بسامدی ۵ تا ۱۰ مگاهرتز

میزان نفوذپذیری مغناطیسی است (شکل ۴)، که نشانگر رابطه معکوس این دو مشخصه در این محدود بسامدی است.

در هسته مغناطیسی عامل تلفات کل، مطابق با رابطه زیر از اجزای زیر تشکیل شده است [۲۰]:

$$\frac{\tan \delta_{tot}}{\mu} = \frac{k_{dc}}{f} + k_{pf}f + k_{cp}f^2 + k_h + k_r f + k_r \quad (9)$$

با بررسی نحوه تغییر عامل تلفات ($\tan \delta/\mu$) بر حسب بسامد می‌توان تصویری بهتری از رفتار الکترومغناطیس نمونه‌ها ارائه داد. همان طور که در شکل (۵) دیده می‌شود، عامل تلفات ابتدا تا بسامد ۵ مگاهرتز با شیب نسبتاً تندی کاهش یافته است (منحنی ۵-الف در مقیاس لگاریتمی). در بسامدهای بیش از ۶ مگاهرتز، عامل تلفات روبه افزایش یافته است (منحنی ۵-ب). افزایش مجدد تلفات همراه با کاهش

به ذکر است که در فریت‌های منگنز-روی، دمای کوری به شدت متأثر از ترکیب شیمیایی است؛ به نحویکه برای فریت منگنز-روی تولید شده به روش حالت جامد با ترکیب شیمیایی کلی: $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ، دمای کوری از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به ازای x معادل با صفر تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به ازای x معادل با نیم کاهش یافته است [21]. دمای کوری به دست آمده برای فریت منگنز-روی با ترکیب $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ در این تحقیق نسبت به ترکیب مشابه به دست آمده از روش حالت جامد با بهبود رفتار قابل توجهی همراه شده است که ممکن است به دلیل تفاوت در شاخصه‌های ساختاری آنها نظیر اندازه بلورک یا پارامتر شبکه باشد.

ن: خواص دی الکتریک. تغییرات جزء حقیقی نفوذ پذیری الکتریکی (ثابت دی الکتریک، ϵ') با بسامد در شکل (۷-الف) نشان داده شده است. در همه نمونه‌ها، ثابت دی الکتریک در بسامدهای کم، بیشترین مقدار را دارد و با افزایش بسامد، میزان آن کاهش یافته و در بسامدهای بالا ثابت باقی می‌ماند. این رفتار در پژوهش‌های دیگر محققین نیز مشاهده شده است [22-24]. جهت توجیه نحوه تغییرات ثابت دی الکتریک با بسامد در فریت‌ها به دو سازوکار قطبش ناشی از جهت‌گیری دوقطبی‌ها و قطبش سطحی اشاره شده است [22-24]. با اتکا به هر یک از این دو سازوکار می‌توان به صورت مستقل از یکدیگر تغییر ثابت دی الکتریک با بسامد را توجیه نمود. در سازوکار قطبش ناشی از جهت‌گیری دوقطبی‌ها، در اثر اعمال میدان، در اثر جهش الکترونی بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} و جابه‌جایی موضعی بار الکتریکی، آرایش منظمی از دو قطبی‌ها ایجاد می‌شود که قطبش و ثابت دی الکتریک بالایی را به دنبال دارد. در بسامدهای اندک، جهش الکترونی و آرایش دو قطبی‌ها می‌تواند میدان متناوب را تعقیب کند. بنابراین ثابت دی الکتریک ثابت و در مقادیر بالایی باقی می‌-

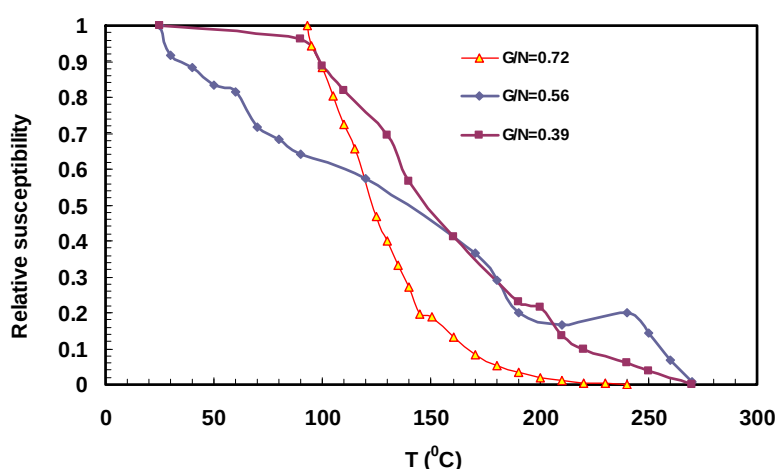
تلفات کل نشان داده شده در رابطه بالا به ترتیب از تلفات ناشی از مقاومت dc سیم‌پیچ، تلفات ناشی از جریان‌های گردابی در سیم‌پیچ، تلفات ناشی از رفتار خازنی، تلفات هیستریزیس، تلفات ناشی از جریان گردابی و تلفات پسماند تشکیل شده است. با توجه به رابطه بالا، تلفات ناشی از مقاومت سیم‌پیچ با بسامد رابطه معکوس دارد. با افزایش بسامد، این تلفات کاهش می‌یابد. در صورتیکه سایر عوامل یا با افزایش بسامد افزایش می‌یابد و یا ثابت باقی می‌ماند. بنابراین روند کاهش عامل تلفات با بسامد متأثر از تلفات سیم‌پیچ است. به عبارت دیگر، عامل تلفات ناشی از مقاومت سیم‌پیچ، نقش غالب تا بسامد ۶-۵ مگاهرتز دارد. ثابت ماندن نفوذپذیری مغناطیسی تا این بازه بسامدی نشانگر آن است که نفوذپذیری مغناطیسی فریت‌های تولیدی مستقل از رفتار تلفاتی سیم‌پیچ است. در بسامدهای بالاتر، تلفات به دلیل اجزای دیگر از جمله تلفات جریان گردابی افزایش می‌یابد. حضور جریان گردابی به دلیل کاهش القای مغناطیسی در هسته سیم‌پیچ‌ها، به کاهش ضریب القای موثر و به دنبال آن به کاهش نفوذپذیری مغناطیسی می‌انجامد [1]. هر چه تلفات بیشتر گردد، مطابق با انتظار نفوذپذیری مغناطیسی کمتر می‌شود. نمونه تولید شده با کمترین مقدار تلفات ($G/N=0.39$)، بیشترین نفوذ پذیری مغناطیسی را در تمامی بسامدها دارا است.

به منظور تعیین دمای کوری، پذیرفتاری نسبی مغناطیسی (χ/χ_{max}) برای تمامی نمونه‌ها بر حسب دما مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۶) نشان داده شده است. در همه نمونه‌ها پذیرفتاری با شیب تندی بر حسب دما کاهش می‌یابد تا به دمای کوری می‌رسد و بعد از آن ثابت باقی می‌ماند. با توجه به نتایج، دمای کوری نمونه‌ها در محدوده نسبتاً باریک ۲۷۰-۲۴۰ درجه سانتیگراد قرار دارد. نمونه تولید شده با بیشترین سوخت، کمترین دمای کوری را نشان داده که ممکن است به دلیل حضور ناخالصی‌ها باشد. لازم

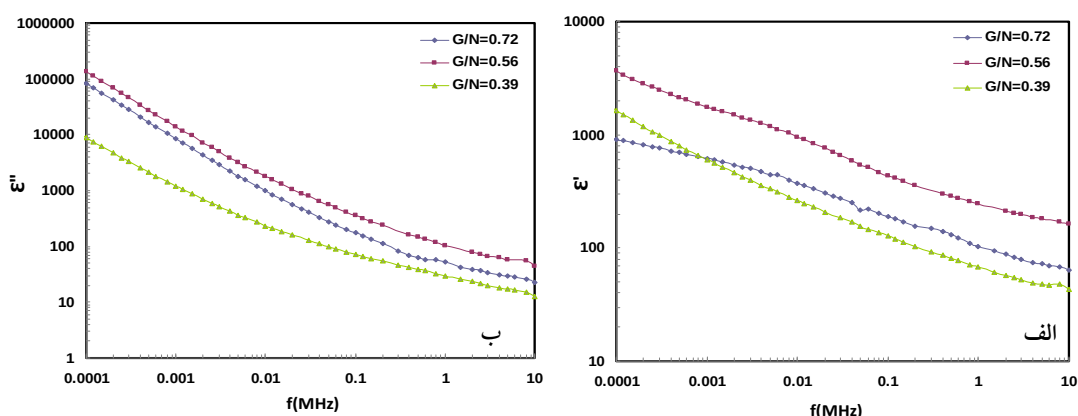
ایجاد ساختار دولایه‌ای، قطبش سطحی قابل توجهی ایجاد می‌شود [23]. با افزایش بسامد، احتمال اینکه الکترون‌ها بتوانند به مرزدانه برسند کمتر خواهد شد و در نتیجه قطبش کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش بسامد اعمالی، ثابت دی الکتریک کاهش می‌یابد [24]. با توجه به اینکه ثابت دی الکتریک در همان بسامدهای اندک کاهش می‌یابد، به نظر می‌رسد که قطبش در این نمونه‌ها تحت تاثیر سازوکار قطبش سطحی است و به کمک نظریه ماکسول-وگنر توجیه می‌گردد.

تلفات دی الکتریک. تلفات دی الکتریک به معنی تلفات انرژی در مواد دی الکتریک است. در مواد دی الکتریک، جزء موهومی ثابت دی الکتریک نمایانگر عامل تلفات است. با توجه به شکل (۷-ب) رفتار جزء موهومی ثابت دی الکتریک (ϵ'') مشابه رفتار ثابت دی الکتریک است. در همه نمونه‌ها، تلفات دی الکتریک با افزایش بسامد کاهش می‌یابد و در بسامدهای بالا میزان آن مستقل از بسامد می‌گردد. در توجیه این رفتار، می‌توان از دو دیدگاه مختلف استفاده کرد. در دیدگاه اول به انرژی مورد نیاز به تبادل الکترونی بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} اشاره شده است.

ماند. اما با افزایش بسامد، زمانی فرا می‌رسد که قطبش نمی‌تواند میدان را دنبال کند و از آن جا می‌ماند. در این شرایط قطبش و در نتیجه آن ثابت دی الکتریک رو به کاهش می‌نهد. البته این کاهش در قطبش در بسامدهای بسیار بالا (حدود 10^9 هرتز) رخ می‌دهد. بنابراین تغییر ثابت دی الکتریک در بسامدهای کمتر مشاهده شده در این تحقیق، ناشی از سازوکار دیگر قطبش در فریت‌ها یعنی قطبش سطحی است. در این سازوکار، تغییرات ثابت دی الکتریک با بسامد را می‌توان بر اساس نظریه قطبش سطحی ماکسول-وگنر و نظریه کوپ توضیح داد. بر مبنای نظریه قطبش سطحی ماکسول-وگنر، ساختار قطبشی فریت‌ها از دو لایه تشکیل شده است. لایه‌هایی از دانه‌ها با رسانندگی خوب که به وسیله لایه‌هایی از مرزدانه با رسانندگی ضعیف جدا شده است. میزان بالای ثابت دی الکتریک از تجمع بار تولید شده در مرزدانه‌ها ایجاد می‌شود. در اثر جهش و تبادل الکترونی بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} ، الکترون‌ها این فرصت را می‌یابند که در بسامدهای اندک با حرکتی بیش از فواصل بین اتمی، از دانه عبور کرده و به مرزدانه برسند. مقاومت بالای مرزدانه باعث می‌شود که الکترون‌ها در مرزدانه به دام بیافتند و در اثر تجمع بار و



شکل ۶ تغییرات پذیرفتاری نسبی با دما برای نمونه‌های تولید شده با مقادیر متفاوتی از سوخت



شکل ۷ الف) تغییر جزء حقیقی و ب) جزء موهومی ثابت دی الکتریک با بسامد در نمونه‌های فریت منگنز-روی تولید شده به ازای مقادیر مختلفی از سوخت گلیسین

رسانندگی الکتریکی جریان متناوب. رسانندگی الکتریکی AC از طریق معادله‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\sigma_{\alpha} = \epsilon_0 \epsilon' \omega \tan \delta \quad (10)$$

در اینجا ω بسامد زاویه‌ای (فرکانس) است که برابر است با $2\pi f$ است، f بسامد میدان متناوب، ϵ_0 نفوذپذیری الکتریکی در خلأ و $(\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon')$ تانژانت تلفات دی الکتریک است [24]. نمودار رسانندگی الکتریکی در شکل (۸) قابل مشاهده است. هدایت الکتریکی تا بسامدی در حدود ۱۰ کیلوهرتز ثابت و بعد از آن افزایش یافته است. با توجه به توضیحات داده شده در مورد تلفات می‌توان به سادگی تغییرات رسانندگی را از دو دیدگاه مختلف توجیه نمود. در دیدگاه اول، تغییرات رسانندگی را می‌توان به کمک انرژی مورد نیاز جهت تبادل الکترونی بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} توجیه نمود. همان‌طور که گفته شد، در بسامدهای اندک، انرژی اندکی توسط میدان متناوب جهت تبادل الکترونی تامین می‌گردد. از این رو به منظور تبادل الکترونی صرف انرژی بالایی مورد نیاز است. به عبارت دیگر، ماده در برابر تبادل الکترونی مقاومت بالایی نشان داده که برای غلبه بر آن، صرف انرژی بیشتر لازم است. واضح است که مقاومت بیشتر یعنی رسانندگی کمتر. اما با افزایش بسامد، به دلیل تامین خود به خودی انرژی لازم برای تبادل الکترونی،

در بسامدهای اندک، انرژی مورد نیاز به میزان کمتری توسط جریان متناوب تولید می‌شود. بنابراین تبادل الکترونی نیازمند مصرف انرژی بیشتری است؛ بنابراین اتلاف انرژی بیشتر است. اما در بسامدهای بالا، میدان متناوب انرژی لازم برای جهش و تبادل الکترونی را فراهم می‌آورد؛ بنابراین انرژی کمتری جهت این تبادل مورد نیاز است، به عبارت دیگر تلفات انرژی کمتر است. دیدگاه دوم با توجه به مدل قطبش سطحی ماکسول-وگنر و با در نظر گرفتن نقش دانه و مرزدانه در رسانندگی، این رفتار را توضیح می‌دهد. در بسامدهای اندک، به دلیل تجمع بار در مرزدانه‌ها، نقش آن‌ها برجسته‌تر است. مرزدانه‌ها به دلیل مقاومت بالاتر هم رسانندگی فریت را کاهش و هم تلفات انرژی را افزایش می‌دهند. اما در بسامدهای بالا به دلیل برجسته بودن نقش تبادل الکترونی و رسانندگی در درون دانه‌ها، نقش دانه‌ها که رسانندگی بالاتری نسبت به مرزدانه دارد افزایش، در نتیجه مقاومت کمتر و به دنبال آن تلفات کاهش می‌یابد [22-24]. با توجه به نتایج، نمونه‌ای که با بالاترین مقدار ثابت دی الکتریک همراه است ($G/N=0.56$)، بالاترین مقدار تلفات را نیز دارا است.

$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (11)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_g^2 C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{gb}^2 C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (12)$$

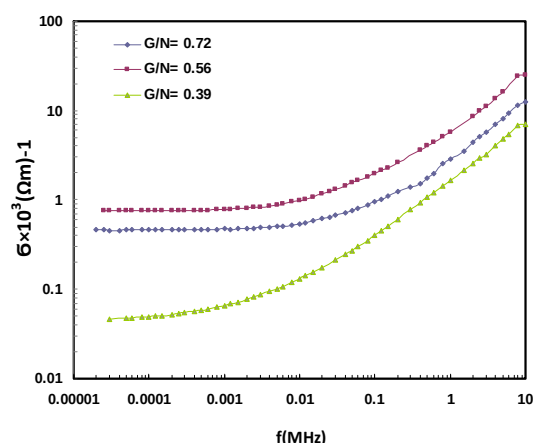
C_g ظرفیت خازنی دانه، R_g مقاومت دانه، C_{gb} ظرفیت خازنی مرزدانه و R_{gb} مقاومت مرزدانه است [25]. با توجه به مدل ارائه شده در شکل (۹-الف) و روابط (۱۱) و (۱۲)، در نمودار نایکوئیست بایستی دو نیم دایره ظاهر شود که یکی معرف حضور دانه و دیگری مرزدانه است. نیم دایره اول (از سمت راست به چپ) که در بسامدهای اندک مشاهده می‌شود، معرف امپدانس ناشی از سهم مرزدانه و نیم دایره دوم که در بسامدهای بالاتر مشاهده می‌شود، معرف سهم دانه می‌باشد [26,27]. با این وجود، در منحنی‌های نایکوئیست شکل (۹-ب) تنها یک نیم دایره به وضوح دیده می‌شود. در واقع در شرایطی که مقاومت دانه و مرزدانه تفاوت بسیار زیادی داشته باشد، نیم دایره مربوط به سهم دانه در برابر نیم دایره بزرگ ناشی از مرزدانه قابل اغماض است و دیده نمی‌شود [26]. لازم به ذکر است که مواد نانو بلور شامل اندازه بلورک‌های کوچک و تعداد زیادی مرزدانه است، به همین دلیل است که در این مواد سهم مقاومت مرزدانه‌ها در طیف نگاری امپدانس بسیار برجسته است [28]. از آنجا که قطر این نیم دایره معرف مقاومت مرزدانه است، نمونه تولید شده با نسبت $G/N=0/39$ ، بیشترین مقاومت مرزدانه‌ای را دارد. از این رو پیش بینی می‌شود که هدایت الکتریکی AC آن، دست کم در بسامدهای تا حدود ۱۰ کیلوهرتز که رسانندگی متاثر از مرزدانه‌ها است، نسبت به دو نمونه دیگر کمتر باشد. مراجعه به شکل (۸) نشان می‌دهد که این پیش‌بینی کاملاً صادق است و نمونه تولید شده با نسبت $G/N=0/39$ ، هدایت الکتریکی در حدود ۱۰ برابر کمتر نسبت به دو نمونه دیگر در بسامدهای پایین دارد، جالب آنکه، قطر نیم دایره امپدانس آن نیز در حدود ۱۰ برابر نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر است.

با صرف انرژی کمتری این تبادل صورت می‌گیرد؛ یعنی دی‌الکتریک در برابر تبادل الکترونی مقاومت کمتری نشان می‌دهد؛ پس رسانندگی بیشتری دارد.

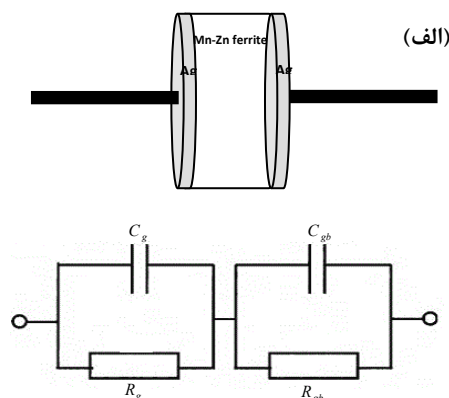
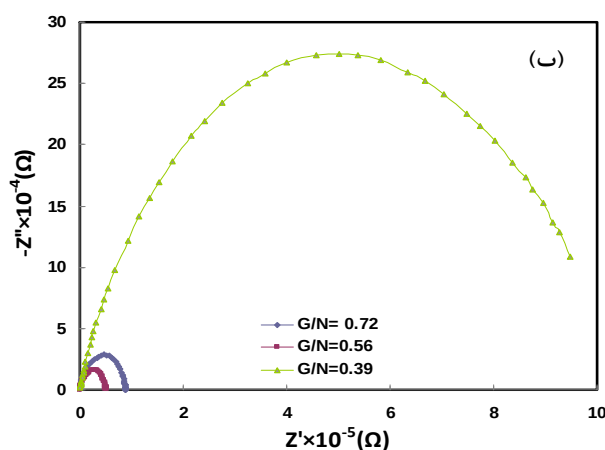
با توجه به رویکرد دوم نیز می‌توان این رسانندگی را توجیه نمود. در بسامدهای اندک، تجمع الکترون‌ها در مرزها است. بنابراین هدایت الکتریکی با مرزها کنترل می‌شود که مقاومت بالایی دارند و در نتیجه رسانندگی دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. اما در بسامدهای بالاتر، به دلیل غالب شدن نقش دانه در تبادل الکترونی که همراه با کاهش چگالی الکترون در مرزدانه است، هدایت الکتریکی تحت تاثیر مقاومت درون دانه قرار می‌گیرد. از آنجایی که مقاومت دانه کمتر از مرزدانه است، رسانندگی افزایش می‌یابد [۲۴-۲۲].

با توجه به شکل (۸)، نمونه تولید شده در کمترین میزان سوخت که متعلق به خالص‌ترین نمونه است، کمترین رسانندگی الکتریکی را در تمامی بسامدها دارد. در واقع حضور ناخالصی‌ها به دلیل تغییر ترکیب شیمیایی فریت نهایی و افزایش احتمال ایجاد عیوب در ساختار بلوری آن، احتمالاً به افزایش میزان تبادل الکترونی بین یون‌های آهن یا کاهش انرژی مورد نیاز برای تبادل الکترونی انجامیده است. در هر دو حالت رسانندگی افزایش می‌یابد.

امپدانس. یکی دیگر از روش‌های نمایش رفتار دی‌الکتریک، استفاده از منحنی نایکوئیست است که در آن جز موهومی امپدانس (Z'') بر حسب جزء حقیقی آن (Z') رسم می‌شود. با توجه به مطالب ارائه شده در بخش رسانندگی، رسانندگی یا معکوس آن امپدانس متاثر از سهم دانه و مرزدانه در سازوکار رسانایی است. با توجه به آنکه نمونه مورد بررسی، به صورت یک خازن متشکل از دو جزء موازی مقاومت و ظرفیت در مدار الکتریکی دستگاه LCR-meter می‌گیرد، همچنین با در نظر گرفتن اینکه ساختار ماده دی‌الکتریک از دانه‌های مجزا شده با مرزدانه‌ها تشکیل شده است، می‌توان برای آن مدار معادلی مطابق با شکل (۹-الف) در نظر گرفت. اجزای حقیقی و موهومی امپدانس مربوط به این مدار معادل با توجه به روابط زیر به دست می‌آید:



شکل ۸ تغییر رسانندگی الکتریکی با بسامد در نمونه‌های فریت منگنز-روی تولید شده با مقادیر مختلفی از سوخت گلیسین



شکل ۹ الف) نحوه اتصال ماده دی الکتریک در مدار دستگاه LCR meter به همراه مدار معادل آن. ب) منحنی نایکوئیست به ازای مقادیر مختلفی از سوخت

نتیجه‌گیری

مهم‌ترین دستاوردهای این پژوهش عبارت است از:

- (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس تشکیل فاز فریت منگنز-روی را به وضوح در تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد.
- (۲) پودرها تولید شده به صورت کلوخه‌هایی متخلخل است که اندازه ذرات آن در محدوده ۸۰-۳۰ نانومتر قرار دارد. اندازه این ذرات (ذرات ثانویه) بزرگ‌تر از اندازه تخمین زده شده از روی الگوی های پراش پرتو ایکس (ذرات اولیه) است. بنابراین این ذرات تک بلور نیست.

- (۳) با افزایش میزان سوخت، مغناطش اشباع با تغییرات شدیدی مواجه نشد، اما میدان پسماندزدا افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد که احتمالاً به حضور ناخالصی‌ها ارتباط دارد.
- (۴) با افزایش بسامد، ثابت دی‌الکتریک و عامل تلفات کاهش و هدایت الکتریکی برای تمامی نمونه‌ها افزایش یافته است. تمامی این تغییرات به کمک مدل پلاریزاسیون سطحی قابل توجیه است.
- (۵) با توجه به منحنی‌های نایکوئیست، نقش امپدانسی دانه‌ها در برابر مرزدانه قابل صرف‌نظر است.

۶) از منظر تحلیل فازی، رفتار استاتیک مغناطیسی و رفتار دینامیک مغناطیسی، بهترین نمونه، نمونه تولید شده با کمترین میزان سوخت است. اما از منظر رفتاردیالکتریک، بسته به اینکه چه شاخصه-ای در نظر گرفته شود و چه بسامدی مدنظر باشد، انتخاب‌ها می‌تواند متفاوت باشد. اگر ثابت دیالکتریک به عنوان معیار در نظر گرفته شود نمونه تهیه شده در نسبت سوخت استوکیومتری بهترین رفتار را نشان می‌دهد.

مراجع

1. Cullity B.D., Graham C.D., "Introduction to Magnetic Material", 2nd ed, New Jersey, John Wiley and Sons, (2009).
2. Zapata A., Herrera G., "Effect of zinc Concentration on the microstructure and relaxation frequency of Mn- Zn ferrites synthesized by solid state reaction", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 7853–7860, (2013).
3. Costa A.C.F.M., Silva V.J., Xin C.C., Vieira D.A., Cornejo D.R., Kiminami R.H.G.A., "Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn–Zn ferrites: Evaluation of morphology and magnetic properties", *Alloys and Compounds*, Vol. 495, pp. 503–505, (2010).
4. Mathew D.S., Juang R.S., "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 129, pp. 51–65, (2007).
5. Hu P., Yang H., Pan D., Wang H., Tian J., Zang Sh., Wang X., Volinsky A.A., "Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrite powders", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322, pp. 173–177, (2010).
6. Ranjith Kumar E., Jayaprakash R., "The role of fuel concentration on particle size and dielectric properties of manganese substituted zinc ferrite nanoparticles", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 366, pp. 33–39, (2014).
7. Deng S., Li K., Peng C., Chen D., "Effect of milling on the properties of high permeability Mn-Zn ferrite powders", *Procedia Engineering*, Vol. 27, pp. 644–651, (2011).
8. Limin D., Zhidong H., Yaoming Z., Ze W., Xianyou Z., "Preparation and Sinterability of Mn-Zn Ferrite Powders by Sol-Gel Method", *Rare Earths*, Vol. 24, pp. 54–56, (2006).
9. Arulmurugan R., Vaidyanathan G., Sendhilnathan S., Jeyadevan B., "Mn–Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on thermal–magnetic properties", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 298, pp. 83–94, (2006).
10. Praveena K., Sathana K., Murthy S.R., "Elastic behaviour of microwave hydrothermally synthesized nanocrystalline $Mn_{1-x}Zn_x$ ferrites", *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 1096–1103, (2012).
11. Syue M., Wei F., Chou C., Fu C., "Magnetic, dielectric, and complex impedance properties of nanocrystalline Mn–Zn ferrites prepared by novel combustion method", *Thin Solid Films*, Vol. 519,

- pp. 8303–8306, (2011).
12. Manikandan A., Vijaya J.J., Kennedy L.J., Bououdia M., "Structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method", *Molecular Structure*, Vol. 1035, pp. 332–340, (2013).
 13. Tonioli J.C., Lima M.D., Takimi A.S., Bergman C.P., "Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process", *Materials Research Bulletin*, Vol. 40, pp. 561–571, (2005).
 14. Hajarpour S., Gheisari Kh., Honarbakhsh Raouf A., "Characterization of nanocrystalline $\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ soft ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 329, pp. 165–169, (2013).
 15. Hwang C., Tsai J., Huang T., Peng C., Chen S., "Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder— influence of oxygen balance value", *Solid State Chemistry*, Vol. 178, pp. 382–389, (2005).
 16. Tahmasebi K., Paydar M.H., "The effect of starch addition on solution combustion synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2$ nanocomposite powder using urea as fuel", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 109, pp. 156–163, (2008).
 17. Stern K.H., "High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts, Part 3. Nitrates and Nitrites", *Physics and Chemistry*, Vol. 1(3), pp. 747–772, (1972).
 18. Hajarpour S., Honarbakhsh Raouf Kh., Gheisari A., "Structural Evolution and Magnetic Properties of Nanocrystalline Magnesium- Zinc Soft Ferrites Synthesized by Glycine-Nitrate Combustion Process", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 363, pp. 21–25, (2014).
 19. Zeng Q., Baker I., McCreary V., Yan Z., "Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 318, pp. 28–38, (2007).
 20. Borhan N., Gheisari K., "Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Lithium–Zinc Ferrite Synthesized by Microwave-Induced Glycine–Nitrate Process", *Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 27, pp. 1483–1490, (2014).
 21. Goldman A., "Modern Ferrite Technology", 2nd ed., *Springer publication*, New York, (2006).
 22. Thakur A., Mathur P., Singh M., "Study of dielectric behaviour of Mn–Zn nano ferrites", *Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 68, pp. 378–381, (2007).
 23. Singh N., Agarwal A., Sanghi S., "Dielectric relaxation, conductivity behavior and magnetic properties of Mg substituted Ni–Li ferrites", *Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 7543–7548, (2011).
 24. Hussain T., Siddiqi S.A., Atiq S., Awan M.S., " Induced modifications in the properties of Sr doped BiFeO_3 multiferroics", *Materials International*, Vol. 23, pp. 487–492, (2013).
 25. Ghatak S., Sinha M., Meikap A.K., Pradhan S.K., "Alternate current conductivity and dielectric properties of nonstoichiometric nanocrystalline Mg–Zn ferrite below room temperature", *Physica E*,

- Vol. 42, pp. 1397–1405, (2010).
26. Patankar K.K., Kanade S.A., Padalkar D.S., Chougule B.K., "Complex impedance analyses and magnetoelectric effect in ferrite–ferroelectric composite ceramics", *Physics Letters A*, Vol. 361, pp. 472–477, (2007).
 27. Verma K., Kumar A., Varshney D., "Dielectric relaxation behavior of $A_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($A = Zn, Mg$) mixed ferrites", *Alloys and Compounds*, Vol. 526, pp. 91–97, (2012).
 28. Hankare P.P., Sankpal U.B., Patil R.P., Jadhav A.V., Garadkar K.M., Chougule B.K., "Magnetic and dielectric studies of nanocrystalline zinc substituted Cu–Mn ferrites", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 389–393, (2011).

بررسی بافت و رفتار سیلان گرم یک فولاد میکروآلیاژی در اثر نرم شدن استاتیکی در طی تغییر شکل گرم*

مصطفی منصوری نژاد^(۱) بهمن میرزاخانی^(۲)

چکیده

در این تحقیق، تاثیر پارامترهای ترمومکانیکی، تحولات متالورژیکی و بافت کریستالی بر رفتار سیلان گرم یک فولاد میکروآلیاژی مورد استفاده در لوله‌های انتقال گاز بررسی شده است. بدین منظور، آزمایشهای مختلف فشار گرم در محدوده دمایی ۸۵۰-۹۵۰ درجه سانتیگراد و تحت مقادیر مختلف کرنش، نرخ کرنش و زمان نگهداری پس از تغییر شکل، انجام شد. ریزساختار و بافت کریستالی نمونه‌های تغییر شکل یافته نیز به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی و تفرق الکترونهاي برگشتی بررسی شد. نتایج نشان داد که دما و میزان کرنش در نرم شدن جزئی یا کامل نمونه‌ها نقش اساسی داشته و تشکیل رسوبات عناصر میکروآلیاژی در طی آنیل، این مساله را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

واژه‌های کلیدی نرم شدن استاتیکی، آستنیت، فولاد میکروآلیاژی، رهایی تنش

Study of Texture and Warm Flow Stress of a Microalloyed Steel Due to Static Softening During Hot Deformation

M. Mansourinejad

B. Mirzakhani

Abstract

In this paper, the influences of metallurgical phenomena and texture in addition to the thermomechanical parameters on the warm flow stress of austenite in a gas line-pipe microalloyed steel have been investigated. Warm compression tests were carried out in the temperature range of 850 to 950°C under various amounts of strain, strain rates and holding times. The microstructure and texture of the samples were then investigated by scanning electron microscopy and electron back scatter diffraction technique. The results indicated that deformation temperature and strain via strain induce precipitation of microalloying elements during annealing impose the fraction of recrystallization in the material.

Key Words Static Softening; Austenite; Microalloyed Steel; Stress Relaxation.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۶/۱/۱۶ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۸/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: مربی، گروه مهندسی مواد و متالورژی - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول.

Email: mansourinejad@gmail.com

(۲) استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه اراک

مقدمه

امروزه در سراسر جهان جهت بهبود خواص مکانیکی فلزات و آلیاژها از فرآیند ترمومکانیکی استفاده می‌شود. با این عملیات بدون نیاز به آلیاژسازی، خواص مکانیکی فولادهای میکروآلیاژی به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. در این عملیات تغییر شکل پلاستیک و استحاله فاز به صورت پشت سر هم به گونه‌ای طرح ریزی می‌شوند که با یکدیگر وارد عمل شده و ریزساختاری با بهترین خواص ایجاد نماید [1].

در طی عملیات ترمومکانیکی فولادهای میکروآلیاژی، تغییر شکل پلاستیک معمولاً در فاز آستنیت انجام می‌شود. در نتیجه ماده کارسخت شده و عیوب کریستالی از جمله نابجایی‌ها در ساختار افزایش می‌یابد. در نتیجه انرژی آزاد ماده بالا می‌رود. هم‌زمان با کارسخت شدن ماده در حین تغییر شکل پلاستیک، فرآیندهای نرم شدن آن در درجه حرارت‌های بالا که شامل بازیابی و تبلور مجدد می‌شود، فعال شده و موجب کاهش انرژی داخلی آستنیت می‌گردد. رقابت دو پدیده کارسختی و کار نرمی میزان تنش سیلان ماده را تعیین می‌کند. چنانچه بازیابی و تبلور مجدد در حین تغییر شکل انجام شود به آنها بازیابی و تبلور مجدد دینامیکی و در صورتیکه بعد از اتمام تغییر شکل انجام شود به آنها بازیابی و تبلور مجدد استاتیکی گفته می‌شود [2].

آزمایش‌های تنش یک روش بسیار مفید در بررسی تحولات ریزساختاری پس از تغییر شکل گرم بخصوص بررسی بازیابی و تبلور مجدد استاتیکی می‌باشد [3-6]. اسمیت و همکارانش [4] بازیابی استاتیکی فریت یک فولاد ساده کربنی را به کمک آزمایش‌های تنش مورد بررسی قرار دادند.

پاندیت و همکارانش [4] سینتیک رسوب‌گذاری را در چند فولاد میکروآلیاژی حاوی تیتانیوم، وانادیوم و نایوبیوم آزمایش‌های تنش مقایسه نمودند. آنها متوجه شدند که رسوبات پیچیده هر سه عنصر سبب بروز تخت شوندگی در منحنی‌های‌های تنش می‌شوند. سرعت تبلور مجدد در یک فولاد میکروآلیاژی حاوی نایوبیوم و

فولاد ساده کربنی پس از تغییر شکل گرم توسط ژانگ و همکارانش [5] مطالعه گردید. نتایج آنها نشان می‌دهد که افزایش میزان عنصر نایوبیم محلول، به شدت انرژی فعال تبلور مجدد استاتیکی را بالا می‌برد. اورانگا و همکارانش [6] از آزمایش فشار کرنش صفحه‌ای یک و دو مرحله‌ای برای مطالعه سینتیک تبلور مجدد استاتیکی استفاده نمودند. آنها نتایج حاصل از این روش را با دیگر روش‌های تغییر شکل گرم مثل پیچش گرم مقایسه نمودند.

تجربه نشان می‌دهد که مکانیک سیلان یک فلز در حال تغییر شکل، به شدت از تحولات ریزساختاری ماده که به طور پیوسته رخ می‌دهند، تاثیر می‌پذیرد. در تغییر شکل گرم، دو پدیده متالورژیکی مهم یعنی بازیابی و تبلور مجدد در کنار ترکیب شیمیایی و پارامترهای ترمومکانیکی شامل کرنش، نرخ کرنش و دما به طور مشخص بر تنش سیلان ماده تاثیر می‌گذارند. مطالعه نرم شدن آستنیت فولاد در تغییر شکل گرم در طراحی برنامه نورد یا آهنگری کنترل شده فولادهای میکروآلیاژی نقش مهمی دارد. به همین جهت هدف این مقاله بررسی تاثیر بازیابی و تبلور مجدد استاتیکی و اثر رسوبات عناصر میکروآلیاژی در کنار پارامترهای ترمومکانیکی بر رفتار سیلان گرم فولاد میکروآلیاژی حاوی تیتانیوم، وانادیوم و نایوبیوم است.

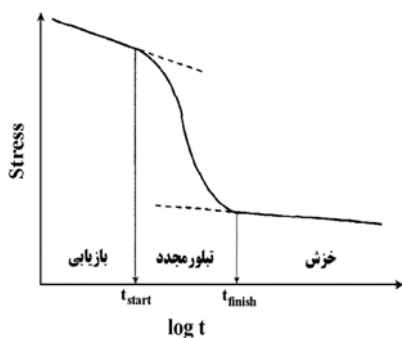
روش انجام تحقیق

ترکیب شیمیایی فولاد میکروآلیاژی مورد استفاده در تحقیق حاضر، که در صنایع نفت و گاز نیز کاربرد فراوانی دارد، در جدول (۱) آورده شده است. تجزیه شیمیایی توسط دستگاه طیف سنجی نشر نور انجام گرفت. این فولاد حاوی هر سه عنصر میکروآلیاژی تیتانیوم، وانادیوم و نایوبیوم می‌باشد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد میکروآلیاژی مورد استفاده (درصد وزنی)

C	S	P	Si	Mn	Nb	Ti	V	N	Fe
۰/۰۹	۰/۰۰۹	۰/۰۰۷	۰/۳۲	۱/۵۵	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۰۲	باقی

ثبت شد و در پایان، نمونه‌ها به کمک پاشش آب با سرعت بیش از ۲۰۰ درجه بر ثانیه کونچ شدند تا مورد مطالعه ریزساختاری قرار گیرند. در این تحقیق، مشاهده ریزساختار و بافت کریستالی نمونه‌های تغییر شکل یافته، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز تفرق الکترونیهای برگشتی (EBSD) توسط میکروسکوپ JEOL JSM 6500F انجام گرفت.



شکل ۱ منحنی رهایی تنش: دو بخش خطی و نرم شدن سریع بین آنها در اثر تبلور مجدد [2]

نتایج و بحث

در تولید فولادهای میکروآلایز کنترل شرایط تغییر شکل و آگاهی از تحولات ریزساختاری در مراحل مختلف شکل‌دهی، جهت دستیابی به ریزساختار و در نتیجه خواص مکانیکی مطلوب، ضروری است. شکل (۲) منحنی‌های رهایی تنش بدست آمده از آزمایش فشار گرم در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در شروع رهایی تنش، تنش به طور خطی با لگاریتم زمان به دلیل کاهش چگالی نابجاییها و بازیابی ماده با شیب کمی کاهش می‌یابد. در بخش دوم منحنی رهایی تنش طبق نمودارهای شکل (۲)، به دلیل تبلور مجدد، افت ناگهانی تنش دیده می‌شود. تغییر شیب مجدد منحنی تنش - لگاریتم زمان، بیانگر خاتمه نرم شدن سریع است. در ادامه آزمایش، به سبب خزش یا رشد دانه، تغییرات تنش همان‌گونه که در منحنی‌های دماهای تغییر شکل گرم ۱۰۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد در شکل (۲) دیده می‌شود، دوباره به صورت خطی و حالت پایدار می‌رسد. همانطور که در نمودارهای

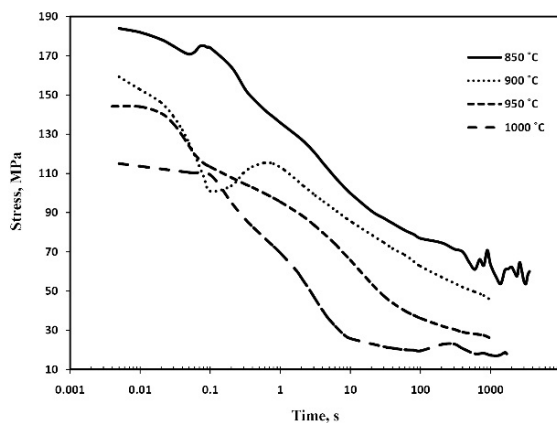
رفتار رهایی تنش فولاد مورد بررسی، با استفاده از آزمایش فشار گرم و به کمک دستگاه شبیه‌ساز ترمومکانیکی Gleeble 1500 بررسی شد. در این دستگاه نمونه‌ها به وسیله سیستم مقاومتی فرکانس پایین گرم شده و کنترل دما توسط سیم ترموکوپل نوع K که به نمونه جوش داده شده است، انجام می‌گیرد. همچنین در طول آزمایش با دمش گاز آرگون از اکسیداسیون نمونه‌ها ممانعت به عمل آمد. نمونه‌های استوانه‌ای به قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۲ میلیمتر از یک صفحه فولادی و در جهت نورد تهیه شد. کوچک بودن اندازه نمونه‌ها سبب شد که گرادیان دمایی ناچیزی داخل نمونه‌ها ایجاد شود. خمیری از نیکل و گرافیت به عنوان روانکار برای جلوگیری از بشکته‌ای شدن نمونه‌ها به کار برده شد.

آزمایش رهایی تنش در واقع یک آزمایش خزش تحت شرایط تنش ناپایدار است. در این آزمایش نمونه در یک دمای بالاتر از نصف دمای ذوب ماده، با سرعت مشخص و به میزان معینی تحت کرنش قرار گرفته و در طول زمان کرنش اعمالی ثابت نگاه داشته می‌شود و تغییرات تنش ثبت می‌گردد. در شروع رهایی تنش، تنش به طور خطی با لگاریتم زمان کاهش می‌یابد؛ تا اینکه در ماده تبلور مجدد اتفاق می‌افتد (شکل (۱)). در نتیجه در بخش دوم منحنی رهایی تنش، افت ناگهانی تنش دیده می‌شود. تغییر شیب مجدد منحنی تنش - لگاریتم زمان، بیانگر خاتمه نرم شدن سریع است. در ادامه آزمایش، به سبب خزش یا رشد دانه، تغییرات تنش دوباره به صورت خطی و حالت پایدار می‌رسد.

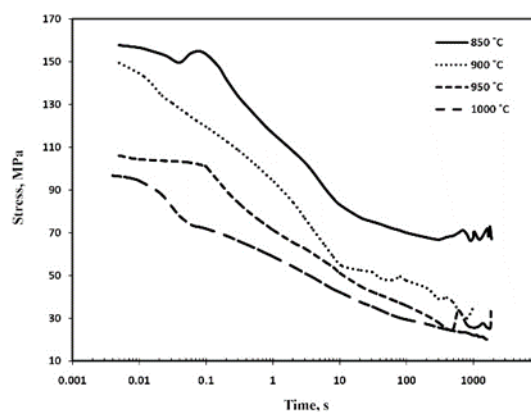
برای انجام آزمایشات فشار گرم، ابتدا نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه بر ثانیه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شده و در این دما به مدت ۵ دقیقه پیشگرم می‌شدند. سپس با سرعت ۱ درجه بر ثانیه تا دمای تغییر شکل مورد نظر (دماهای ۱۰۰۰، ۹۵۰، ۹۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد) سرد شده و برای پایدار شدن دما ۳ دقیقه نگه داشته شدند. در ادامه، نمونه‌ها با کرنش‌های ۰/۰۴، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۴ و سرعت‌های کرنش ۰/۱ و ۰/۵ بر ثانیه فشرده شدند. در حین آزمایش، رهایی تنش با زمان

اعمال کرنش ۰/۰۴ به دلیل ناکافی بودن مقدار تغییرشکل پلاستیک و در نتیجه نیروی محرکه کم، در نمونه‌ها تنها بازیابی اتفاق می‌افتد. همان‌گونه که مقادیر تنش در پایان تغییرشکل و یا شروع آنیل نشان می‌دهد، با افزایش کرنش پلاستیک تنش سیلان به دلیل کارسختی ماده زیاد شده است. در نتیجه میزان انرژی ذخیره شده در ساختار نیز بالاتر است. در فولادهای ساده کربنی با اعمال کرنش پلاستیک بیشتر، زمان لازم برای انجام ۵۰٪ تبلور مجدد و زمان نهفتگی تبلور مجدد کاهش می‌یابد [۷ و ۸].

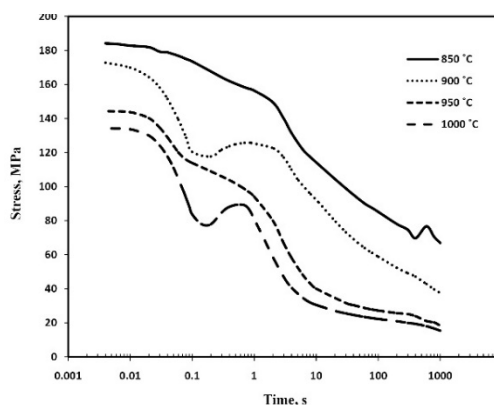
شکل (۲) مشاهده می‌شود، با افزایش دمای فشار گرم، سرعت نرم شدن استاتیکی زیاد شده بطوریکه در دماهای تغییرشکل گرم ۱۰۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد، تبلور مجدد برای کرنش اعمالی ۰/۴، در زمانهای خیلی کوتاه (حدود ۲۰ ثانیه) تکمیل می‌شود. زیرا تبلور مجدد یک پدیده کنترل شونده توسط نفوذ است و نفوذ با بالا رفتن دما تسریع می‌شود در نتیجه تبلور مجدد در زمان‌های کوتاه تری تکمیل می‌شود. تاثیر کرنش بر تنش سیلان و سینتیک نرم شدن استاتیکی فولاد در دو دمای ۹۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد در شکل (۳) نمایش داده شده است. با



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۲ منحنی‌های رهایی تنش در دماهای ۱۰۰۰، ۹۵۰، ۹۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد و نرخ کرنش ۰/۵ بر ثانیه (الف) کرنش ۰/۱؛ (ب) کرنش ۰/۲۵؛ (ج) کرنش ۰/۴

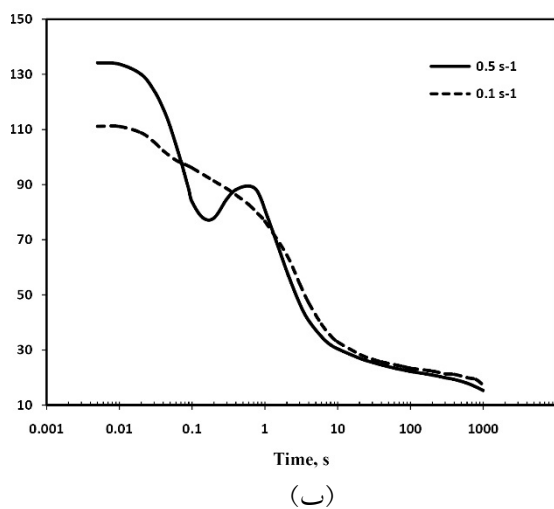
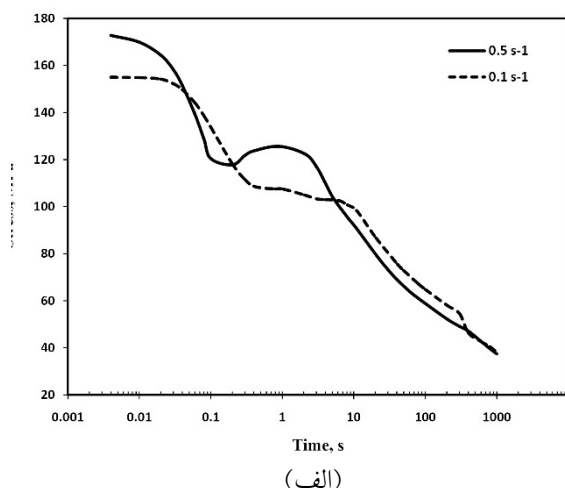
۰/۴ دیده می‌شود، به طوری‌که تخت شوندگی در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد در محدوده زمانی ۳-۰/۵ ثانیه و در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد در بازه زمانی ۲-۰/۱ ثانیه اتفاق می‌افتد. لازم به ذکر است که در تحقیق دیگر انجام شده توسط نویسندگان این مقاله، دماها و ترکیب شیمیایی رسوبات کاربیدی، نیتریدی و کاربونیتریدی عناصر میکروآلیاژی حاضر در فولاد مورد بررسی قرار گرفت که تخت شوندگی مشاهده شده در منحنی‌های رهایی تنش نتایج حاضر، منطبق با نتایج گزارش شده با آن تحقیق می‌باشد [15].

شکل (۴) تاثیر سرعت کرنش را بر رفتار نرم شدن و تنش سیلان فولاد بعد از تغییر شکل گرم در دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. از تصاویر شکل (۴) مشخص است که سرعت کرنش تنها بر بخش ابتدایی منحنی‌های رهایی تنش اثر می‌گذارد. به بیان دیگر بعد از اولین افت تنش و توقف تبلور مجدد، (به دلیل رسوب گذاری القاء شده در اثر کرنش) نرخ کرنش تغییری در سینتیک نرم شدن استاتیکی ایجاد نمی‌کند و ادامه روند منحنی‌های رهایی تنش در سرعت‌های تغییر شکل مختلف یکسان است.

در واقع با زیاد شدن سرعت کرنش، انرژی کرنشی داخلی زیاد می‌شود. زیرا در سرعت‌های کرنش بالاتر، بازیابی دینامیکی در داخل ماده کمتر صورت گرفته و در نتیجه چگالی نابجایی‌های درون ساختار تغییر شکل داده شده بیشتر است. بنابراین، همانطور که در منحنی مربوط به سرعت کرنش ۰/۵ بر ثانیه در شکل (۴) دیده می‌شود، در ابتدایی آنیل تنش به صورت ناگهانی افت می‌کند. همچنین در هردو دمای تغییر شکل و نرخ کرنش، رسوبات القاء شده در اثر کرنش، در بازه زمانی مختلف آنیل اتفاق می‌افتد که نشان از تفاوت انرژی داخلی دو ساختار دارد.

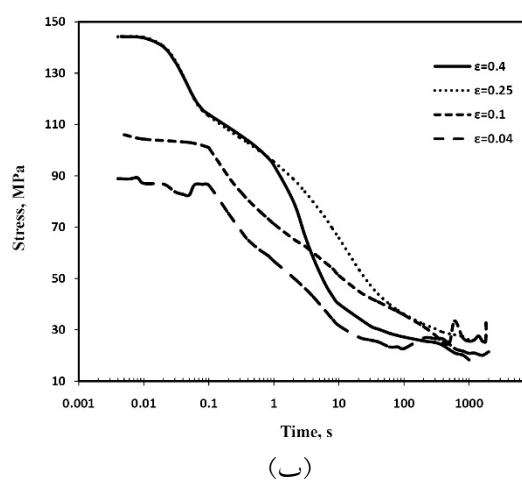
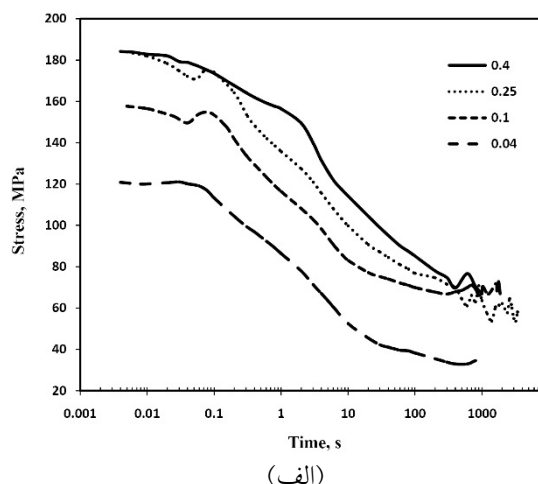
در حالیکه در فولادهای میکروآلیاژی، تشکیل رسوبات کاربیدی، نیتریدی و یا کربونیتریدی عناصر میکروآلیاژی در طی تغییر شکل گرم یا پس از آن سینتیک و پیشروی تبلور مجدد را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در این حالت در منحنی‌های رهایی تنش طبق شکل (۲) و (۳) تخت شوندگی اتفاق می‌افتد؛ بطوریکه در طول آنیل برای مدت زمان مشخصی تنش سیلان ثابت و یا در برخی موارد افزایش می‌یابد. تخت شوندگی منحنی رهایی تنش فولادهای میکروآلیاژی در مراجع دیگر [9-14] نیز گزارش شده است. این اتفاق منجر به توقف یا کند شدن سینتیک تبلور مجدد و در نتیجه افزایش کرنش ذخیره شده و انرژی داخلی ماده می‌شود. مطالعات میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان می‌دهد که در محدوده زمانی ناحیه تخت شوندگی، رسوبات القاء شده در اثر کرنش عناصر میکروآلیاژی تبلور مجدد را به تاخیر می‌اندازند [9-14]. در نتیجه تنش سیلان ثابت باقی مانده و یا افزایش می‌یابد. با افزایش کرنش تغییر شکل، به دلیل زیاد شدن مکان‌های مرجع جوانه‌زنی کاربیدها و نیتریدهای عناصر میکروآلیاژی، رسوب گذاری بر تبلور مجدد پیشی گرفته و همانطور که در منحنی‌های شکل (۳) ملاحظه می‌شود، تخت شوندگی در زمان‌های کوتاه‌تر آنیل در منحنی ظاهر می‌شود. به عبارت دیگر، با بالا رفتن چگالی نابجایی‌ها، سرعت جوانه‌زنی رسوبات نیز زیاد شده و اثر آنها بر تبلور مجدد شدیدتر می‌شود. از طرف دیگر با افزایش چگالی نابجایی‌ها، به دلیل افزایش سرعت نفوذ، رشد رسوبات نیز تسریع گشته و اثر آنها در تعویق تبلور مجدد سریعتر کاهش می‌یابد. در واقع رسوباتی در توقف تبلور مجدد موثرند که اندازه آنها بسیار ریز باشد. با گذشت زمان آنیل رسوبات درشت شده و کارایی آنها در کنترل تبلور مجدد کم می‌شود. در نتیجه منحنی تنش سیلان در پایان تخت شوندگی مجدداً سیر نزولی پیدا می‌کند. این مطلب به خوبی در تصاویر شکل (۳-الف) برای کرنش ۰/۴ و شکل (۳-ب) برای کرنش ۰/۲۵

شکل (۵- ج و د) نیز همین تصاویر برای نمونه تغییرشکل داده شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد، کرنش ۰/۴ و نرخ کرنش ۰/۵ بر ثانیه و پس از گذشت ۱۰ ثانیه آنیل ارایه شده است. هر دو نمونه در دمای محیط ساختار بینیتی با بافت BCC دارند.



شکل ۴ منحنی‌های رهایی تنش در دو نرخ کرنش ۰/۱ و ۰/۵ بر ثانیه و کرنش ثابت ۰/۴ و دماهای الف) ۹۰۰ درجه سانتیگراد؛ ب) ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد

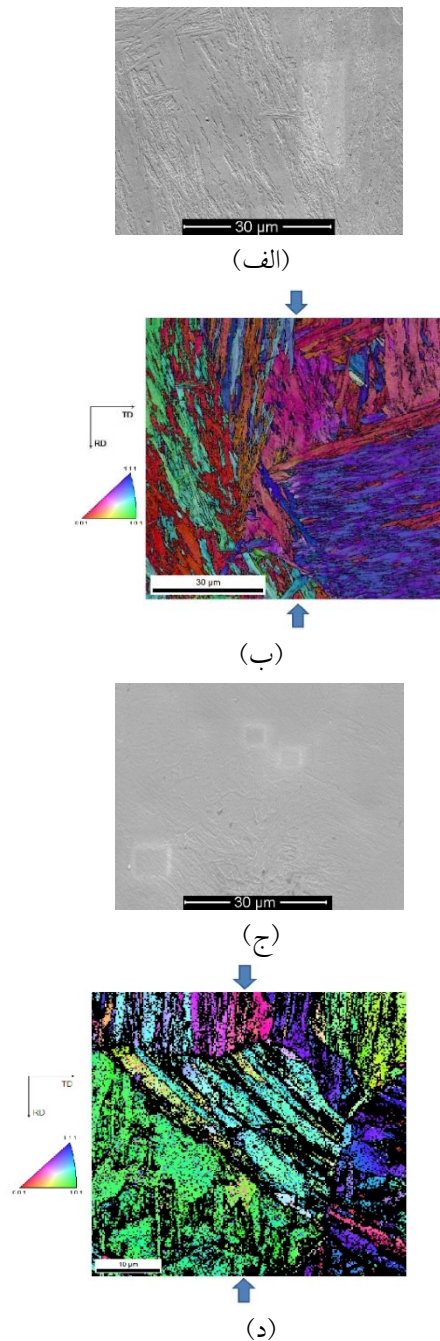
نقشه شکل قطبی معکوس نشان می‌دهد که بخش عمده و خیلی جزئی فاز بینیتی در ریزساختار به ترتیب نمونه شکل (۵- الف و ب) و شکل (۵- ج و د)، از فاز



شکل ۳ منحنی‌های رهایی تنش پس از اعمال کرنش‌های ۰/۴، ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۴ با نرخ کرنش ۰/۵ بر ثانیه در دماهای الف) ۸۵۰ درجه سانتیگراد؛ ب) ۹۵۰ درجه سانتیگراد

شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز تفرق الکترونی برگشتی نمونه‌های فشرده شده در دماها و کرنش‌های مختلف را نشان می‌دهد. جهت بررسی ریزساختار و بافت کریستالی، نمونه‌ها بلافاصله پس از تغییرشکل گرم در شرایط موردنظر با پاشش آب کوئنچ شدند. در شکل (۵- الف و ب) به ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و تصویر بافت کریستالی بدست آمده به کمک آنالیز تفرق الکترونی برگشتی مربوط به نمونه فشرده شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، به میزان کرنش ۰/۱ و نرخ کرنش ۰/۵ بر ثانیه و پس از گذشت ۱۰ ثانیه آنیل نمایش داده شده است. در

کریستالی فولاد میکروآلیاژی حاوی تیتانیوم، وانادیوم و نایوبیوم نتایج کلی زیر حاصل شد:



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز تفرق الکترونیهای برگشتی نمونه‌های فشرده شده در الف و ب) دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، کرنش ۰/۱ و نرخ کرنش ۰/۵ بر ثانیه و ج) و د) دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد، کرنش ۰/۴ و نرخ کرنش ۰/۵ بر ثانیه پس از ۱۰ ثانیه آنیل

آستنیت تغییر شکل یافته با جهت‌یابی مس و یا برنج بوجود آمده است. چنین بافتی نشان دهنده این است که بینیت بوجود آمده از آستنیت تغییر شکل یافته است نه از آستنیت تبلور مجدد یافته. در صورتیکه بافت نوع گوس (Goss) که از آستنیت اولیه با ساختار مکعبی بوجود آمده است معرف نوع بافت تبلور مجدد است و در نمونه مربوط به شکل (۵-ب) کمتر ولی در نمونه مربوط به شکل (۵-د) سهم بیشتری دارد. به عبارت دیگر مقایسه تصاویر آنالیز تفرق الکترونیهای برگشتی دو نمونه در شکل (۵) نشان دهنده این است که نمونه تغییر شکل داده شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و کرنش ۰/۱ تبلور مجدد جزئی شده است؛ در صورتیکه نمونه فشرده شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد و کرنش ۰/۴ تقریباً بطور کامل تبلور مجدد یافته است. زیرا میزان کرنش اعمالی و دمای تغییر شکل این نمونه بیشتر بوده است. نتایج بافت کریستالی تایید کننده منحنی‌های رهایی تنش این دو نمونه در شکل‌های (۲-الف) و (۳-ب) می‌باشد. همانطور که از شکل (۲-الف) مشخص است، منحنی رهایی تنش نمونه تغییر شکل داده شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و کرنش ۰/۱ تا ۱۰ ثانیه افت اولیه را داشته ولی از زمان ۱۰ ثانیه به بعد به دلیل تشکیل رسوبات و تخت شونده‌گی تبلور مجدد متوقف شده است. بنابراین این نمونه پس از گذشت ۱۰ ثانیه آنیل، همانطور که در تشریح تصویر آنالیز تفرق الکترونیهای برگشتی آن ذکر گردید، دچار تبلور مجدد جزئی شده است. این در حالی است که در منحنی رهایی تنش مربوط به نمونه فشرده شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد و کرنش ۰/۴ در شکل (۳-ب) در مدت زمان ۱۰ ثانیه افت اولیه تنش، تخت شونده‌گی و افت مجدد تنش اتفاق افتاده است و این یعنی تقریباً تبلور مجدد کامل.

نتیجه گیری

از بررسی تاثیر نرم شدن استاتیکی بر تنش سیلان و بافت

پایین (نظیر نمونه تغییرشکل داده شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و کرنش ۰/۱) از آستنیتی تغییرشکل یافته بوجود آمده است. در صورتیکه در دماهای بالاتر فشار گرم و کرنش‌های بیشتر (مثلاً نمونه تغییرشکل داده شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد و کرنش ۰/۴) فاز بینیت عمدتاً از آستنیت تبلور مجدد یافته ایجاد شده است.

۴- بررسی نقشه شکل قطبی معکوس بدست آمده از آنالیز آنالیز تفرق الکترونهاى برگشتی نمونه‌ها به خوبی تایید کننده منحنی‌های رهایی تنش و وقوع تخت شوندگی در این منحنی‌ها می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول جهت پشتیبانی مالی این پژوهش که در راستای طرح پژوهشی شماره ۳۳۰ بوده است، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۱- بلافاصله بعد از تغییرشکل گرم فولاد در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد رسوب‌گذاری منجر به تاخیر تبلور مجدد شده و لذا برای نرم شدن فولاد به زمان‌های طولانی‌تر آنیل نیاز است. در دماهای بالاتر ابتدا تبلور مجدد آغاز شده و سپس تشکیل رسوبات تبلور مجدد را به تاخیر می‌اندازد.

۲- سرعت تغییرشکل بر بخش ابتدایی منحنی‌های رهایی تنش اثر و یا به عبارت دیگر بر انرژی داخلی ماده قبل از شروع آنیل اثر می‌گذارد. بطوریکه بعد از اولین افت تنش و توقف تبلور مجدد به دلیل رسوب‌گذاری القاء شده در اثر کرنش، سینتیک نرم شدن استاتیکی و رفتار رهایی تنش فولاد در نرخ کرنش‌های مختلف یکسان است.

۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های مورد بررسی بیانگر این است که ریزساختار فولاد کوئنچ شده در دمای محیط بینیتی است. تصاویر بافت کریستالی نیز گویای این است که فاز بینیت در نمونه‌های تغییرشکل داده شده با کرنش‌ها و دماهای

مراجع

1. Hodgson P.D., Barnett M.R., "The Thermomechanical processing of steels-current and future trends", *Proceedings of the 8th International Conference on Metal Forming, Krakow, Poland*, pp. 21-28, (2000).
2. Humphreys F.J., Hatherly M., "Recrystallization and related annealing phenomena", Second ed., Oxford, Elsevier, (2004).
3. Sakai T., Jonas J.J., "Overview no. 35 dynamic recrystallization: mechanical and microstructural considerations", *Acta Metallurgica*, Vol. 32, No.2, pp.189-209, (1984).
4. McQueen H.J., "Initiating nucleation of dynamic recrystallization, primarily in polycrystals", *Materials Science and Engineering*, Vol. 101A, pp. 149-160, (1988).
5. Titto K., Fitzsimons G., Deardo A.J., "The effect of dynamic precipitation and recrystallization on the hot flow behavior of a Nb-V microalloyed steel", *Acta Metallurgica*, Vol. 31, No. 8, pp. 1159-1168, (1983).
6. Sellars C.M., Davies G.J., "Hot working and forming processes", London, Metals Society, (1980).
7. Gómez M., Medina S.F., Quispe A., Valles P., "Static recrystallization and induced precipitation in a low

- Nb microalloyed steel", *ISIJ International*, Vol. 42, No. 4, pp. 423-431, (2002).
8. Honeycombe R.W.K., "The plastic deformation of metals", Second ed., Edward Arnold, Maryland, (1984).
 9. Kwon O., DeArdo A.J., "Interactions between recrystallization and precipitation in hot-deformed microalloyed steels", *Acta Metallurgical and Materialia*, Vol. 39, No. 4, pp. 529-538, (1991).
 10. Andrade H.L., Akben M.G., Jonas J.J., "Effect of molybdenum, niobium, and vanadium on static recovery and recrystallization and solute strengthening in microalloyed steels", *Metallurgical Transaction A*, Vol. 14, pp. 1967-1977, (1983).
 11. Medina S.F., Mancilla J.E., "Static steels recrystallization at temperatures modeling below of the hot deformed microalloyed critical temperature", *ISIJ International*, Vol. 36, No. 8, pp. 1070-1083, (1996).
 12. Medina S.F., Mancilla J.E., "Determination of static recrystallization critical temperature of austenite in microalloyed steels", *ISIJ International*, Vol. 33, No. 12, pp. 1257-1264, (1993).
 13. Medina S.F., Quispe A., "Improved model for static recrystallization kinetics of hot deformed austenite in low alloy and Nb/V microalloyed steels", *ISIJ International*, Vol. 41, No. 7, pp. 774-781, (2001).
 14. Lee K.J., "Recrystallization and precipitation interaction in Nb containing steels", *Scripta Materialia*, Vol. 40, No. 7, pp. 837-843, (1999).
 15. Mirzakhani B., Arabi H., Salehi M.T.S., Seyedein H., Aboutalebi M.R., Khoddam S., Sietsma J., "Computer aided optimization of specimen geometry of hot torsion test to minimize microstructure non-homogeneity and temperature gradient before deformation", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 6, No. 3, pp. 35-43, (2009).

In the second part of the relaxation curve, due to recrystallization, the softening kinetics increases and stress falls rapidly. By increasing the holding time, the grain growth and creep occur after completion of recrystallization and it causes linear stress decrease as seen for deformation temperatures of 950 and 1000 °C in Fig. 1.

Fig. 2-a and Fig. 2-b display the scanning electron micrograph and the EBSD image of sample subjected to hot compression at 900 °C. The sample has a bainitic microstructure with the BCC texture at room temperature.

This texture is representative that the bainitic phase was originated from deformed but not recrystallized austenite. On the other hand, the EBSD image shows that in the above deformation condition the partial recrystallization happened.

temperatures, first recrystallization starts and then the plateau occurs, afterwards recrystallization goes further.

2- Deformation rate influences on the first part of relaxation curve. On the other hands, it changes the internal energy of the deformed material before annealing starts.

3-The SEM and EBSD images show that the samples quenched following hot compression have a bainitic microstructure at room temperatures. The BCC texture confirms that the baintite phase was originated from deformed austenite.

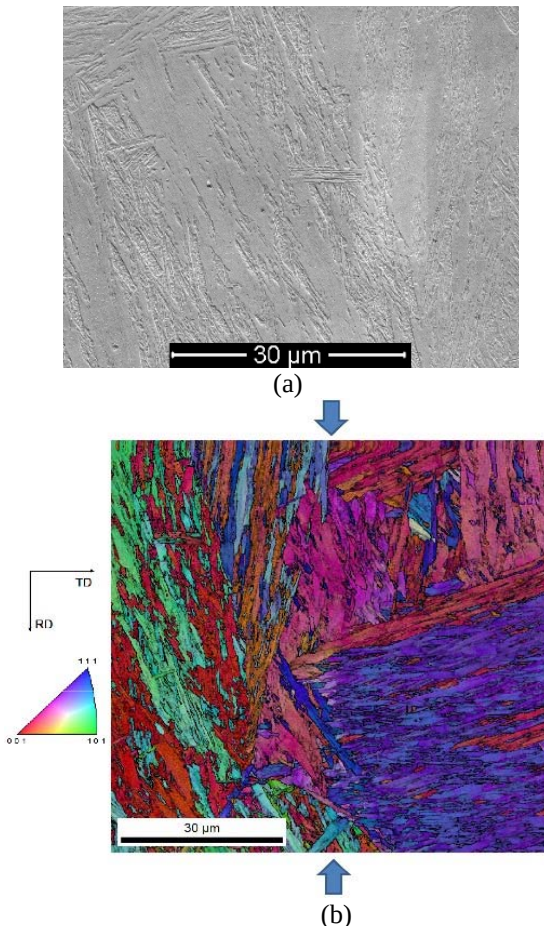


Fig. 2 Scanning electron micrograph and EBSD image of sample hot compressed at 900 °C, strain 0.1, strain rate 0.5 s⁻¹

4- Conclusions

1- At 850 °C deformation, the strain induced precipitation starts just in the beginning of annealing time and retards the recrystallization. Therefore, the long annealing time is required for softening of material. However, at higher

Study of Texture and Warm Flow Stress of a Microalloyed Steel Due to Static Softening During Hot Deformation

M. Mansourinejad^{1*}

B. Mirzakhani²

1- Introduction

Nowadays, thermomechanical processing is extensively used to improve mechanical properties of metals and alloys. In this process, plastic deformation is implied on austenite phase. As a result, the internal energy of work hardened material rises due to increase of dislocation density and crystal defects. Simultaneously, restoration processes including recovery and recrystallization occur at high temperatures and compete with work hardening effects and decrease internal energy of austenite. Therefore, the extent of flow stress of material is a function of softening fraction arises during and after hot deformation.

The stress relaxation test is an effective technique to investigate microstructural evolution after hot deformation such as static recovery and recrystallization. The recrystallization kinetics of a Nb micro-alloyed steel and a plain carbon steel after hot deformation have been evaluated by Zhang et al. [5]. They have accomplished that Nb in solid solution increases the value of apparent activation energy of static recrystallization significantly.

The objective of present paper is a comparative study of the static recovery and recrystallization and the effects of precipitates and thermomechanical parameters on the flow stress behavior of V–Nb–Ti microalloyed steel.

2- Experimental

The chemical composition of the microalloyed steel used in this research, used extensively in gas and oil industry, is listed in Table 1.

Table 1 The chemical composition of microalloyed steel used in this study (wt%)

C	S	P	Si	Mn	Nb	Ti	V	N	Fe
0.09	0.009	0.007	0.32	1.55	0.03	0.01	0.04	0.002	Bal.

In order to study the stress relaxation behavior of the steel, hot compression tests carried out using Gleeble 1500 thermo-mechanical simulator. The cylindrical hot compression specimens with 12 mm height and initial diameters of 10 mm were cut out from the steel

plate with the axis parallel to the rolling direction. To do this, the specimens were reheated with 10°C/s to 1200°C, held for 5 min and cooled with 1°C/s to the prescribed deformation temperature, and then held for 3 min at this temperature before being subjected to hot compression. The tests were performed at temperatures of 850, 900, 950 and 1000°C, annealing time of 0.05 to 1000s, strains of 0.04, 0.1, 0.25 and 0.4 and strain rates of 0.1 and 0.5 s⁻¹. During the hot compression test, stress relaxation was measured. The specimens were then water quenched immediately after deformation with cooling rate of 200°C/s and more to study microstructure evolution.

Hot compression samples quenched after relaxation, were sectioned and prepared for electron microscopy and electron backscattering diffraction (EBSD) observation to investigate the texture and microstructure. The normal of the observation plane was perpendicular to the sample axis. To do this, the JEOL JSM 6500F scanning electron microscopy was utilized.

3- Results and Discussion

The experimental stress relaxation data of hot compression tests at various temperatures are shown in Fig. 1. During hot deformation, the material is work-hardened and the flow stress increases. While the sample is held isothermally, the compressive stress is relaxed. In the beginning of restoration process, stress drops with a slower slope with logarithmic of time. Since dislocation annihilation occurs during static recovery which is the main softening mechanisms for the relaxation start times.

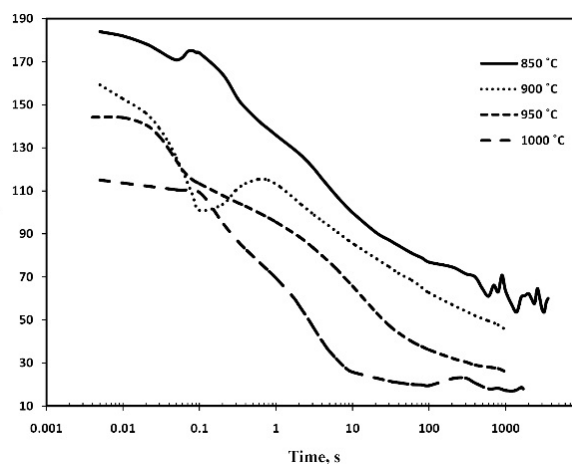


Fig. 1 Stress vs. log(time) curves for the isothermal relaxation of the steel at 850, 900, 950 and 1000 °C, strain rate 0.5 s⁻¹ and strain of 0.25

^{1*}Corresponding Author: Ph.D Student, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Islamic Azad University, Dezfoul Branch.

Email: mansourinejad@gmail.com

² Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak.

Fig. 3 shows the magnetization-field (M-H) curves of the as-prepared powders. Referring to this figure, the saturation magnetization is in the range of 60.5-63.3 emu/g, indicating superior magnetic properties of the all synthesized powders.

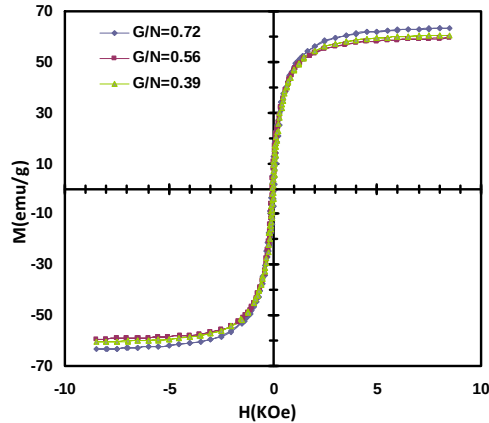


Fig. 3 Hysteresis curves of the as-synthesized Mn-Zn ferrite powders at room temperature

Fig. 4 displays the variation of the real part of permeability with respect to frequency. The lower G/N molar ratio, the higher permeability. On the other hand, just the powder synthesized at lower G/N molar ratio indicates a Mn-Zn ferrite phase without impurity (Fig. 1). Hence, it can be deduced that permeability strongly depends on the impurity.

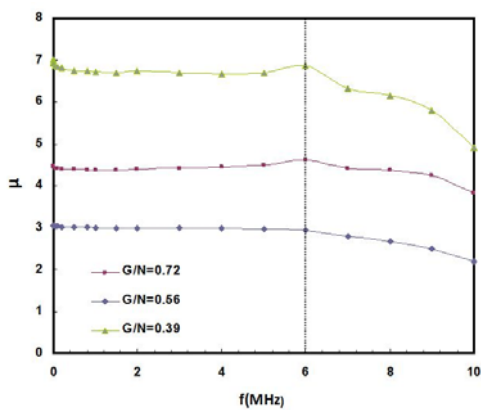


Fig. 4 Variation of permeability as a function of frequency for Mn-Zn ferrite samples

The frequency dependence of the dielectric constant, ϵ' , of the all synthesized powders at room temperature is illustrated in Fig. 5. For all samples, dielectric constant shows maximum values at low frequency, then decreases rapidly by increasing frequency and becomes frequency independent at high frequency. This behavior can be interpreted on the basis of the interfacial polarization mechanism. According to this mechanism, dielectric structure of ferrites is made up of well conducting grains separated by the poorly conducting layer of grain boundaries. In

the low frequency region, the charge carriers can pass through the grains and reach to the grain boundaries through the electron hopping. Due to high resistance of the grain boundary, the electrons accumulate at the grain boundaries and produce the build-up of layers of charge at interfaces. Such internal charge layers make large contributions to dielectric constant. In contrast, as the frequency of the applied field is increased, before the charge carriers can pile up at the grain boundaries, they reverse their direction of motion. Hence, the probability of electrons reaching the grain boundaries decreases and subsequently polarization and dielectric constant start to decrease.

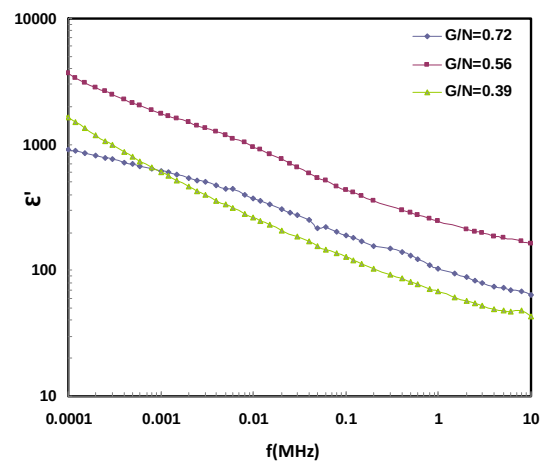


Fig. 5 Dielectric constant as a function of frequency at various G/N ratios

4- Conclusions

In this study, nanocrystalline Mn-Zn ferrite was prepared by an auto-combustion method and the effects of the fuel concentration on the properties was studied. XRD diffraction confirms formation of the nanostructured Mn-Zn ferrite in all cases. Magnetic measurements show that saturation magnetization is in the range 60.5-63.3 emu/g. The powders prepared with the lower G/N ratio show the higher permeability in the all measured frequencies. Dielectric constant decreases with increasing the frequency, indicating the normal behavior of ferrites.

Structure, Microstructure, Magnetic, Electromagnetic and Dielectric Properties of Nanostructured Mn–Zn Ferrite Synthesized through Glycine-Nitrate Combustion

Z. Maleknejad¹ Kh. Gheisari²
A. Honarbakhsh Raouf³

1- Introduction

Mn-Zn ferrite is one of the most important magnetic ceramic materials well known for high magnetic saturation and low magnetic loss at high frequencies (8-10 MHz). Mn-Zn ferrite is applicable in inducers core, transformers, antenna rods, electromagnetic interference devices, microwave devices and biomaterials applications such as cancer cure and pharmacy.

Nanosized Mn–Zn ferrites have been produced by many processes such as mechanical alloying Sol-Gel, hydrothermal and combustion synthesis. Recently, the combustion synthesis process has attracted wide attentions due to its ability to produce nanoparticles with high surface area. If glycine and metal nitrate are chosen as fuel and oxidizer respectively, the process is called glycine-nitrate process (GNP). In the present study, the effect of glycine/nitrate (G/N) molar ratio on the structure, microstructure, magnetic, electromagnetic and dielectric properties of $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ is examined.

2- Experimental

The metallic nitrates $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as oxidants and glycine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) as reductive were used. The above mentioned metallic nitrates and glycine were solved in 100 cc distilled water for three G/N ratio of 0.39 (30% lower than stoichiometry), 0.56 (stoichiometry) and 0.72 (30% higher than stoichiometry). The solution was put into a large beaker and heated in a common microwave oven to vaporize the excess water and accomplish the reaction with a tiny combustion. The combustion yields voluminous dark ashes accompanied by a large amount of gas. Structure and microstructure were evaluated using X-ray diffraction (XRD, Bruker D8) and scanning electron microscope (SEM, LEO 1455VP). The magnetic properties were measured by a vibrating sample magnetometer (VSM). The

electromagnetic and dielectric properties were evaluated at room temperature by an LCR meter (GWINSTEC, LCR-8110G) in the frequency range from 1 KHz to 10 MHz.

3- Results and Discussion

Fig. 1 shows the X-ray diffraction patterns of Mn–Zn ferrites synthesized by GNP at different G/N molar ratios. The formation of the Mn–Zn ferrite can be confirmed clearly due to the appearance of at least (111) (isolated, $2\theta \approx 18^\circ$), (220) (isolated, $2\theta \approx 30^\circ$) and (311) (isolated, $2\theta \approx 35.4^\circ$) reflections in the respective XRD pattern.

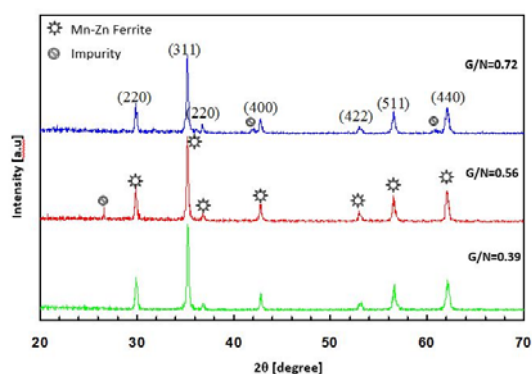


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the Mn–Zn ferrites synthesized at various G/N ratios

SEM microphotograph of the as-synthesized Mn–Zn ferrite clusters at G/N ratio of 0.72 is illustrated in Fig. 2. As it can be seen, agglomerated clusters show a lot of pores that are associated with the large amount of gases released during the combustion synthesis.

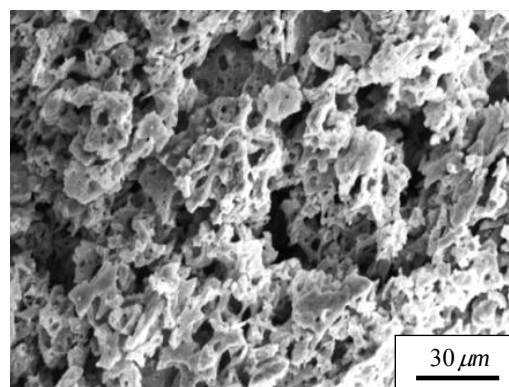


Fig. 2 SEM microphotograph of the Mn–Zn ferrites synthesized at G/N ratio of 0.72

¹ M.Sc. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz.

^{2*}Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials, Faculty of Engineering, Semnan University.

E-mail address: khgheisari@scu.ac.ir

³ Associate Professor, Department of Materials, Faculty of Engineering, Semnan University.

force obtained from the model and calculated according to the initial temperature of the ingot.

Table 2 Parameters of the extrusion model

Parameter	Range
Punch Velocity	250-100 (mm/s)
Initial Slab Temp.	1273-1473 (K)
Initial Punch, Die, Container Temp.	573 (K)
Coefficient of Friction Between Slab-Die, Slab- Container	0.03
Coefficient of Friction Between Slab-Punch	0.4
Coefficient of Heat transfer between Slab- Container	1500 (W/m ² K)
Coefficient of Heat transfer between Slab-Punch	2500 (W/m ² K)
Die angle	30-90 deg
Outside Tube Radius	180-240 (mm)

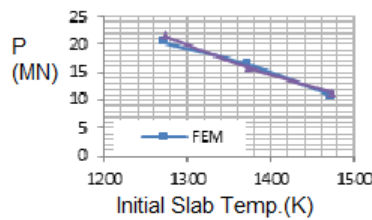


Fig. 2 Maximum extrusion force from the FEM method and calculated according to the initial temperature of the ingot

The comparison of the results of calculated and FEM show good matching. The maximum difference between the results is 5%.

Fig. 3 shows the maximum extrusion force obtained from simulation and analytical relationships at various speeds. According to this result, with increasing extrusion speed, the increasing extrusion force is negligible and can be ignored.

In Fig. 3, the maximum extrusion force obtained from the simulation and analytical relationships have been shown in different extrusion ratios.

According to Fig. 3, the extrusion force has been significantly increased by increasing the extrusion ratio.

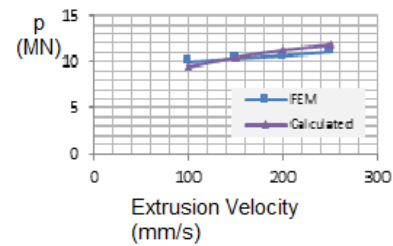


Fig. 2 Maximum extrusion force at various extrusion speeds

According to Fig. 3, it can be said that by doubling the extrusion ratio, the extrusion force has almost doubled its value.

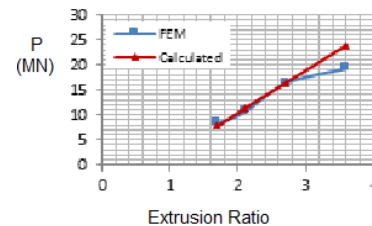


Fig. 3 Maximum extrusion force at various extrusion ratios

4- Conclusions

The calculated maximum extrusion force due to simulation and upper bound method have good matching.

Numerical Simulation of Tube Extrusion Process of AISI304 and Comparing with Upper Bound Solutions

K. Farmanesh^{1*} G. Borhani² M.R. Bahmani³

1- Introduction

Extrusion is a common bulk-forming process to transform materials into semi-finished products. A product that is produced by this method is seamless tubes. The seamless AISI304 stainless steel tube has been an important profile widely used in oil, transportation and national defense industries mainly due to its excellent corrosion and oxidation resistances and good performance at high and low temperatures.

The seamless stainless steel tube can be produced by extrusion method using glass as lubricant. The process is carried out at high temperatures and it is associated with large deformations and high strain rates.

Analysis of metal forming processes is commonly performed utilizing analytical, numerical, or physical techniques. Due to the complexity of the equations involved in the analytical approach, application of such methods is only practical for the case of simple geometries and boundary conditions.

Finite element (FE) simulation has become an important tool in the design and development of extrusion and other manufacturing processes. Most of the simulation work involves aluminum extrusion, but some work on steel and titanium extrusion has also been reported on titanium extrusion and on steel.

Simulation of extrusion using the finite element method (FEM) has become more common during the last decade. The most common approach in these simulations is to use a uniform billet temperature as initial condition in the extrusion model. The initial stages of heating and transport are often ignored. Although the finite element method can provide a basis for studying and optimizing the deformation occurring in a complex extrusion process, it cannot design the tooling.

2- Experimental

Due to the axial symmetric geometry of the extrusion process, a two-dimensional symmetric finite element model was used as shown in Fig. 1.

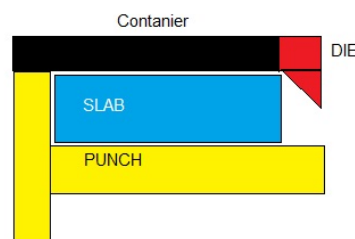


Fig. 1 schematic location of the process components.

The dimensions of components of the model are given in Table 1.

Table 1 Dimensions of components of the model (mm)

Length of slab	500
Outside radius	300
Inside radius	100
Thickness of tube	60
Thickness of container	40
Die angle	30

In the model, the primary ingot was considered as pre-pierced. the properties of AISI 304 stainless steel are used for the primary ingot and the properties of AISI H13 are used to model process equipment.

In this study, a completely coupled thermal-displacement analysis was used. To achieve the degree of freedom required for analysis, the CAX4RT element was used. Patterning the model with this element was done using the Lagrangian-Eulerian mesh-layout method.

Parameters of the extrusion model are given in Table 2. The upper bound analysis method was used to solve the analytical process. The Johnson and Cook formula was used to correlate between the yielding stress and strain, rate, and temperature.

3- Results and Discussion

The maximum Extrusion force was calculated using upper bound and compared with the results obtained from the FEM. The result of this comparison is shown in Fig. 2. This figure shows the extrusion

¹Corresponding Author, MSc, Department of Materials Science and Engineering, Malek-e Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

Email: bahmani.mr_iri@yahoo.com

²Assistant Professor Department of Materials Science and Engineering, Malek-e Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.

³Assistant Professor Department of Materials Science and Engineering, Malek-e Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

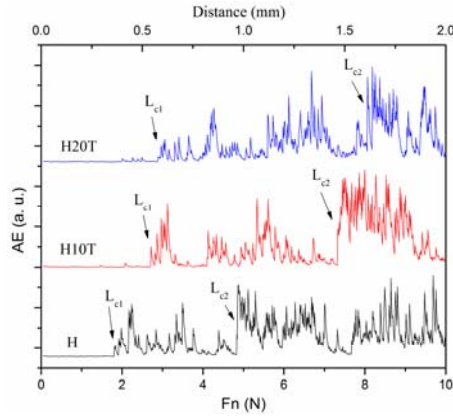


Fig. 1 Acoustic emission (AE %) vs. scratching distance and progressive normal load for H, H10T and H20T samples

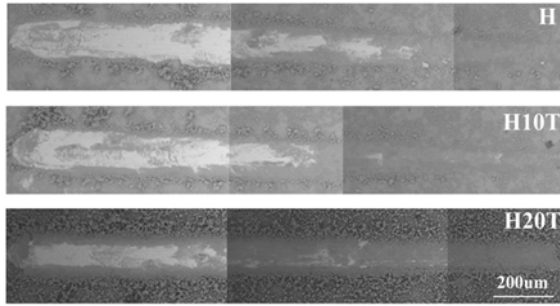


Fig. 2 SEM micrographs of scratch grooves for H, H10T and H20T samples

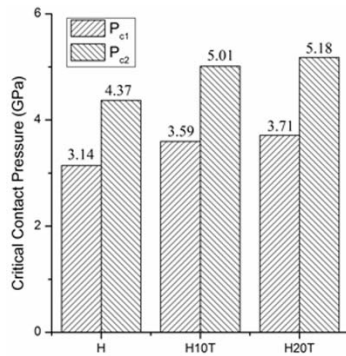


Fig. 3 Critical contact pressures (P_{c1} and P_{c2}) for H, H10T and H20T samples

The results depict that the addition of TiO_2 in the coatings will increase K_C . This enhancement in fracture toughness would be caused by reduced porosities and microcracks during sintering of HA- TiO_2 composite coatings.

4- Conclusions

The critical contact pressures in micro-scratch test for crack initiation and delamination were increased by the addition of TiO_2 content in the coating. According to the linear elastic fracture mechanics, the maximum fracture toughness of coatings was obtained for H20T sample.

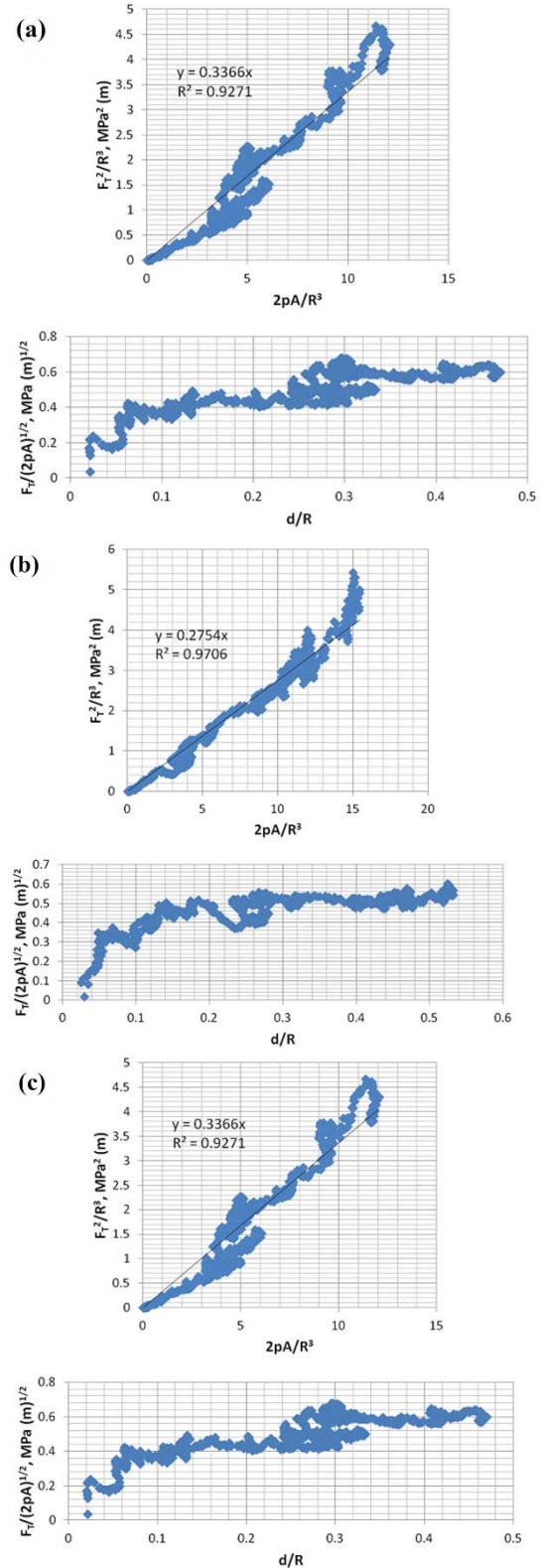


Fig. 4 Variation of F_T^2/R^3 against $2pA/R^3$ and stress intensity factor ($F_T/[2pA]^{1/2}$) vs. d/R for (a) H; (b) H10T; (c) H20T samples

Micro-tribological Behavior of Electrophoretically Deposited HA-TiO₂ Nanocomposite Coatings

H. Farnoush^{12*}

1- Introduction

Hydroxyapatite (HA, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), owing to its similar chemical composition to human bone, shows favorable biocompatibility and osteoconductive properties. However, due to its brittleness nature, HA cannot be used for long term load-bearing applications. Using simultaneously enhanced biocompatibility and mechanical properties could be achieved by coating tough Ti alloys with bioactive HA. Among different methods employed for the fabrication of HA-coated metallic implant, electrophoretic deposition is an effective technique for the fabrication of dense and uniform HA layers on a substrate even with complex geometries.

In the current study, the nanocomposite coatings of HA/TiO₂ nanoparticles with 0, 10 and 20 Wt.% TiO₂ were electrophoretically deposited. Thermal tensile stresses at substrate-coating interface due to thermal expansion coefficient (CPE) mismatch between Ti-6Al-4V substrate ($\alpha_{\text{Ti-6Al-4V}}=8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) and HA ($\alpha_{\text{HA}}=14-16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), leads to the crack formation during sintering and cooling the coating from the elevated temperatures. The presence of titania (with $\alpha_{\text{TiO}_2}=10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) in HA coatings hinders the crack propagation and reduces the CTE mismatch between HA and Ti-6Al-4V substrate. Micro-scratch tests in progressive load mode, were examined for evaluation of adhesion strength, tribology and fracture toughness of coatings.

2- Experimental

Hydroxyapatite (Merck, $d_{50}=250 \text{ nm}$) and TiO₂ (Degussa, $d_{50}=21 \text{ nm}$) powders were used as the coating materials. The substrate is a 3-mm-thick Ti-6Al-4V plate. Three suspensions were individually prepared by adding 1 g of HA (H), HA-10 wt. % TiO₂ (H10T), and HA-20 wt. % TiO₂ (H20T) powder mixtures into 50 mL of absolute ethanol (Merck, USA). The addition of 1 g/L iodine (dispersant) to ethanol was resulted in positively charged particles. The prepared suspensions were dispersed by a 50 kHz ultrasonic bath for 60 min, and then were immediately used for EPD without further aging. Ti6Al4V substrate (as the working electrode) and 316L stainless steel (as the counter electrode) were immersed in the suspension with a fixed distance of 10 mm. Prior to deposition, Ti6Al4V substrates were ground by 400 to 1200 grit SiC papers, then washed out with detergent and degreased with acetone, and finally passivated by a HF (100 mL/L)–HNO₃ (300 mL/L) solution. One side of the cathode was masked by a non-conducting

tape. Surface area of the cathode was 1 cm². EPD process was carried out under constant voltage of 20 V for 120 s. After deposition, the green coatings were dried in air for 24 h at room temperature. Sintering of the coatings was accomplished in an argon-purged atmosphere at 850 °C using the same heating rate and cooling rate of 10 °C/min under dwell time of 1.5 h. The mechanical behavior of coatings was studied by using a micro scratch tester (CSM Instruments). Scratching was conducted under a progressive load with a 200 μm radius diamond indenter (Rockwell T-256). The normal load applied to the indenter was increased linearly from 0.05 to 10 N at a scratch speed of 1.01 mm/min along 2 mm distance. The variation of normal force (F_n), tangential force (F_t), friction coefficient, penetration depth (P_d) and acoustic emission (AE) in terms of scratch distance was recorded by the Scratch V3.76 software. The critical normal loads refer to initial cracking, L_{c1} , and total delamination, L_{c2} , of the coating were measured as the adhesion of coating. Five scratches were made on each of coatings. The mean values of L_{c1} and L_{c2} were obtained by using acoustic emission profile vs. scratch distance. The scratch paths were analyzed by using a scanning electron microscope (SEM, Hitachi, TM-1000). Besides, a novel micro-scratch technique was applied to assess the fracture toughness from the recorded forces and depth of penetration.

3- Results and Discussion

It is possible to recognize the critical loads of L_{c1} and L_{c2} values by studying the acoustic emission variations (AE %) against scratch distance (or F_n). Fig. 1 illustrates the initiation of the AE variation under L_{c1} indicating the surface cracking which follows by a severe fluctuation at L_{c2} denoting the total delamination. Accordingly, Fig. 2 shows the SEM micrographs from worn surfaces which depict the highest critical distances of crack initiation and delamination for H20T sample. In another word, H20T sample was sustained the higher normal load before failure.

Fig. 3 summarized the contact pressures of H, H10T and H20T samples. The highest critical contact pressures (i.e. $P_{c1}=3.71 \text{ GPa}$ and $P_{c2}=5.18 \text{ GPa}$) were estimated for H20T sample; this can be compared with the hardness of human bone, which varies between 0.5 and 0.75 GPa. The implementation of a simple analytical linear elastic fracture mechanics model of the scratch test provides a means to determine the fracture toughness (K_{IC}) from the forces measured during the test and to the geometry of the probe. The slope of linear variation of F_T^2/R^3 against $2pA/R^3$ in Fig. 4 demonstrates the K_{IC}^2 value. The $F_T/[2pA]^{1/2}$ for penetration depths greater than half of the maximum depth ($d > d_{\text{max}}/2$) reaches to a constant value indicating K_{IC} .

^{1*} Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Kashan.

Email: farnoush@kashanu.ac.ir

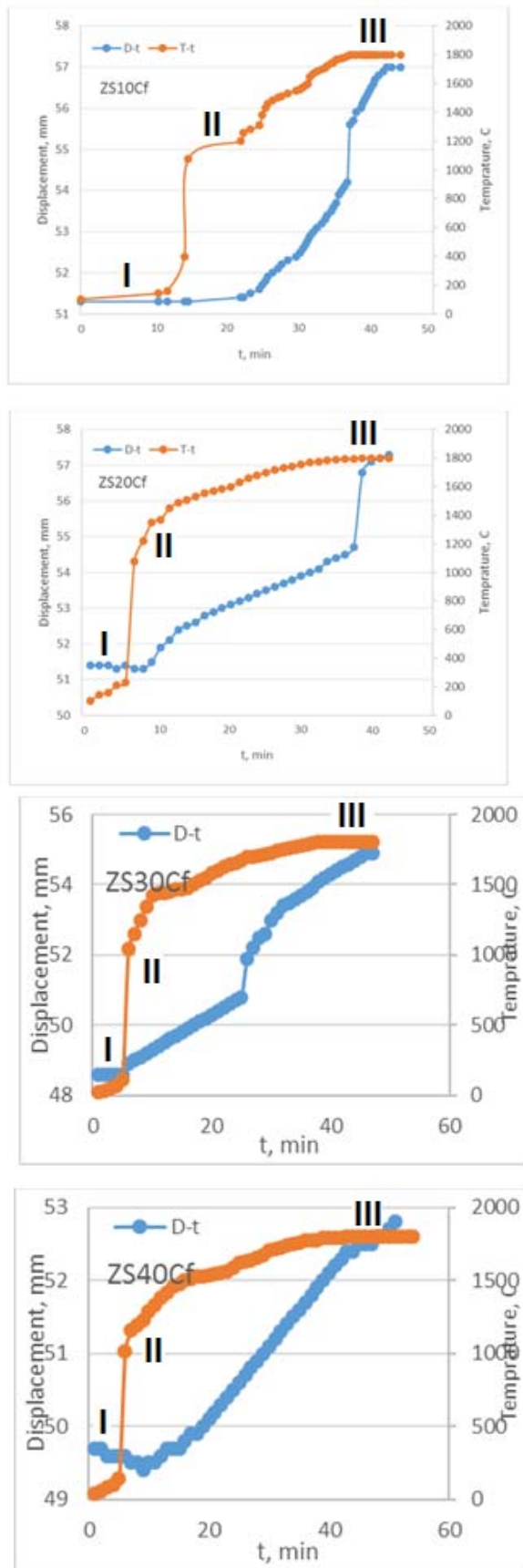


Fig. 2 Time-Temperature-displacement curves of composites.

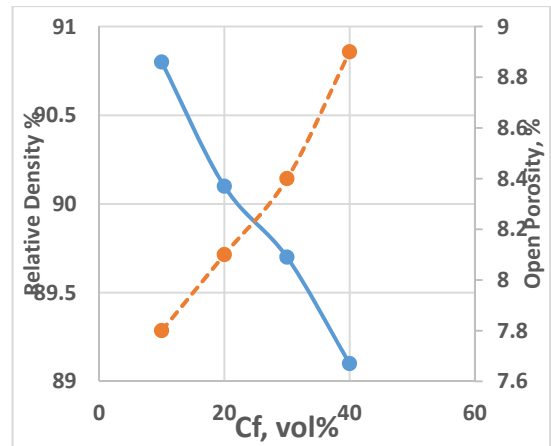


Fig. 3 Effect of C_f on relative density and open porosity

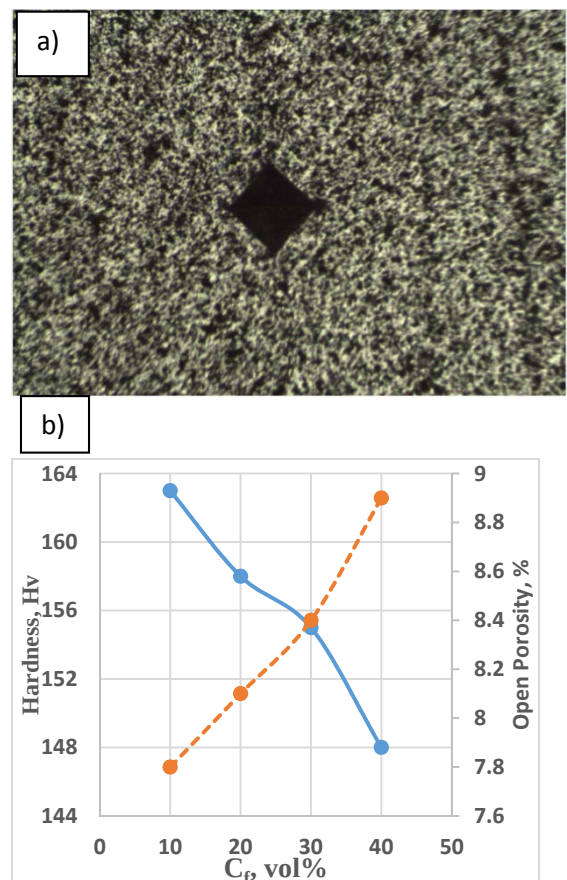


Fig. 4 Effect of C_f on hardness

4- Conclusions

By increasing the carbon fiber amount, the relative density decreases and the open porosity increases. Carbon fiber addition improved fracture toughness due to activation of toughening mechanism such as crack deflection.

Addition of C_f in this range has no significant effect on hardness.

Effect of Chopped Carbon Fiber on Mechanical Properties of ZrB₂-SiC Composite

Z. Balak^{1*} M. Azizieh² H. Kafashan³

1- Introduction

Zirconium diboride belongs to the refractory transition metal diboride from the fourth to the sixth group of the periodic table. Most of these diborides have melting point above 3000 °C, making them potential candidates for thermal protection structures for leading-edge parts on hypersonic re-entry space vehicles at over 1800 °C.

Nonetheless its low fracture toughness has long prevented this material from being used in wide applications. Its susceptibility to brittle fracture can lead to unexpected catastrophic failure. One major research direction has been to increase its fracture toughness by incorporating fibers into the base material to form a ceramic matrix composite due to their reduced weight and damage tolerant behavior. Carbon fiber reinforced ZrB₂-based composites are interesting materials for these applications, due to their reduced weight and damage tolerant behavior. Main reason for the lack of large scale applications is the high cost of manufacturing composites reinforced with continuous carbon fibers. This limitation can be partly alleviated by use of carbon short fibers. So, in this research, the effect of short carbon fiber on fracture toughness of ZrB₂-SiC composite were studied.

2- Experimental

The initial powders were prepared in the first step. Specification of powders are given in Table 1. Then the powders, according to Table 2, were mixed by wet ball-milling at 200 rpm for 3 h in a zirconia bottle, using zirconia balls and ethanol as media. The mixtures were then dried. The powder mixture was put into graphite die lines with graphite foil with an inner diameter of 50 mm and sintered using SPS apparatus (SPS-20T-10, China). The sintering was performed at 1800 °C, under the pressure of 40 MPa and holding time of 6 min.

The graphite layer was removed by polishing. For fracture toughness evaluation, the polished

samples were cut in dimension of 3*4*22 mm³. SENB method was applied for fracture toughness evaluation. The hardness was measured by Vickers. For this purpose, five correct indents were created on composites by using 30 Kg force.

Table 1 Specification of powders

Powder	Grain size μm
ZrB ₂	20
SiC	25
C _f	T800, 5

Table 2 Composition of composites and their symbol

ZrB ₂ , vol%	C _f , vol%	SiC, vol%	Symbol
70	10	20	ZS10C _f
60	20	20	ZS20C _f
50	30	20	ZS30C _f
40	40	20	ZS40C _f

3- Results and Discussion

Fig. 1 shows the carbon fiber dispersed in matrix of ZS10C_f composite. Carbon fibers are shown by red arrows. Time-Temperature-Displacement curves of all composites are given in Fig. 2. It can be seen by carbon fiber ascent content, the shrinkage was reduced.

Effect of C_f on relative density and open porosity is shown in Fig. 3. Carbon fiber has negative effect on relative density and resulted in increased open porosity. Fig. 4 shows C_f effect on hardness.

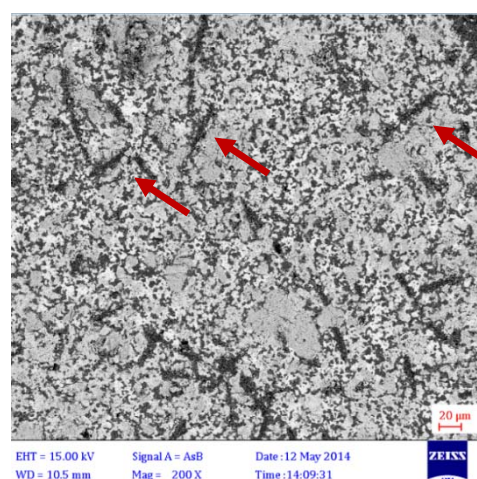


Fig. 1 SEM image of ZS10C_f

^{1*} Corresponding Author, Assistant Professor, Department of materials science and engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.
Email: zbalak1983@gmail.com

² Assistant Professor, Department of materials science and engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

³ Assistant Professor, Department of materials science and engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

smaller in diameter but no significant differences ($p < 0.05$) in the diameter were observed.

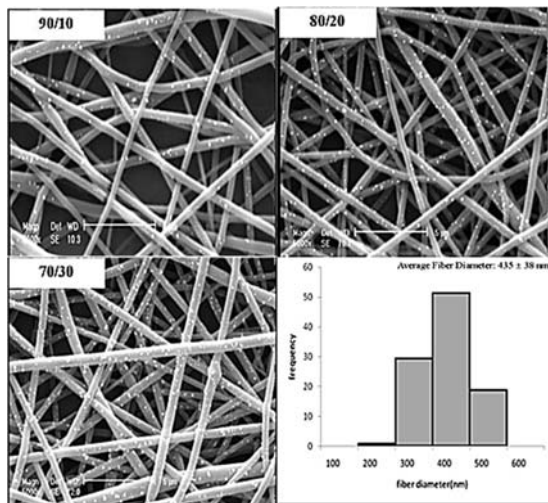


Fig. 1 SEM micrographs and the average fiber diameters of the randomly-oriented of PLGA/CS fibers

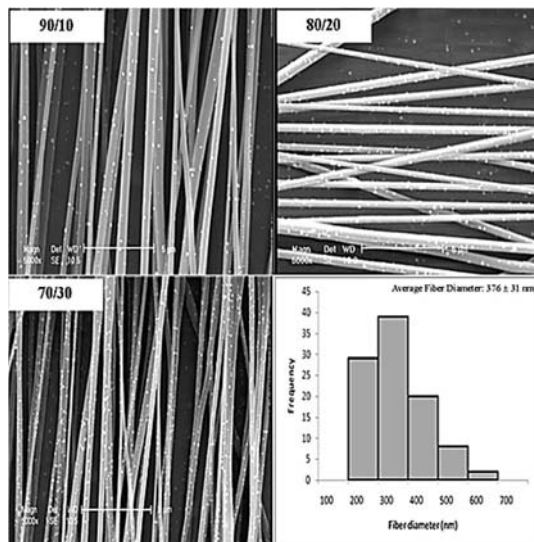


Fig. 2 SEM micrographs and the average fiber diameters of the aligned-oriented of PLGA/CS fibers

All the fabricated scaffolds were 70-80 μm in thickness as evaluated by a scanning electron microscope using a cross section prepared by the cryocut at three points and measured by the Image J software.

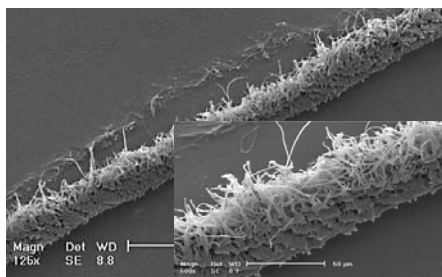


Fig. 3 TEM image of cross-section of scaffold (thickness)

4- Conclusions

In this study, both the randomly oriented and the aligned PLGA and PLGA/CS nanofibrous scaffolds were fabricated. Scaffold composed of PLGA and chitosan nano-particles provide the mechanical support required. In this study, chitosan nanoparticles and PLGA were used to fabricate the scaffolds by electrospinning method, for the first time. Nanofibrous scaffold with high percentage of chitosan nanoparticles provide a beneficial approach for tissue engineering.

Optimization of Process Parameters of PLGA/CS Nano-bio-composite as Tissue Engineering Scaffold

S. Vaezifar^{*1} E. Halvani-Anaraki²

1- Introduction

In recent years, autogenetic and allogenic tissues have been used as substitutes in the treatment of damaged tissues. However, secondary surgery would bring donor site morbidity and lead to infections or immune responses [1]. Cells should be able to adhere and proliferate in a suitable scaffold in order for the damaged tissues to regenerate. Viable substitutes can be implanted into the functioning tissue surrounding an injured area [4]. For this purpose, biodegradable and biocompatible synthetic or natural polymers have been used to develop scaffolds especially designed to mimic the structure and biological function of the native extracellular matrix (ECM) proteins. Such scaffolds provide the mechanical support required and enhance the cell attachment and proliferation rate [2-5]. Among the current methods used for fabricating tissue engineering scaffolds, electrospinning has many advantages. The polymeric scaffolds fabricated by electrospinning are promising materials or substrates with high specific surface area, high porosity, and interconnect pores similar to the natural extracellular matrix (ECM) which can regulate cell activities. The current study describes a processing method, reported here for the first time, for the fabrication of PLGA/CS biocomposites. This method describes the deposition of chitosan nanoparticles on electrospun PLGA nanofibers by electro-spraying the chitosan solution. Randomly-oriented and aligned PLGA and PLGA/CS biocomposite nanofibrous matrices (with the different PLGA/CS ratios of 90/10, 80/20 and 70/30 (w/w) %) were successfully prepared by this methods. The scaffolds produced were subsequently characterized in terms of their morphology by SEM.

2- Experimental

The PLGA/CS nano-biocomposites were electrospun onto a rotating collector from a PLGA solution (24% w/v in TFE). The deposition of chitosan nanoparticles on the electrospun PLGA fibers was initially optimized by electro-spraying the chitosan solution into nano-sized particles at a lower concentration with negligible chain entanglement. This is because continuous fibers cannot be produced by electrospinning at high concentrations. Chitosan nanoparticles were distributed uniformly on the PLGA nonofibrous structure by simultaneous electrospinning, and the nanoparticles appeared to

adhere strongly to the PLGA nanofibers. In this method, chitosan was dissolved in TFA at a concentration of 2% w/v before being sprayed onto the target by electrostatic charge and at a feeding rate of 0.33 ml/hr and an applied voltage of 13-14 kV. The distance between the spraying nozzle and the mat was 10 cm. In the double-nozzle method, the PLGA and chitosan solutions were simultaneously electrospun from two different syringes and mixed on the rotating drum to prepare the nanofibrous biocomposite membrane. A 90/10 weight ratio of PLGA/CS was obtained by simultaneous electrospinning of the two solutions. To obtain the 80/20 and 70/30 weight ratios of PLGA/CS, the duration of electro-spraying the chitosan solution was increased without electrospinning the PLGA solution in multi-steps. Randomly-oriented PLGA/CS nano-biocomposites and aligned nanofibers were formed using a rotating drum at 50 and 4000 rpm, respectively. The fabricated scaffolds were dried overnight under vacuum at room temperature. Electrospun nanofibrous membranes were sputtered with gold, and their morphology was observed using a scanning electron microscope (SEM, Seron Technology AIS 2500, India). The diameters of the resulting nanofibers were determined using the Image J software from the SEM micrographs.

3- Results

Using the Image J software for the SEM micrographs, the average particle size and fiber diameters of the CS and CS/PLGA were determined. Chitosan nanoparticles obtained under this condition were highly uniform. However, the average diameter of chitosan particles was 91 ± 8 nm in the optimum condition.

The PLGA/CS electrospun fibers/electro-sprayed nanoparticles with three different ratios (90/10, 80/20, and 70/30 w/w %) were fabricated. In this method, PLGA and chitosan solutions were simultaneously electrospun from two different syringes and the electrospun PLGA nanofiber and electro-sprayed CS nanoparticles were mixed and collected on the rotating drum to prepare the nanofibrous composite membrane. As shown, the average fiber diameter of the PLGA/CS electrospun fibers prepared by electro-spraying the chitosan solution on the PLGA nanofibers is lower than the pure PLGA nanofibers but higher than the ones fabricated by the first method. This could be due to the simultaneous effect of two electrical fields. In order to prepare the aligned scaffold, a high-speed rotating drum was used as the collector at a speed of 4000 rpm. Compared with the randomly-oriented nanofibers, the aligned ones were

^{1*} Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Medical Engineering, Payame Noor University, I.R. Iran
Email: vaezifar@es.isfpnu.ac.ir

² Ph.D Student, Nanomaterial Department, Material Engineering Faculty, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

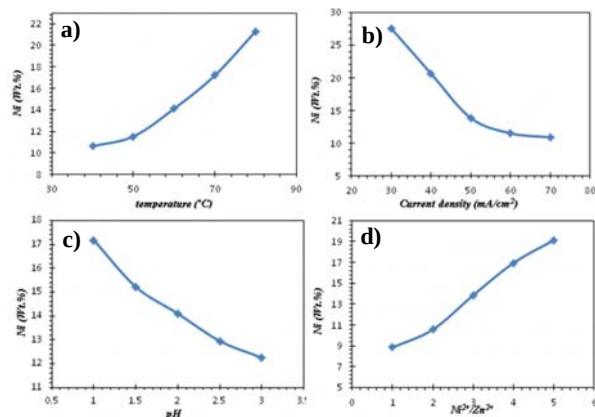


Fig. 1 Plot of Ni content vs. a) the electrodeposition bath temperature, b) the current density, c) the electrodeposition bath pH, d) $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratios in the electrodeposition bath

3-1-4 Effect of the $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratio

Samples were electroplated at 50 °C, pH= 2.5, current density of 40 mA/cm^2 , and $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratios of 1, 2, 3, 4, and 5. The results are shown in Fig. 1d. As it can be seen, Ni content of the alloy coatings is increased by enhancing the $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratio, which is due to the competition of the Ni^{2+} and Zn^{2+} ions for reduction.

Effect of bath and deposition parameters on morphology of the coatings

3-2-1 Effect of temperature

Fig. 2 shows the SEM micrographs from surface of the Zn-Ni coatings electrodeposited at 40, 60, and 80 °C. It is obvious that the electrodeposition temperature has a dramatic effect on the surface morphology of the Zn-Ni coatings. The surface roughness is increased and the morphology is coarsen by raising the bath temperature.

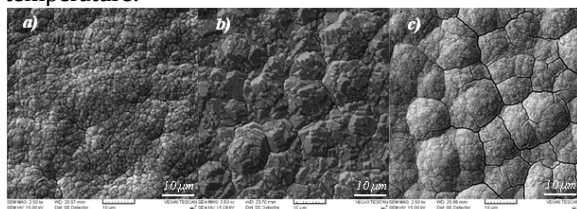


Fig. 2 Morphology of the Ni-Zn coatings deposited at a) 40, b) 60, and c) 80 °C

3-2-2 Effect of current density

SEM micrographs from surface of the Zn-Ni coatings electrodeposited at 20, 40, and 60 mA/cm^2 are shown in Fig. 3. The size of the coating grains decreases but the surface becomes rougher with increasing the current density.

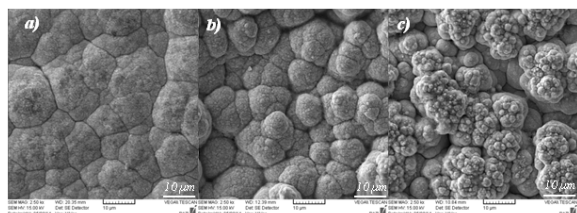


Fig. 3 Morphology of the Ni-Zn coatings deposited at current densities of a) 20; b) 40; and c) 60 mA/cm^2

3-2-3 Effect of pH

Fig. 4 shows the SEM micrographs of the Zn-Ni coatings deposited at pH values of 1, 2, and 4. At low pH values, there is not enough time for hydrogen molecules to exit from the cathode surface due to the high reduction rate of hydrogen ions. Therefore, hydrogen molecules are confined within the coating, resulting in rough, non-uniform, and porous film. The hydrogen reduction rate decreases and reduction reaction of zinc ions facilitates with increasing the pH to 4. Hence, the amount of Zn in the coating increases and the formation of the hydroxide causes roughness, unevenness and porosity on the surface.

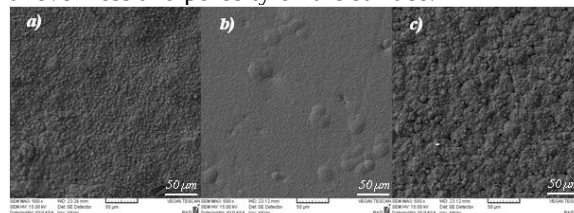


Fig. 4 Morphology of the Ni-Zn coatings deposited at pH of a) 1; b) 2; and c) 3

3-2-4 Effect of $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratio

Fig. 5 shows the SEM micrographs of the Zn-Ni coatings obtained from baths with the $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratios of 1, 2 and 5. At small $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratio the surface morphology is fine grained, which can be because of the high reduction overpotential of H^+ on the surface of the substrate. The reduction overpotential of Zn^{2+} increases, while that of Ni^{2+} and H^+ decreases with raising the $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratio of the bath. Consequently, the reduction reactions of Ni^{2+} and H^+ take place with a higher speed than the Zn^{2+} .

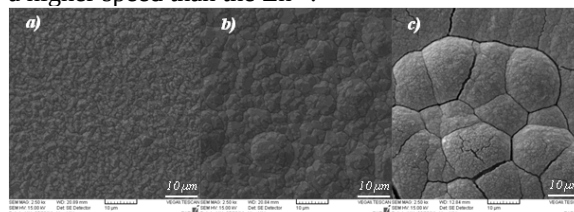


Fig. 5 Morphology of the Ni-Zn coatings deposited from baths with $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratios of a) 1; b) 2; and c) 5

4- Conclusions

- 1- Increasing the temperature and $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratio, as well as decreasing the pH and current density enhance the Ni content of the alloy coatings.
- 2- The coatings electrodeposited at high pH and current density don't have a good quality (although the current efficiency is high) and can end up in the burning of the surface.
- 3- Increasing the temperature and the $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratio, and decreasing the current density and pH leads to harder coatings.
- 4- Over 70 °C temperatures cause brittleness and crack on the coating due to the subsequent hydrogen evolution and residual stress.
- 5- Coatings obtained at pH=2 have dense and uniform surfaces.
- 6- Increasing the current density causes fine-grained morphologies, although the obtained coatings have rough surfaces.

Effect of Electrodeposition Parameters on Chemical Composition, Cathodic Current Efficiency, Hardness and Morphology of Zn-Ni Alloy Coatings

M. Tafreshi¹ S.R. Allahkaram^{2*} H. Farhangi³

1- Introduction

Zn coating is widely used to protect the steel parts against corrosion. Despite the benefits of zinc coatings, the high electric potential difference between the zinc and the metal substrate leads to instant dissolution of the deposit, and therefore the zinc is deposited with other metals such as Ni, Fe, Cu or Sn. Among these alloy coatings, the Zn-Ni has attracted much attention due to its high ductility, as well as good resistance against corrosion and hydrogen embrittlement. In this paper, the effects of bath temperature, current density, pH and the bath Ni^{2+}/Zn^{2+} ratio on chemical composition, current efficiency, morphology, and hardness of the Zn-Ni coatings are studied.

2- Experimental

In this study St37 steel sheets with dimensions of 25×25×2 mm was used as substrate. The same sized 316L stainless steel was utilized as the non-consumable anode. Electrodeposition was performed by using a DC current rectifier. Bath composition and deposition condition have been presented in Table 1. Hardness tests from surface of the coatings were done by a Vickers microhardness testing machine. The applied load and dwell time were 10 g and 15 s, respectively. Morphology and chemical composition of the coatings was examined via a scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy.

Table 1 Bath composition and deposition condition for electrodeposition of Zn-Ni coatings

Bath composition	Zn-Ni coatings
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	30-170 g L ⁻¹
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	170 g L ⁻¹
H_3BO_3	-
Na_2SO_4	80 g L ⁻¹
$NaC_{12}H_{25}SO_4$ (SDS)	0.1 g L ⁻¹
Deposition condition	
Current density	30-70 mA cm ⁻²
Temperature	40-80°C
pH	1-4
Stirring speed	250 rpm
Deposition time	20 min

3- Results and Discussion:

3-1 Effect of bath and deposition parameters on chemical composition of the coating

3-1-1 Effect of temperature

Samples were electrodeposited in a current density of 40 mA/cm², pH= 2.5, $Ni^{2+}/Zn^{2+}=2$ and in temperatures of 40, 50, 60, 70 and 80 °C. Fig. 1a shows the effect of temperature on the Ni content of the alloy coatings. Ni percentage of the coatings increases with raising the bath temperature, which can be due to thinning of the diffusive layer (decrement of polarization) and variation of the kinetic parameters.

3-1-2 Effect of Current density

Samples were electrodeposited at 50 °C, pH= 2.5, $Ni^{2+}/Zn^{2+}=2$ and in current densities of 30, 40, 50, 60 and 70 mA/cm². As shown in Fig. 1b, the coatings have higher Ni percentage at low current densities as compared to the higher ones. In a low current density sequestration mechanism follows a regular mechanism but with the increase of current density the mechanism shifts to an anomalous mechanism. This is due to the decrement of hydrogen reduction overpotential, which facilitate hydrogen evolution and increases the pH near the cathode surface. Therefore, a zinc hydroxide layer is formed on the cathode surface. This prevents reduction of the more noble metal ions, and thus Ni content of the coatings is decreased.

3-1-3 Effect of pH

Samples were electrodeposited at 50 °C, current density of 40 mA/cm², $Ni^{2+}/Zn^{2+}=2$ and pH of 1, 1.5, 2, 2.5 and 3. As shown in Fig. 1c, with an increase in pH, Ni percentage of the coatings decreases. The reason is attributed to HSM (Hydroxide Suppression Mechanism) theory. According to this theory, an increase in the pH causes to a higher concentration of OH⁻ in the electrode/electrolyte interface, and as a result formation of a zinc hydroxide layer on the cathode surface. Deposition of more active metal hydroxide prevents the electrical discharge of the more noble metal.

¹ M.Sc. Student School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran- Islamic Azad University South Tehran Branch.

^{2*} Corresponding Author, Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

Email: akaram@ut.ac.ir

³ Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

metastable pitting nucleation. That is, bromide has more aggressive activity in the nucleation stage of pitting which can be attributable to its lower anionic radius. Bromide's smaller anionic radius increases the probability of its diffusion toward the passive film and initiating a localized breakdown. Declining trend of metastable pits occurrence frequency which is observable in Fig. 2 for both environments, is also attributed to diminishing the potential sites for pit nucleation over the working electrode exposure time.

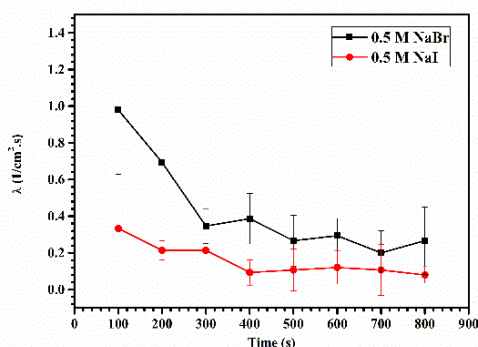


Fig. 2 Occurrence frequency of metastable pits during the time obtained from 3 identical potentiostatic experiments in NaBr and NaI solutions. Error bars are representing 95% confidence limit

Other metastable pitting characteristics such as lifetime, peak current, radius and stability product were also assessed in this study. Lifetime which is defined as the difference between nucleation and re-passivation times in the current-time curve, was found to be 0.8 s lower in NaBr solution compared to NaI one. However, metastable pits peak current was averagely 450 nA higher in NaBr solutions in comparison with NaI ones. Peak current is also defined as the difference between passive background current and the greatest current during the metastable pit growth. Possessing current-time curve for each individual metastable pit, its radius was calculated by using Faraday's law. Metastable pits radii were found to be approximately equal to 2 μm for both NaBr and NaI solutions.

Galvele has proposed a criterion for transition from metastability to stability. According to his criterion, if the stability product which is defined as the product of pit current density and its radius exceeds a critical value, the pit will become stable. Current density can be itself calculated by dividing metastable pits peak current per their surfaces ($2\pi r^2$, which r denotes radius). The values of metastable pits stability product have been represented in Fig. 3. As can be seen, stability product has slightly a higher value in NaI solutions in comparison with NaBr one. The median value for stability products in NaBr and NaI solutions are respectively 0.018 and 0.024 mA/cm. As observed in spite of higher E_{pit} of 403 SS in NaI solution, metastable pits stability product is greater in comparison with NaBr solution. In other words, metastable pits developed in presence of iodide have grown more than those initiated in presence of bromide. Onset of stable pitting at higher potentials in

NaI solution in spite of its greater stability product may stem from harder salt precipitation in that environment and also from lower occurrence frequency of metastable pits which is an indicative of initiation stage of pitting.

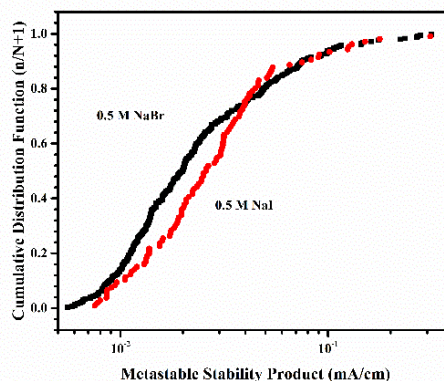


Fig. 3 Cumulative distribution of metastable pits stability product for 403 SS in 0.5 M solutions of NaBr and NaI. The values have obtained by considering 3 identical experiments for each environment

4- Conclusions

The effects of bromide and iodide anions on pitting corrosion of 403 martensitic stainless steel were studied in this work by means of potentiodynamic and potentiostatic experiments.

It was found that pitting potential of 403 SS is lower in NaBr solution in comparison to NaI solution. Hence, it can be said that bromide anion has more aggressivity for 403 SS compared to iodide.

Occurrence frequency of metastable pits was also found to be higher in presence of bromide which means that bromide is capable to activate more potential sites for pit nucleation in comparison to iodide.

Comparing NaBr and NaI solutions, it was also found that the lifetime of metastable pits was also shorter in the case of NaBr. However, metastable pits peak current was approximately 450 nA greater in 0.5 M NaBr solution compared to NaI. Metastable pits radii were found to be almost equal in both media. Nevertheless, metastable pits stability product was nearly 0.006 mA/cm greater in the case of iodide. The less probable stable pitting in NaI solution (higher E_{pit} s) can be attributed to possibly harder precipitation of salt in the pit bottom as well as lower pit initiation events (lower occurrence frequency of metastable pits).

Investigation of the Pitting Corrosion Behaviour of 403 Martensitic Stainless Steel in Bromide and Iodide Solutions

S. Pahlavan¹ K. Saffar² I. Taji³ M.H. Moayed^{4*}
S. Mollazadeh Beidokhti⁵

1- Introduction

Various aggressive anions have been reported that are capable to induce pitting corrosion of stainless steels (SSs). The most studied anion is normally chloride due to its commonplace presence in almost all environments. It has been reported that bromide and iodide can also provoke pitting in the case of stainless steels.

Most studies on SSs report that the aggressivity of halide anions increases in the order of: $I^- < Br^- < Cl^-$. In other words, pitting potential, E_{pit} , of SSs with low content of Mo, has the highest value in chloride bearing environments and the least one in iodide bearing one.

This work aims to examine the effect of bromide and iodide on both stable and metastable pitting of 403 martensitic SS. It is also intended to probe possible correlations between metastable pitting characteristics and stable pitting.

2- Experimental

403 martensitic SS was used in this study. It was composed of 0.165 wt% C, 11.64 wt% Cr, 1 wt% Ni, 0.83 wt% Mn, 0.29 wt% Si, 0.16 wt% Cu, 0.04 wt% Mo, 0.04 wt% N, 0.04 wt% Co, 0.03 wt% V, 0.03 wt% P and 0.01 wt% S. To impede the risk of crevice corrosion in mount/alloy interface, specimens were primarily pre-passivated in 0.1 M Na_2SO_4 solution by applying the constant potential of 850 mV_{SCE} to them for 900 s. The specimens then served as working electrode (WE) in a three-electrode cell alongside with saturated calomel (SCE) and platinum plate as reference and auxiliary electrodes, respectively. Prior to each electrochemical experiment, working electrodes were wet grinded by SiC paper up to 1200 grit. WEs were then rinsed by distilled water, dried by flowing warm air and put into use. Studied solutions were also made using analytical grade reagents of NaBr and NaI in concentrations of 0.01, 0.1, 0.2, 0.5 and 1 M.

In order to investigate stable pitting, potentiodynamic experiments were implemented. Polarization in these experiments was began from 50 mV below the open circuit potential (OCP) up to onset of pitting corrosion at high potentials. Sweep rate was 30 mV/min. Before running the experiment, OCP was

recorded for 3600 s to obtain steady state condition. Potentiostatic experiments which also served for studying the metastable pits, were performed by applying the constant potential of -50 mV_{SCE} to the specimens for 900 s. OCP recording for obtaining steady state condition in this case was last for 600 s. To check data reproducibility, each electrochemical experiment was repeated three times.

3- Results and Discussion

Potentiodynamic experiment showed that OCP in different concentrations of NaBr and NaI solutions are approximately equal. It was also found that 403 SS is passive in both solutions and undergoes pitting corrosion at higher potentials. Pitting potentials, E_{pit} , of 403 SS in NaBr and NaI solutions are shown in Fig. 1. It is observable that E_{pit} for each specific concentration is lower in the case of bromide. As reported by other scholars, there is a linear relationship between E_{pit} and logarithm aggressive anion concentration. This relationship is calculated for each solution by means of linear fitting to E_{pit} s. The more negative slope of the fitted line as well as lower intercept in the case of NaBr solution confirm that bromide has more aggressivity for 403 SS compared to iodide.

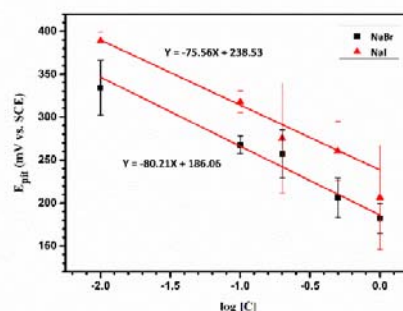


Fig. 1 Average of 403 SS pitting potential in NaBr and NaI solutions as a function of concentration. Linear fit has also been shown for each solution. Error bars are representing 95% confidence limit

Potentiostatic experiments showed that 403 SS is passive at the potential of -50 mV_{SCE} in both 0.5 M solutions of NaBr and NaI. Metastable pits were also observed in both environments as current fluctuations in the potentiostatic experiments. Fig. 2 shows the occurrence frequency of metastable pits. The values shown in Fig. 2 are calculated using 3 identical potentiostatic experiments. According to this figure, occurrence frequency of metastable pits was found to have greater values in NaBr solutions in comparison with NaI one. In other words, it was found that the presence of bromide activates more sites for

¹ MSc. Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

² B.S Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

³ MSc. Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

^{4*}Corresponding Author, Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. Email: mhmoayed@um.ac.ir

⁵ Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

Figs. 2a, b and c show microstructure of GB coated sample calcined and sintered at temperature from 350°C to 550°C for 1h. According to Fig. 2a, the formation of fragments on sintered sample at 350°C can be due to presence of liquid concentration gradient in GB coated sample. To balance this gradient, liquid diffuses from inside the pores of the solid network (gel) to the outside surfaces causing tensile stresses inside the pores and compression on the solid phase following the sintering of solid network. If the stiffness of the gel is high, the generated stresses can cause the formation of islands or fragments in the structure of coating film during drying cycle. According to Fig. 2b there is less fragmentation and more homogenous structure for coating film sintered at 450°C that can be due to the crystallization phenomenon. Fig. 2c shows the micro crack at surface of coating due to transformation of tetragonal phase to monoclinic for the coated sample sintered at 550°C. It is necessary to mention that the GA samples show a more homogeneous and non-fragmental microstructure.

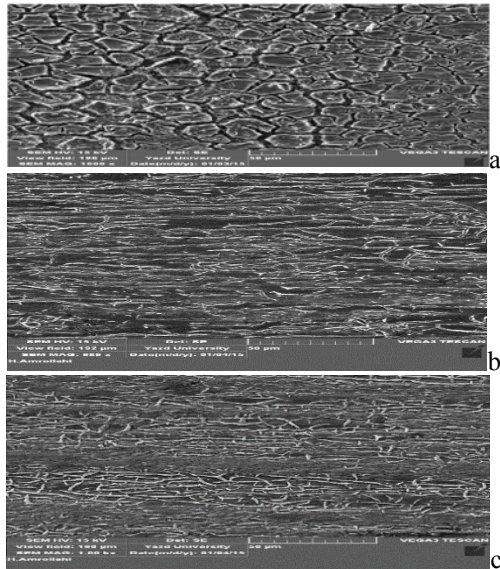


Fig. 2 SEM micrographs of zirconia coating for the GB sample sintered at a) 350°C b) 450°C and c) 550°C for 1h

According to the result of micro-hardness measurements (Tables 2 and 3) higher sintering temperatures deliver a higher value of microhardness for coating films. Crystallization of amorphous phase to tetragonal and monoclinic zirconia by increasing of sintering temperature can be responsible for higher microhardness. For the same temperature of sintering, the GA samples show higher values of microhardness for the reason that sintering process was done on each layer. The corrosion behavior of uncoated and ZrO₂ coated samples which had been sintered at different temperatures 350 to 550°C for two group of samples were studied in 3.5 wt% NaCl using potentiodynamic polarization curves and Tafel extrapolation method. According to Tables 2 and 3 that show the effect of sintering temperature on corrosion behavior of ZrO₂

coating, by increasing sintering temperature from 350 to 450°C, the corrosion potential and corrosion current density (i_{corr}) shift towards noble state and a lower value, respectively. The possible reason for improvement of corrosion resistance at sintering temperature of 450°C can be due to completion of dehydration of zirconium hydroxide and higher densification of sintered coating. It seems that 350 °C is not enough for removing of zirconium hydroxide completely. By increasing the temperature from 450 to 550 °C due to the associated volume expansion in the tetragonal to monoclinic phase transformation, the corrosion resistance is reduced. Appearance of cracks in the coating film act as penetrating channels for the corrosion of substrate. For all of the sintering temperatures, the corrosion resistance of coated samples is higher than uncoated samples.

Table 2 The electrochemical parameters derived from potentiodynamic polarization curves (GA samples)

samples	$I_{corr}(A/cm^2)$	$E_{corr}(mv)$	HV
350 °C	$6 \cdot 10^{-7}$	-0.43	213.3
450 °C	$3.5 \cdot 10^{-7}$	-0.33	242
550 °C	$7.5 \cdot 10^{-7}$	-0.50	250
Uncoated sample	$4 \cdot 10^{-6}$	-0.83	180

Table 3 The electrochemical parameters derived from potentiodynamic polarization curves (GB samples)

samples	$I_{corr}(A/cm^2)$	$E_{corr}(mv)$	206
350 °C	$9 \cdot 10^{-7}$	-0.652	233
450 °C	$8.3 \cdot 10^{-7}$	-0.63	233
550 °C	$7.9 \cdot 10^{-7}$	-0.52	247
Uncoated sample	$4 \cdot 10^{-6}$	-0.83	180

4- Conclusions

1- Calcined gels at 350°C have a non-crystalline state but increasing the calcination temperature to 450°C and 550°C, tetragonal and tetragonal/ monoclinic phases appeared, respectively.

2- A denser and more homogenous microstructure is obtained for samples sintered at 450°C after each coating layer up to four layers (GA samples) but for sample sintered after four coating layer (GB samples), there is the formation of islands or fragments in the structure of coating film during drying and sintering processes.

3- By increasing of sintering temperature from 350 to 550 °C, the microhardness of coating films for both GA and GB samples is increased.

4- By increasing of sintering temperature from 350 to 450 °C, the corrosion resistance is improved but higher than 450°C, there is an increasing corrosion current density of coating samples for both GA and GB samples.

Evaluation of Microstructure, Phase Composition and Properties of Four Layer Zirconia Coating on API5L Steel as a Function of Different Sintering Condition

M. Jafari¹

M. Kalantar^{2*}

1- Introduction

The protection of metals in corrosive environments by ceramic coatings is improved by increasing of refractoriness, corrosion, wear and oxidation resistance. Zirconia has the advantage of high toughness, mechanical strength, chemical inertness and high thermal stability and low thermal expansion coefficient $12-14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, which is very close to that of many metals and high temperature alloys. The sol-gel process is one of the most promising methods, because it offers many advantages for the fabrication of coatings, including excellent control of compositional modification and microstructural characterization, a process of low temperature, simplicity and being inexpensive. In our study, ZrO_2 thin films were deposited by dip coating using zirconium propoxide as ZrO_2 precursor on the API5L carbon steel substrate. The characterization of the coating films after sintering was done by FT-IR, TG/DTA, XRD, SEM, Vickers micro-hardness and potentiodynamic polarization tests.

2- Experimental

Samples of carbon steel API5L (composition in Table 1) as a substrate were used in this study. The substrate was polished using 60 and 150 grit SiC paper. In order to remove the polishing debris and degrease the surface, all substrates were ultrasonically cleaned in acetone solution.

Table 1 Composition of carbon steel API5L grade

S	P	Mn	Si	C
0.035	0.004	0.40	0.45	0.17

The propoxide solution was prepared by stirring zirconium (IV) propoxide (Sigma-Aldrich) and isopropanol at room temperature in the molar ratio 1Zr: 15 isopropanol. Catalyst solution with the molar composition of $1.0\text{H}_2\text{O}: 0.6\text{HNO}_3: 7.5$ isopropanol was prepared using distilled water, nitric acid and isopropanol. Acetic acid was added drop-wise to the stirred propoxide solution up to the molar ratio of acetic acid to Zr equal to 2.0. The solution was stirred for 2 h to complete the reaction between propoxide and acetic acid. The catalyst solution was mixed with the above solution and stirred for 2h to produce a zirconia sol with the molar ratio of $\text{Zr}:\text{CHCOOH}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{Isopropanol}$ equal $1.0:2.0:1.2:2.0:30$. ZrO_2

thin films were deposited by dipping the substrate for 40s into the solution and a withdrawal constant rate of 6cm/min. A number of samples after each layer of coating up to four layer (GA) and a number of samples after four layer of coating (GB) were sintered at different temperatures of 350 °C, 450 °C and 550 °C for 1h and a heating rate of 10 °C/min. The phase structures were identified by X-ray diffraction (XRD, X'Pertpro, Holland). The microstructural characterization of the coatings was studied by a scanning electron microscope (SEM: VEGA3 TESCAN, CZECH). Hardness of coating films was measured by Vickers micro-hardness (Micro Hardness Tester KOOPA - MH3). The electrochemical behavior of the samples both before and after coating was investigated by means of open circuit potential (OCP), and potentiodynamic polarization tests (SAMA500) in a 3.5 wt% NaCl solution.

3- Results and Discussion

The XRD patterns indicate the amorphous phase for calcined gel at 350°C (Fig. 1a) and monoclinic and tetragonal phases at 550°C (Fig. 1b). The existence of the tetragonal phase below 1100°C without a stabilizer (such as Y_2O_3) is due to a confinement effect (particle size of calcined sample at 450°C smaller than the critical size). In fact, an excess of surface energy in smaller crystallites should stabilize the pure tetragonal phase. Increasing of crystallite size greater than of critical size, for the calcined sample at 550°C, induces a decrease of surface energy permitting the transformation of tetragonal phase to the monoclinic phase.

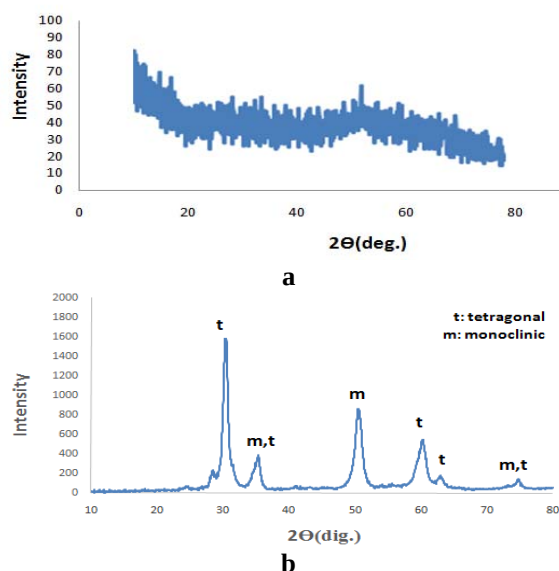


Fig. 1 XRD pattern for calcined zirconia gel at a) 350°C and b) 550°C

¹ M.Sc. Student, Department of Material Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

² *Corresponding Author, Associate professor, Department of Material Engineering, Yazd University. Email: mkalantar@yazd.ac.ir

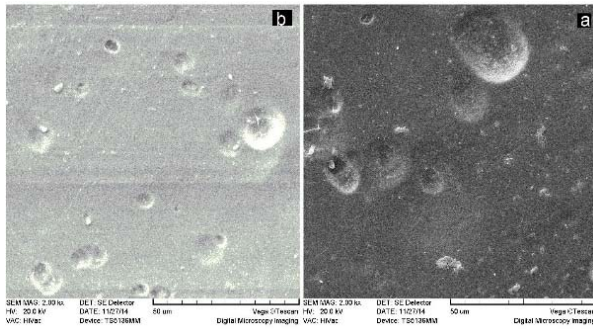


Fig. 1 The SEM micrograph of NiTi samples after Fenton's oxidation (a) 70C24h; (b) 70C36h

Investigation of Nickel release rate in Ringer solution is implemented using atomic absorption spectrometry. The amount of nickel released from the control sample is about $1.685 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$. The results indicate that the amount of nickel released from the Fenton oxidized samples after 15 days of immersion in Ringer solution is less than $0.006 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$, which is significantly lower than the daily safe intake of nickel to the body. Thus, from the aspect of biocompatibility, created surfaces nickel release tends to zero.

Table 3 provides a comparison of current density and corrosion potential values for oxidized samples. In the study of the effect of oxidation time on the corrosion behavior, there is no steady trend. At 60 °C, increasing the oxidation time in the Fenton solution increases the corrosion resistance, in return at 65 °C and 70 °C, whatever the oxidation process time prolongs, the corrosion resistance decreases.

Table 3 corrosion potential and current density for oxidized samples

Sample number	Oxidation temperature (°C)	Oxidation time (hrs)	Current density ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Corrosion potential (V)
60C24h	60	24	$5/316 \times 10^{-5}$	-440
60C36h		36	$4/235 \times 10^{-5}$	-464
65C24h	65	24	$4/102 \times 10^{-5}$	-520
65C36h		36	$4/457 \times 10^{-5}$	-475
70C24h	70	24	$4/143 \times 10^{-5}$	-476
70C36h		36	$6/717 \times 10^{-5}$	-464

It can be concluded that although the increase of the oxidation time in all samples increases the volume of the oxide layer, the thickening of the oxide layer does not always mean an improvement in corrosion behavior and, as can be seen, for different temperatures, the effect of the process time will be different. Oxidation operations at high temperatures can have a negative effect on shape memory properties.

Keeping the process time constant, polarization graphs are used to study the effect of temperature of the Fenton oxidation process on corrosion behavior. Fig. 2 shows the polarization diagram of samples oxidized for 24 hours. Among these, 65C24h having a more negative potential, exhibits the least corrosion current. After that, the 70C24h sample has a better

corrosion resistance. Generally, in 24 hours, higher temperatures provide a more resistant coating than 60 °C.

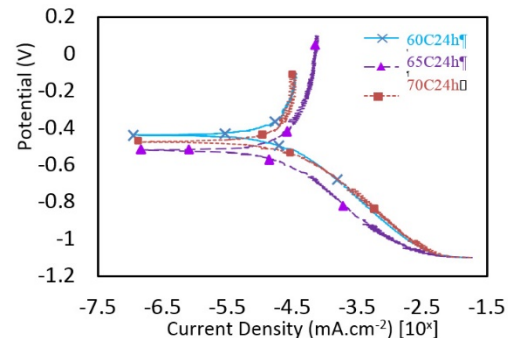


Fig. 2 polarization diagrams for 60C24h, 65C24h and 70C24h

In 36 hours, as shown in Fig. 3, there is not much difference between the corrosion potential of the specimens. However, the comparison of current density (Table 3) shows the increasing trend of corrosion current with temperature growth, which means better corrosion resistance at lower temperatures during oxidation time of 36 hours. Elevating the oxidation temperature accelerates the surface oxidation and increases the possibility of formation of porosities and fine cavities, which leads to a loss of corrosion resistance.

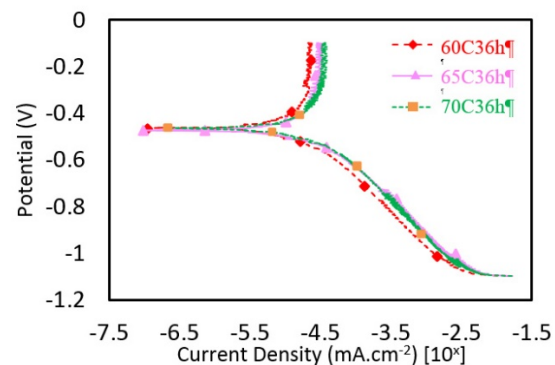


Fig. 3 polarization diagrams for 60C36h, 65C36h and 70C36h

4- Conclusions

Increasing the thickness of the oxide layer does not necessarily result in increased corrosion resistance and biocompatibility, and there can be no absolute and steady effect on corrosion behavior by increasing or decreasing the time and temperature of oxidation in the studied cases, but it can provide the optimal estate. The optimum time and temperature for this process is immersion in a Fenton Reagent solution at 65 °C for 24 hours, which provides the best results for corrosion and biocompatibility between the examined conditions.

Effects of Fenton's Reagent on Surface Modification of Nitinol Shape Memory Alloy for Biomedical Applications

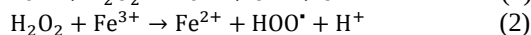
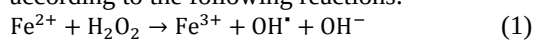
R. Asghari¹

J. Khalil-Allafi^{2*}

1- Introduction

Nickel-titanium alloys are one of the most widely used medical alloys known as Nitinol. Superelasticity, biocompatibility, shape memory properties and corrosion resistance make these alloys superior to other applied materials in medicine. One of the main reasons for the good biocompatibility of Nitinol is the faster oxidation of titanium than nickel at the alloy surface; therefore surface modification of Nitinol seems essential to improve its performance.

In 2007 for the first time, the effect of Fenton's oxidation in surface modification of nitinol alloys was studied and presented a biocompatible and flexible coating as a low-temperature process for the modification of Nitinol surface. The Fenton reagent is referred to a mixture of H₂O₂ and iron ions, in which H₂O₂ is converted by Fe²⁺ to hydroxyl radicals (OH[•]) with higher oxidation potential than H₂O₂. Hydroxyl radicals are used as non-selective and highly active oxidizing agents. Fenton's oxidation is carried out by catalytic decomposition of H₂O₂ to hydroxyl radicals according to the following reactions:



Fe²⁺ initiates the reaction and catalyzes the H₂O₂ decomposition resulting in production of OH[•]. This radical has a non-coupled electron and is one of the most reactive oxidizing agents.

In this study, Fenton's oxidation has been investigated to create a protective oxide layer against corrosion on a Nitinol alloy, and an attempt has been made to optimize the operating conditions to provide a more corrosion resistant layer. For this purpose, temperature and time factors are considered as variables and Ringer solution have been used as the test environment to measure corrosion behavior and created layer biocompatibility.

2- Materials and Methods

Nitinol specimens with 50.8, 49.1, 0.05 and 0.04 atomic percent of Ni, Ti, C and O elements respectively were prepared using wire-cut to produce disks in a thickness of 1mm and 12.7mm in diameter.

The time and temperature of the oxidation process were considered as test variables and thus the samples were grouped in accordance with Table 1.

Table 1 Grouping of samples under the oxidation process

time\temperature	60°C	65°C	70°C
24 hours	60C24h	65C24h	70C24h
36 hours	60C36h	65C36h	70C36h

Specimens were subjected to Fenton's oxidation under different conditions in 6 groups and the seventh group was used as control with chemically polished surface finish. Preparation of Specimens was performed in three steps according to ASTM F86. All specimens were grinded and then chemically polished with a solution containing H₂O, HF and HNO₃ in a 5:1:4 ratio for 5 min. Afterwards, ultrasonic wash in acetone for 10 min was applied to samples and then dried.

Fenton's reagent was supplied according to Table 2. The initial concentration of H₂O₂ was equal to 5% and H₂O₂/Fe²⁺ ratio in molar concentration was 2000/1. FeSO₄.7H₂O was employed as a source of iron ions, and the solution pH value was set to 3 by adding HF.

Table 2 Fenton's solution components

Solution components	H ₂ O ₂	Distilled water	FeSO ₄ .7H ₂ O
Quantity	20 ml	380 ml	11.3 mg

Fenton's oxidation was performed for groups 1-6 at a specified temperature and time according to Table 1 in the absence of light with stirring, then were washed in distilled water and dried.

To simulate body fluids condition, Ringer's solution was used as the test environment. To characterize the created oxide surfaces, A 25-gram Vickers microhardness test was performed by the M-400-G1/G2/G3 device and the SEM photographs were made using the Cam Scan MV2300 device. The device used for the AAS test was the Analytic Jena-novAA400 model with graphite furnace atomizer. For this test, oxidized samples and a control sample were placed in different containers of Ringer's solution with stirring, for 15 days at 37°C. Potentiodynamic polarization test was carried out using SCE as reference electrode.

3- Results and Discussion

Comparison of the VHN indicates that, the higher time and temperature, the higher VHN, which is attributed to higher thickness of the coating. Fig. 1 shows the SEM micrograph for 70C24h and 70C36h samples using backscattered electrons representing the crack-free surfaces. Cracks are favorable places for the oxide layer fracture and nickel release, which can be associated with serious implications for medical implants biocompatibility. Cavity-like points at the surface of the oxide layer are surface porosities attributed to over-etching.

¹ M.Sc. Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology.

^{2*} Corresponding Author, professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
Email: Allafi@sut.ac.ir

Table 1 Chemical composition of stainless steels

Sample	C	Cr	Mn	Mo	Si	S	P	N	Fe
HNS	0.04	19.8	22.1	1.40	1.41	0.03	0.003	1.1	Bal.
LNS	0.04	19.7	21.9	1.38	1.38	0.02	0.003	0.03	Bal.

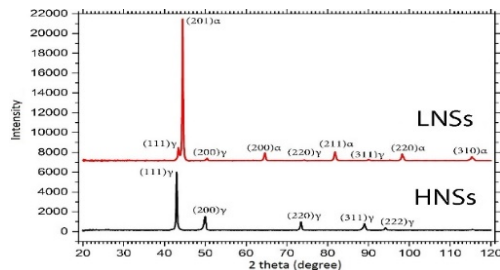


Fig. 2 XRD patterns of annealed HNS and LNS

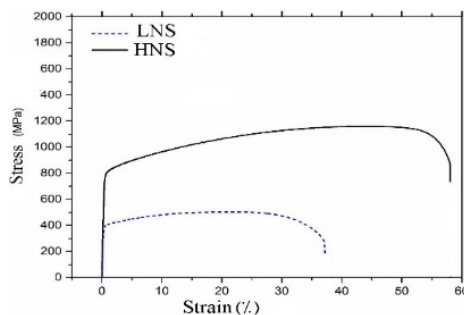


Fig. 3 Stress-strain curves of annealed HNS and LNS

Table 2 Tensile properties and hardness of annealed samples

Sample	YS(MPa)	TE(MPa)	UE (%)	TE (%)	Hardness (Hv)
HNS	790	1160	43	57	331
LNS	387	503	23	37	206

Fig. 4 shows the polarization curves of stainless steel sample in Ringer's solution at 37 °C. The figure shows that the polarization current was low before the pitting occurs and then the current increased to a high level. Polarization parameters were obtained from the extrapolation of the polarization curve for the stainless steels and their values are recorded in Table 3.

It may be seen that the values of corrosion current density (i_{corr}) decreased with increasing nitrogen content. While the corrosion potential (E_{corr}) and linear polarization resistance (LPR) increase with increasing nitrogen content. The breakdown potential (E_{bd}) is another important parameter in selecting material for biomedical applications. E_{bd} in HNS is significantly more than that of LNS.

Impedance spectra was used for evaluating passive film stability on the samples' surface after passive film had formed. Fig. 5 shows the Nyquist curve of HNS and LNS at 37 °C in Ringer's solution. The values of electrochemical impedance parameters are presented in Table 4. It was observed that the corrosion resistance of HNS is more than LNS.

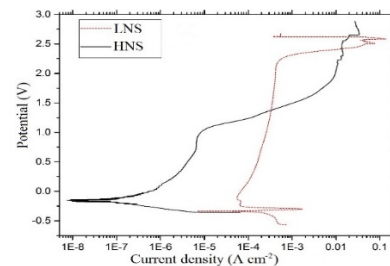


Fig. 4 Polarization curves in Ringer's solution at 37 °C for HNS and LNS.

Table 3 Polarization parameters for different stainless steels in Ringer's solution at 37 °C

Samp les	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	C.Rate (mm/y)	LPR (Ω)	E_{bd} (V)
HNS	-0.1463	0.0316	0.000371	2.64×10^6	1.15
LNS	-0.3737	0.277	0.003256	1.356×10^5	-0.21

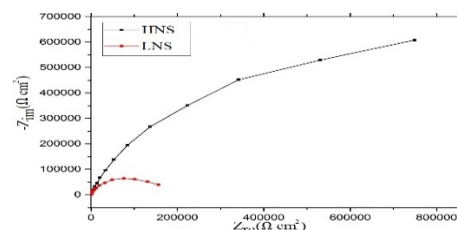


Fig. 5 Nyquist plot of HNS and LNS in Ringer's solution at 37 °C

Table 4 EIS parameters for HNS and LNS in Ringer's solution at 37 °C

Samples	R_{ct} (Ω)	CPE (F/cm^2)	n
HNS	1.6×10^6	4.016×10^{-7}	0.811
LNS	1.783×10^5	1.45×10^{-6}	0.8292

4- Conclusions

The following conclusions can be drawn from the present study:

Microstructure of HNS is fully austenitic with the presence of annealing twins. Although, the microstructure of LNS is austenite + ferrite. Strain-induced martensite and secondary phases were not observed in either microstructure.

Yield strength and tensile strength were increased with increasing nitrogen content without considerably decreasing elongation. Besides, the addition of nitrogen increases the hardness of samples significantly.

Nitrogen content showed a significant influence on the corrosion behavior of SS. The corrosion rates decreased with increasing nitrogen content in the alloy.

Effects of Nitrogen on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior in Nickel-Free Austenitic Stainless Steels

S.M. Salehi^{1*} Sh. Kheirandish² S.M. Abbasi³

1- Introduction

Nickel containing austenitic stainless steels can cause inflation and allergic reactions due to releasing nickel ion in the corrosion products. Due to this fact, nitrogen containing nickel-free austenitic stainless steels were substituted with common stainless steels in biomedical applications. Balachandran et al. have reported that every 0.05% of nitrogen is equivalent to 1% nickel for austenite stabilization. It was also reported that the minimum nitrogen which is needed for full austenitic structure is:

$$[\%N]_{\min} = -0.88(\text{wt}\%C) + 0.046(\text{wt}\%Cr) - 0.0009(\text{wt}\%Mn) + 0.038(\text{wt}\%Mo) - 0.053(\text{wt}\%Si) + 0.082(\text{wt}\%Ni) - 0.208(\text{wt}\%Cu) - 0.032(\text{wt}\%W) - 0.278 \quad (1)$$

A recently high nitrogen, manganese austenitic stainless steel (P558) was developed which showed high strength and hardness in solution annealed condition. Carpenter Technology corporation has announced the new high nitrogen steel (with 0.9%wt nitrogen) which has 606MPa yield strength in solution annealed condition which is almost twice the amount of 316L austenitic stainless steel. Generally, nitrogen improves the austenitic stainless steels properties such as: increasing mechanical properties without affecting ductility and toughness, significantly improving corrosion resistance, decreasing the tendency to form strain induced martensite. Thus, the main idea of this research is to find out the effect of nitrogen content on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of nickel-free austenitic stainless steels.

2- Experimental

High nitrogen austenitic stainless steel (HNS) and low nitrogen stainless steel (LNS) were prepared in form of ingots, by melting pure iron and ferroalloys (Cr, Mo, Mn, nitrided ferrochrome, etc.) in appropriate proportions in an induction arc melting furnace. Pure nitrogen gas was used as protective gas. Cast ingots were re-melted by ESR process with CaF_2 and Al_2O_3 slags and it was done under flow of nitrogen gas. The chemical composition of stainless steels is shown in Table 1.

These ingots were solutionized at 1100 °C for 1 hour to remove segregation, and hot-rolled at 1200 °C to reduced thickness. Then they were solution treated at 1100 °C for 1 hour and quenched in water. Samples for microstructure analysis were prepared using manual grinding, and etched by Glyceregia (15ml

HCl+5 ml HNO_3 +10 ml Glycerol). The microstructure was studied by optical microscopy.

Tensile test was done according to ASTM E8, using Instron universal testing machine at a strain rate of 2.0 mm/min to determine yield strength (YS), tensile strength (TS), uniform elongation (UE) and total elongation (TE). XRD test was used to identify present phases, using XPert Pro MPD PANalytical with $\text{CuK}\alpha$ source. Macrohardness was measured by a Vickers Hardness tester at 30 kg load. The electrochemical tests were performed using a standard three-electrode cell assembly. Saturated calomel electrodes and platinum wire were used as reference and counter electrodes, respectively. The electrolyte solution used in this test was 200 ml of Ringer solution. The experiments were carried out using IVIUMSTAT with IviumSoft software for simulating EIS and Potentiodynamic polarization data. EIS measurements were performed in the frequency range from 10 mHz to 100kHz. Potentiodynamic polarization experiments were carried out by changing the electrode potential from -250mV to 2V at a scan rate of 0.001 V/s. The corrosion current density (i_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), corrosion rate and other parameters were automatically extracted from the polarization curves by the Tafel extrapolation.

3-Results and Discussion

Fig. 1 shows the microstructure of HNS (Fig. 1a) and LNS (Fig. 1b) which reveals fully austenitic grains with average size of $20 \pm 5 \mu\text{m}$ for HNS, and austenite-ferrite grains with average ferrite size of $25 \pm 5 \mu\text{m}$ and average austenite size of $8 \pm 3 \mu\text{m}$ for LNS. Fig. 1 also shows the annealing twins in austenite grains, which caused to decrease grain boundary energy.

According to Eq. (1) and Table 1, the minimum required nitrogen for fully austenite structure is 0.5 wt.% for HNS. However, LNS, which didn't have this minimum amount, has austenite-ferrite structure. Fig. 2 illustrates the X-ray diffraction profiles of annealed samples at room temperature. XRD investigations exposed only the presence of peaks corresponding to austenite in HNS as well as austenite and ferrite in LNS and no evidences for formation of martensite or any other phase.

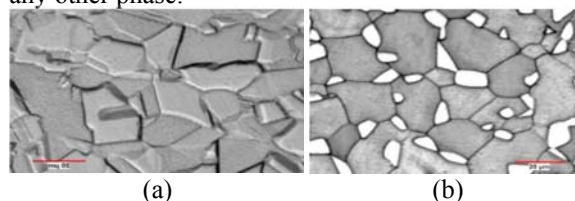


Fig. 1 Optical micrographs of (a) HNS: fully austenite grains with annealing twins and (b) LNS: microstructure of austenite (bright phase) and ferrite (dark phase) in annealed condition

^{1*} Corresponding Author, M.Sc. School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology. Email: s_ms5@yahoo.com

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

³ Associate Professor, Metallic Materials Research Center (MMRC), Maleke Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

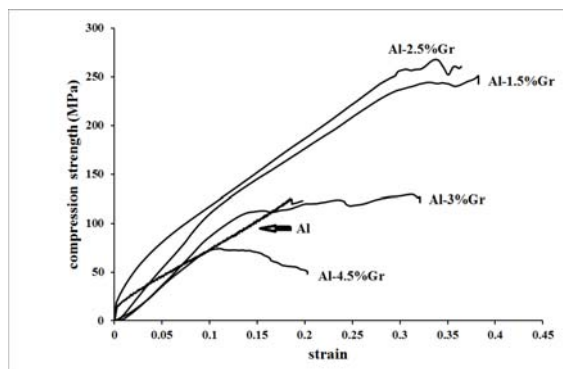


Fig. 1 Compression test curves of pure aluminum and composite samples produced by homogenization in liquid and: a) SPS at a pressure of 28 MPa and b) cold-pressed at a pressure of 500 MPa and sintered at 500 °C

Hardness test results of samples manufactured by SPS at pressure of 28 MPa and manufactured by cold press - sintering in a vacuum furnace are presented in Fig. 2. According to the diagram, it is observed that hardness of the composites increases with increasing graphite content to the optimal value and then decreases. The reason is that in the pressure of 28 MPa, since the distribution of 3 wt.% graphite in aluminum are uniform and homogeneous without agglomeration, the mechanical properties such as hardness are increased. With the increase of graphite over the optimal value, accumulated graphite and agglomeration are growing.

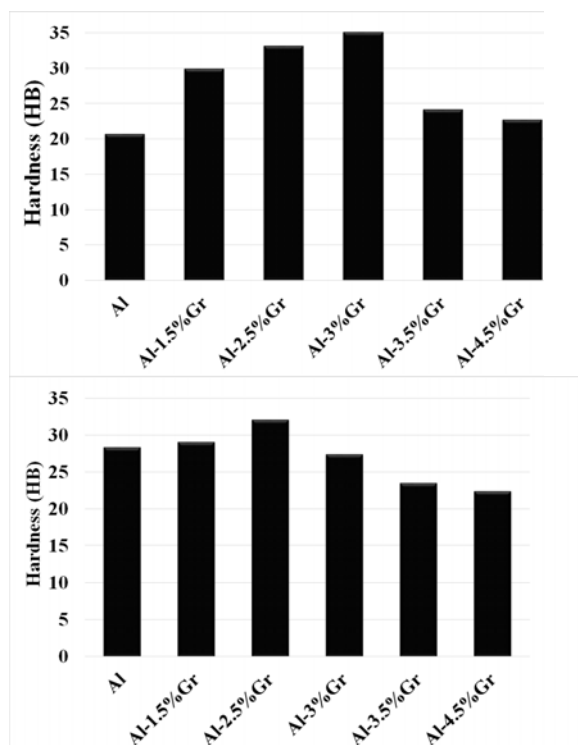


Fig. 2 Hardness of Al-Gr composites with different percentages of graphite produced by homogenization in liquid and: a) SPS at a pressure of 28 MPa and b) cold-press sintering

4- Conclusions

1. Using the method of liquid homogenization and SPS, a uniform distribution of graphite at the optimum content of 3 wt.% was achieved which improved the mechanical properties.
2. Increasing the percentage of graphite to the optimal value (3 wt.%), enhanced hardness value 69.6%, compared to pure aluminum.
3. With the increase of graphite to the optimal value, compressive strength increased to about 206.17% relative to aluminum.
4. Comparison of SPS with cold-press and sintering method showed the efficiency of SPS in producing high density composites with improved mechanical properties.

Assessment of Compressive Strength and Hardness of Al-Gr Composites Produced Using Liquid Homogenization Followed by Cold-Press and SPS

H. Pakdell Noghabi¹ S.A. Sajjadi^{2*}
A. Babakhani³

1- Introduction

There is a controversy over the influence of graphite in aluminum composites on mechanical properties. While many papers report the positive effect of the addition of graphite on mechanical properties of aluminum composites, some believe the reverse. It is clear that the uniform distribution of reinforcing phase in matrix of a composite is essential to obtain the optimum properties. Reinforcing particle agglomeration causes the loss of mechanical properties. So various processes are used by researchers to distribute reinforcing particles in the composite matrix more uniformly.

In this study, a new method for mixing aluminum and graphite powders, called liquid homogenization, is used. The mixing method prepares homogeneous and uniform composite components in an organic solvent by an ultrasonic device. The objective of this study is to investigate the mechanical properties of aluminum-matrix composites reinforced by different amount of graphite particles prepared by liquid homogenization. Compaction and sintering were performed by two ways: spark plasma sintering (SPS) and cold-press and sintering in a vacuum furnace.

2- Experimental

To produce aluminum composites reinforced by graphite, different content of graphite was added. Aluminum powder was added slowly to the suspension and ultrasonic operation was continued for 4 hours. Pressing and sintering operations were performed on the resulting dried powder in two ways: SPS method and the method of cold-press sintering in a vacuum furnace.

Compression test was performed on the specimens using a Zwick / 2250 according to the standard ASTM E9 with height to diameter ratio of 1.5 at strain rate of 0.03 s^{-1} . Hardness of the specimens was measured by Brinell hardness under a load of 5 kgf. The mean value of five measurements was reported for each sample.

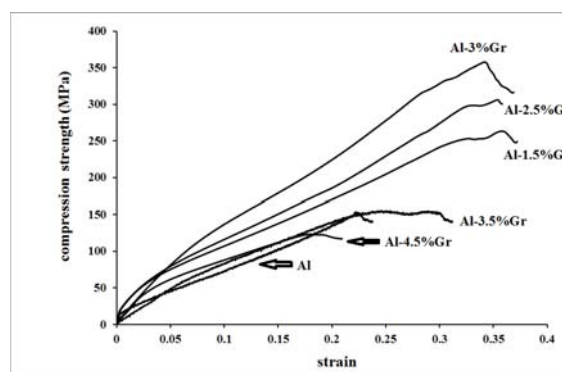
3- Results and Discussion

By the liquid homogenization method used in the current study, it was possible to increase the graphite percentage in the matrix up to 3wt.% without agglomeration. While, the optimum amount of graphite added to aluminum composites by other production methods (1wt.%) is much lower than the optimum value achieved by this method. Above the optimum content, graphite uniformity in the matrix decreases.

Microstructural study of the composites produced by cold-press sintering and SPS indicates that more uniform distribution of graphite particles is obtained by SPS relative to the cold-press sintering.

Results of compression tests for samples fabricated with different percentages of graphite at 590 °C and pressure of 28 MPa are presented in Fig. 1a. As can be observed, compressive strength increases with the addition of graphite up to 3 wt.%. The strength decreases with more addition of graphite. The reason can be attributed to the agglomeration of graphite particles and the more porosity and stress concentration sites produced during fabrication of the composites.

Compression test was also performed on the samples produced by liquid homogenization and cold-press in 500 MPa and sintered at 500 °C for 6 hours in vacuum atmosphere (Fig. 1b). According to the results the maximum compressive strength is occurred at 2.5 wt.% graphite content. In other words, the maximum graphite content which can be added to aluminum matrix by cold-press and sintering process (2.5 wt.%) is lower than the amount added to the matrix by SPS process (3 wt.%).



¹ M.Sc. Student Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

² Corresponding author: Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.
Email: sajjadi@ferdowsi.um.ac.ir

³ Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

reactions are extended and also corrosion resistance is increased. Polarization curves showed that the anodic polarization behavior is almost the same for all samples, which suggests that activation is controlled by the heat treatment of the samples for anodic dissolution.

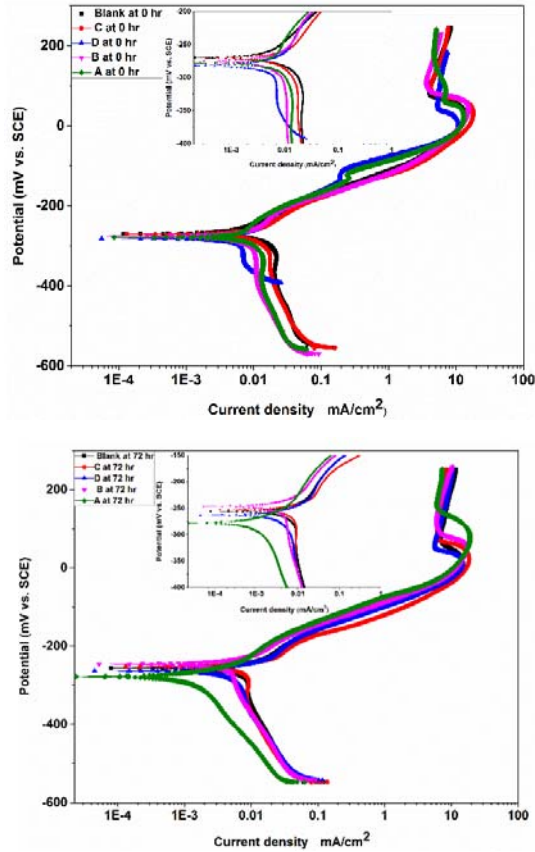


Fig. 2 Polarization curves after 0 and 72 hours exposed to 3.5% NaCl

Sample E (heat treated 30 min at 900 degrees Celsius and then water quenched) gives the best corrosion resistant alloy.

3- Conclusions

The effect of heat treatment of nickel-aluminum bronze alloy on the interaction of the cathodic surface and its corrosion behavior in 3.5% NaCl solution is studied. The different behavior under the influence of cathodic polarization proves that the alloy also reflects the increase or decrease in the level of corrosion resistance.

Due to formation of surface protective layer, the presence of β' phase improves the corrosion resistance of the alloy.

Sample E (heat treated 30 min at 900 degrees Celsius and then water quenched) gives the best corrosion resistant alloy.

Effect of Heat Treatment on the Electrochemical Behavior of Nickel Aluminum Bronze Alloy (C95500)

A. Abbasian¹ A. Davoodi^{2*} B. Korojy³

1- Introduction

The effect of heat treatment of nickel-aluminum bronze alloy on the interaction of the cathodic surface and its corrosion behavior in 3.5% NaCl solution is studied.

Following in Table 1 and Table 2 are chemical compositions and type of heat treatments that were engaged in this research

Table 1 chemical composition of the used alloy (C95500) after casting

Material	Alloy Composition (wt%)					
	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	Si
Alloy (C95500)	Bal.	4.8	10.3	4.5	0.9	0.06

Table 2 Heat treatments

Heat treatment	Sample	t min	T °C	time (t)	Temp. (T)
Water quench	A	30	900	---	---
Normalizing	B	30	900	---	---
Water quench	C	30	900	2 h	500
Normalizing	D	30	900	2 h	500°C

The alloy was studied under different industrially recommended heat treatments, including quenching, normalizing and aging heat treatments.

2- Results and Discussion

The microstructure of the specimens was studied by optical microscopy. Various phases were detected and the result can be seen in Fig. 1.

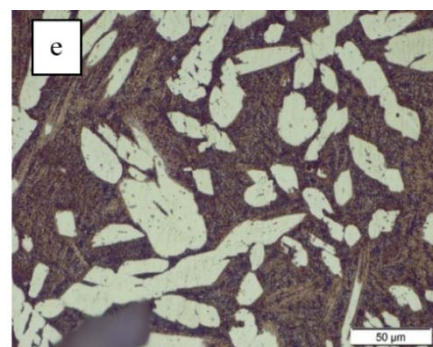
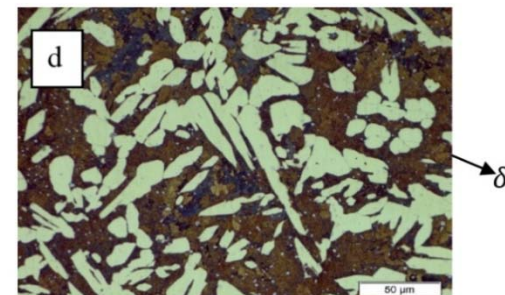
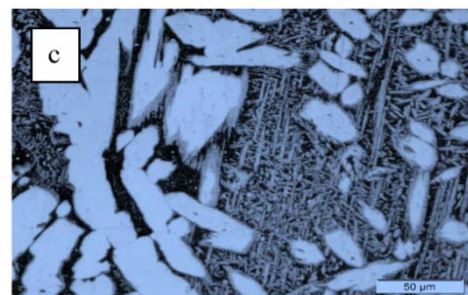
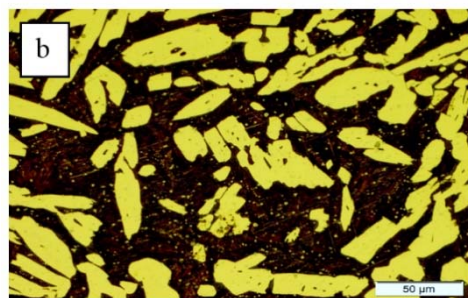


Fig. 1 The microstructure of the specimens studied by optical microscopy a. as cast, B, C, D and E

In corrosion part it will be shown that due to formation of protective layer, the presence of β' phase improves the corrosion resistance of the alloy.

Polarization tests proved that with increasing immersion time, and the formation of the protective layer, the oxygen-diffusion controlled cathodic

¹ MSc student, Hakim Sabzevari University.

^{2*} Corresponding Author, Associate professor, Ferdowsi University of Mashhad.
Email: : a.davodi@um.ac.ir

³ Assistant professor, Hakim Sabzevari University.

Table 2 Chemical composition of etching solutions used in this study

Etching reagents	chemical composition
2% nital	2 ml nitric acid, 98 ml ethanol
Glyceregia	9 ml glyceregia, 6 ml hydrochloric acid, 3 ml nitric acid
Marble	4g copper sulfate, 16 ml hydrochloric acid, 38 ml distilled water

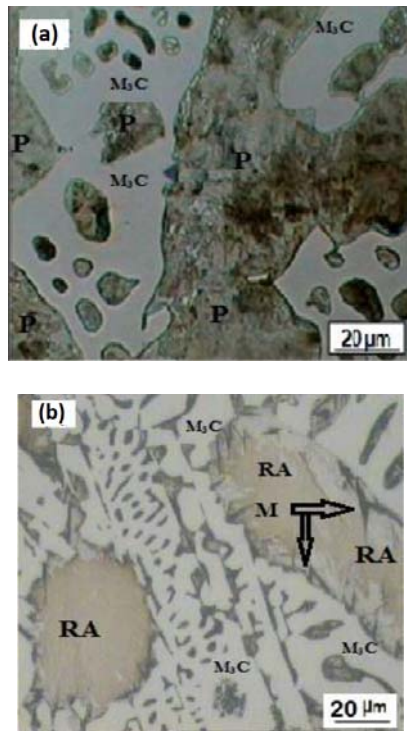


Fig. 1 Optical metallographs of (a) conventional white cast iron (2% nital); and (b) alloyed white cast iron (Glyceregia - Marble). Eutectic carbides, pearlite, martensite and retained austenite are represented by M_3C , P, M and RA symbols, respectively

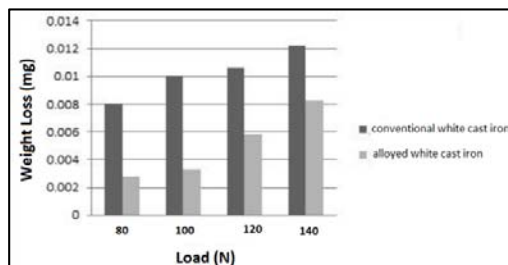


Fig. 2 Comparison of weight loss versus loads of wear test for conventional white cast iron with alloyed white cast iron

Fig. 3 shows typical scanning electron microscopy (SEM) images of alloyed white cast iron samples after wear tests at different loads. After 100N load, the amount of retained austenite transformed to martensite

in sub layers of wear surface samples is negligible (Fig. 3(a)), but by increasing loads from 100 to 140N, the amount of retained austenite transformed to martensite was increased in a way that at the load of 140N (Fig. 3(b)) almost all of retained austenite was transformed to martensite in areas around the wear test surfaces.

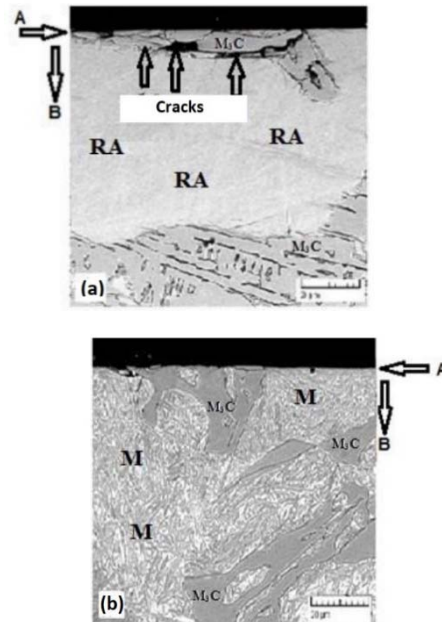


Fig. 3 SEM images from the cross section perpendicular to the wear test surfaces of alloyed white cast iron samples showing the microstructural changes by stresses and mechanical forces at loads (a) 100N, and (b) 140N. Directions of A and B were represented to the parallel and perpendicular direction to the wear test surfaces, respectively. Eutectic carbides, martensite and retained austenite are shown by M_3C , M and RA symbols, respectively

4- Conclusions

In this study, the effect of retained austenite to martensitic phase transformation on the wear behavior of alloyed white cast iron with carbide-austenite microstructure has been studied in comparison to that of conventional white cast iron consisting of pearlite-carbide microstructure. The results showed that the wear resistance of alloyed white cast iron with carbide-austenite microstructure is higher than that of conventional white cast iron consisting of pearlite-carbide microstructure. The higher wear resistance of alloyed white cast iron is because of phase transformation of retained austenite to martensite as well as higher work hardening response of retained austenite due to stresses and mechanical forces developed during wear tests.

Investigation of Retained Austenite to Martensite Phase Transformation on Wear Behavior of White Cast Irons

V. Karami Dastnaee¹ S. S. Ghasemi Banadkouki²
M. Mosalaeepoor Yazdi³ A. R. Mashreghi⁴

1- Introduction

In recent years, wear resistant steels have been generally replaced by wear resistant white cast irons in many applications such as: mining industry, grinding balls, liners, mill rolls, train shaft etc. A good wear-resistant white cast iron not only should have high abrasion resistance performance, but also must have sufficient stiffness to prevent sudden failure. According to ASTM A532 standard condition, wear resistant white cast irons are classified into pearlitic white cast irons, various Ni-Hards and high chromium irons. The microstructure of pearlitic white cast irons contain a mixture of continuous M_3C eutectic carbide and pearlite which result in low toughness and low wear resistance in such applications. By adding a significant amount of alloying elements such as nickel and chromium, wear-resistant white cast irons are developed in four groups called Ni-Hards 1, 2, 3 and 4. Generally, depending on the type and amount of alloying elements, casting conditions and cooling process, various kinds of multiphase microstructures including a mixture of continuous M_3C eutectic carbide, secondary carbide particles, pearlite, bainite, martensite and retained austenite are formed in wear-resistant white cast irons, which lead to completely different wear resistance behavior. Among these microphases, retained austenite is an unstable microphase at room temperature that causes wide range of changes in the wear properties of white cast irons. The aim of this paper is to study the effect of retained austenite on abrasion behavior of a low alloyed wear-resistant white cast iron with a mixture of carbide and retained austenitic microstructure.

2- Experimental

The molten samples of proposed low alloy and traditional white cast irons are prepared in an induction furnace with the capacity of 100 kg at 1450 °C; after final preparation, the chemical analysis of the molten metal was obtained using an ARL

quantometer device. Table 1 shows the chemical composition of investigated white cast irons.

In order to study the wear behavior of the white cast irons, the wear tests were done by using pin on disk method under loads of 80, 100, 120 and 140N. The wear-resistant disks are made of heat treated 100Cr6 steel with 62HRC, thickness of 10mm and 70mm diameter. Abrasion test samples are prepared in cylindrical pins with: 50mm height and 5mm diameter, which are provided by wire cut from cast Y-shaped blocks.

Metallographic samples were prepared with wire cut from Y-shaped cast blocks. After polishing, the etching was carried out based on the chemical solutions given in Table 2. Optical and scanning electron micrographs were taken by Olympus PMG3 and MV2300CAM-SCAN, respectively.

3- Results and Discussion

Fig. 1 shows typical light micrographs of white cast irons in casting condition. According to metallographic image presented in Fig. 1(a), the microstructure of conventional white cast iron includes ledburite (small pearlite islands in white continuous eutectic M_3C carbide matrix) and large islands of pearlite (brown color phase) which is revealed by 2% Nital etching solution. For revealing the multi-phase microstructure of alloyed white cast iron with more contrasting resolution, a double stage etching method was used based on the Glyceregia and Marble chemical solutions. It can be observed that the microstructure of alloyed white cast iron includes a mixture of small scattered martensite islands (gray phase) with retained austenite (brown phase) and continuous eutectic M_3C white colored carbide matrix (Fig. 1(b)). These results show that a good contrasting resolution has been developed between the microphases of martensite, retained austenite and eutectic M_3C carbide in the alloyed white cast iron.

Fig. 2 compares weight loss versus loading force for both conventional and alloyed white cast irons at different wear test loads. In the samples of conventional white cast iron by increasing the loads from 80 to 100N and then 120 to 140N, the weight loss of samples has been increased. Alloyed white cast iron also shows this wear behavior, but the amount of weight loss compared to conventional white cast iron has been decreased by increasing the loads.

Table 1 Chemical composition of investigated white cast irons

Type of white cast iron	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
conventional white cast iron	balance	3.26	0.61	0.52	0.012	0.022	0.89	0.053	0.055	0.054
alloyed white cast iron	balance	3.33	0.54	1.15	0.031	0.026	4.43	2.38	0.19	0.56

¹ M.Sc. Student Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran.

² Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran.
Email:sghasemi@yazd.ac.ir

³ Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran.

⁴ Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran.

SCs; however, PD of SCs increased until 36 hours of soaking time while being reduced after this period.

- 6) Precipitation of the SC was primarily due to the expansion resulting from transformation of the retained austenite into martensite and secondly caused by the difference in thermal contraction of the phases.

Table 3 Content of tertiary carbide (TC)

Specimen code	Content of SC+PC vol.% $\pm 5\%$	Content of TC vol.% $\pm 5\%$
002-241	2.8	1
003-241	2.8	0.92
241-241	3.1	0.92
242-241	3.2	0.78
243-241	4.4	0.67
361-241	5.3	0.61
362-241	7.4	0.48
363-241	9.3	0.39
481-241	10.3	0.26
482-241	12.9	0.24
483-241	13	0.13

As shown in Table 1, for different specimens, yield strength and UTS showed no relative change. However, when compared with the standard specimen, UTS and

There was no retained austenite in the specimens; however, PCs and SCs were present in these specimens. These carbides could play the role of second phase in the matrix. To verify second precipitation mechanism of the SC, the specimens again were immersed at -196°C for 24 hours, after which they were tempered at 200°C for 1 h. Henceforth, this process is called double DCT. For the second precipitation mechanism to be valid, TC should precipitate as the consequence of double DCT. It was observed that volume fraction of the SC increased compared to the value before the double DCT (Table 3). PD (and volume fraction) of the TC could be obtained by subtraction of the PD (and volume fraction) of the SC before and after double DCT (Tables 2 and 3). For example, for specimen 241, volume fraction of the SC before double DCT was found as 2.18 vol.% and, after the double DCT, it was increased to 3.10 vol.%, which meant volume fraction

of the TC was 0.92 vol.%. Combining these results and considering the fact that volume fraction of SC particles increased with the double DCT (Tables 2 and 3), the second mechanism was verified for precipitation of the SCs.

4. Conclusions

Different soaking and tempering times were considered to study effect of various treatment cycles on mechanical properties and microstructure of advanced 1.2542 specimens.

- 1) Simultaneous improvement in hardness, UTS and modulus of toughness was obtained for specimens 361 and 482.
- 2) For advanced 1.2542, it was observed that maximum modulus of toughness could be obtained by simultaneously increasing soaking and tempering times. However, if reduction in production time and cost was of primary concern, lower soaking and tempering times would seem to be a more feasible option. In this case, specimen 361 would be a more feasible option.
- 3) DCT could improve modulus of toughness because pull-out of high PD of SCs occurred. In these specimens, high PD and increased volume fraction of SCs were two effective parameters for modulus of toughness enhancement.
- 4) Maximum hardness can be obtained either by increasing soaking or tempering times. However, if the reduction in production time and cost was of primary concern, increase in the tempering time would seem to be a more feasible option. In this case, specimen 243 would be a more feasible option.
- 5) The regions which facilitated formation of more SCs were developed so that the increased soaking time led to constant increase of volume fraction of

hardness of the DCT specimens showed 32-36% and 9-12% increase, respectively, because the standard specimen stipulated quenching in oil and tempering at 450°C while DCT treated specimens were quenched in water prior to their DCT. This issue provided effects of this treatment cycle on the advanced 1.2542 yield strength, UTS and hardness.

Table 1 reveals that under similar conditions, changes in the UTS and yield strength followed a similar trend as expected.

In this research, specimens 361 and 482 had higher modulus of toughness than conventionally treated ones, which showed that increasing DCT duration needed increasing tempering time to obtain high modulus of toughness. For example, for 36 hours of soaking time at -196°C, 1 hour tempering time was needed to obtain maximum modulus of toughness. For 48 hours soaking time at -196°C, the corresponding tempering time was 2 hours. This means that, with increase in the tempering time, longer soaking time was required for obtaining maximum modulus of toughness because tempering after DCT caused more reduction of residual stress in comparison with As shown in Table 2, volume fraction of the PC was approximately constant ($\approx 0.4 \pm 0.2$ vol.%) in different specimens while Tables 2 demonstrated that volume fraction of the SC increased with soaking or tempering times from 2.18 vol.% to 12.87 vol.%. As shown in Table 2, an increase in soaking time resulted in precipitation of more SC (average, 500%) due to defect density around the PCs in phase matrix, which increased with an increase in the soaking time and facilitated precipitation of the SC.

Also shown in Table 2, an increase in tempering time resulted in a little precipitation of SC (average, 50%). On the other hand, volume fraction of SC in specimens 002 and 003 were somehow fixed since, without carrying out DCT, the conditions for the formation of SC were not facilitated.

Table 1 Results of tensile tests and modulus of toughness

Specimen code	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Hardness (RC)	Modulus of toughness (MJ/m ³) ± 0.65
standard	1525 $\pm$ 50	1670 $\pm$ 65	8.2 $\pm$ 1.5	50 $\pm$ 1.0	91.3
002	2006 $\pm$ 50	2229 $\pm$ 65	5.5 $\pm$ 1.5	56.5 $\pm$ 0.6	81.7
003	1938 $\pm$ 50	2181 $\pm$ 65	6.5 $\pm$ 1.5	57.2 $\pm$ 0.7	94.5
241	2007 $\pm$ 15	2279 $\pm$ 21	4.75 $\pm$ 0.75	56 $\pm$ 0.3	72.2
242	2019 $\pm$ 23	2265 $\pm$ 31	2 $\pm$ 1.0	56 $\pm$ 0.5	30.2
243	1869 $\pm$ 49	2137 $\pm$ 53	6 $\pm$ 1.5	57.9 $\pm$ 0.5	85.5
361	1990 $\pm$ 50	2268 $\pm$ 65	7 $\pm$ 1.5	54.6 $\pm$ 0.5	105.9
362	1945 $\pm$ 50	2201 $\pm$ 65	5 $\pm$ 1.5	56 $\pm$ 0.5	73.4
363	2003 $\pm$ 50	2245 $\pm$ 65	5 $\pm$ 1.5	54.5 $\pm$ 0.5	74.8
481	1972 $\pm$ 44	2244 $\pm$ 64	6.2 $\pm$ 0.3	56.3 $\pm$ 0.6	92.8
482	1943 $\pm$ 50	2206 $\pm$ 65	7.5 $\pm$ 1.5	56 $\pm$ 0.4	110.3
483	1996 $\pm$ 18	2249 $\pm$ 28	6.2 $\pm$ 0.8	55 $\pm$ 0.5	93.0

Table 2 Content, size, population density (PD) of SC and primary carbide (PC)

Specimen code	PC content $\pm 50\%$ (vol.%)	SC content $\pm 10\%$ (vol.%)	PC size (min to max) (μ m)	SC size (min to max) (μ m)	PD of PC (mm ⁻²) $\pm 5\%$	PD of SC (mm ⁻²) $\pm 2\%$
standard	0.10	1.90	0.6 (0.4to0.9)	0.17 (0.1to0.5)	20000	320000
002	0.42	1.80	0.61 (0.3to1.5)	0.35 (0.13to0.5)	64000	200000
003	0.40	1.88	0.65 (0.3to1.5)	0.4 (0.13to0.5)	63000	160000
241	0.42	2.18	0.52 (0.3to1)	0.22 (0.065to0.5)	62000	660000
242	0.47	2.42	0.55 (0.3to1)	0.24 (0.065to0.5)	65000	630000
243	0.37	3.73	0.70 (0.6to0.9)	0.25 (0.065to0.7)	60000	600000
361	0.57	4.69	0.65 (0.5to0.8)	0.30 (0.065to1)	64000	894000
362	0.60	6.92	0.71 (0.4to1.7)	0.32 (0.065to0.7)	63000	750000
363	0.34	8.91	0.72 (0.4to1.5)	0.33 (0.065to0.6)	62000	726000
481	0.35	10.04	0.72 (0.3to1.4)	0.44 (0.065to0.7)	65000	707000
482	0.25	12.66	0.71 (0.4to1.4)	0.45 (0.065to1)	62000	650000
483	0.24	12.87	0.73 (0.4to2)	0.46 (0.065to1)	65000	620000

Effect of duration of deep cryogenic treatment on microstructure and tensile properties of 1.2542 tool steel

S.E. Vahdat^{1*} S. Nategh²
Sh. Mirdamai Tehrani³

1. Introduction

Successful employment of advanced tool steel in engineering applications relies on its ability to meet service life requirements and to be fabricated with proper dimensions. This means toughness (U_T), strength and hardness must increase simultaneously. In the last decades, many researchers have reported that subzero treatment of metals could fulfill the need for producing high ultimate tensile strength (UTS) and wear resistant tool steels for engineering applications at lower cost. Deep cryogenic treatment (DCT) could improve hardness, UTS and toughness simultaneously. The first mechanism of precipitation of secondary carbide (SC) is due to the expansion resulting from transformation of the retained austenite into martensite and secondly caused by the difference in thermal contraction of the phases. For this reason, the goal of this work was to optimize the duration of DCT to produce advanced 1.2542 tool steel.

2. Material and Methods

The specimens were given codes for easy identification as following:

- (a) Water quenched specimens: The first two digits of the code for a specimen indicate the soaking time (h) at -196°C . The last digit indicates the tempering time (h) at 200°C (Figure 1).
- (b) Oil quenched and tempered at 450°C : The specimen coded as standard specimen.
- (c) Water quenched and tempered specimens (non-DCT): Specimens 002 and 003 have been tempered at 200°C , but no DCT has been performed on these specimens (Figure 1).

3. Results and Discussion

Results of tensile tests and modulus of toughness, and microstructure results are listed in Table 1, 2 and 3, respectively. tempering after conventional treatment. In other words, increasing DCT duration produced more defects and more defects needed increasing tempering time (at constant tempering temperature) to obtain high modulus of toughness.

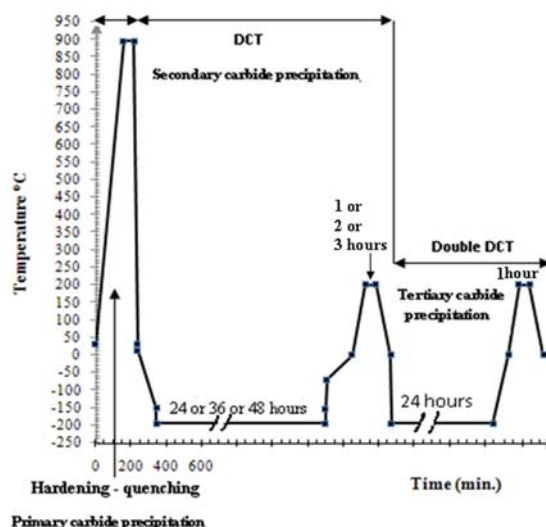


Figure 1: DCT and double DCT Cycles

¹ *Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Engineering, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran.

Email: e.vahdat@iauamol.ac.ir

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

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

CONTENTS

Effect of Duration of Deep Cryogenic Treatment on Microstructure and T ensile properties of 1.2542 tool steel	S. E. Vahdat - S. Nategh SH. Mirdamadi Tehrani	1
Investigation of Retained Austenite to Martensite Phase Transformation on Wear Behavior of White Cast Irons	V. Karami Dastnaee - S. S. Ghasemi Banadkouki - M. Mosalae poor Yazdi A. R. Mashreghi	19
Effect of Heat Treatment on the Electrochemical Behavior of Nickel	A. Abbasian - A. Davoodi - B.Koruji	29
Aluminum Bronze Alloy (C95500)		
Assessment of Compressive Strength and Hardness of Al-Gr Composites Produced Using Liquid Homogenization Followed by Cold-Press and SPS	H. Pakdell Noghabi - S. A. Sajjadi A. Babakhani	41
Effects of Nitrogen on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior in Nickel-Free Austenitic Stainless Steels	S. M. Salehi - SH. Kheirandish S. M. Abbasi	55
Effects of Fenton's Reagent on Surface Modification of Nitinol Shape Memory Alloy for Biomedical Applications	J. Khalil-Allafi - R. Asghari	65
Evaluation of Microstructure, Phase Composition and Properties of Four Layer Zirconia Coating on API5L Steel as a Function of Different Sintering Condition	M. Jafari - M. Kalantar	79
Investigation of the Pitting Corrosion Behavior of 403 Martensitic Stainless Steel in Bromide and Iodide Solutions	S. Pahlavan – K. Safar – I. Taji M.H. Moayed – S. Mollazadeh Beidokhti	91
Effect of Electrodeposition Parameters on Chemical Composition, Cathodic Current Efficiency, Hardness and Morphology of Zn-Ni Alloy Coatings	M. Tafreshi - S. R. Allahkaram H. Farhangi	103
Optimization of Process Parameters of PLGA/CS Nano-bio-camposite as Tissue Engineering Scaffold	S. Vaezifar – E. Halvani-Anaraki	115
Effect of Chopped Carbon Fiber on Mechanical Properties of ZrB₂-SiC Composite	Z. Balak - M. Azizieh - H. Kafashan	127
Micro-tribological Behavior of Electrophoretically Deposited HA-TiO₂ Nanocomposite Coatings	H.R. Farnoush	137

CONTENTS

Numerical Simulation of Tube Extrusion Process of AISI304 and Comparing with Upper Bound Solutions	M.R. Bahmani - K. Farmanesh G. Borhani	151
Structure, Microstructure, Magnetic, Electromagnetic and Dielectric Properties of Nanostructured Mn–Zn Ferrite Synthesized through Glycine-Nitrate Combustion Process	Z. Maleknezhad – Kh. Gheisari A. Honarbakhsh Raouf	167
Study of Texture and Warm Flow Stress of a Microalloyed Steel Due to Static Softening During Hot Deformation	M. Mansourinejad - B. Mirzakhani	183



**JOURNAL OF METALLURGICAL
AND MATERIALS ENGINEERING
FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD**

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

General Director: A. Haerian Ardakani

Editor-Chief : J. Vahdati Khaki

Published: Ferdowsi University of Mashhad

Editorial Board:

R. Azari khosroshahi	Associate Professor	Sahand University of Technology
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad 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

Typist: A. Gomroki

Administrative Director: T. Hooshmand

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

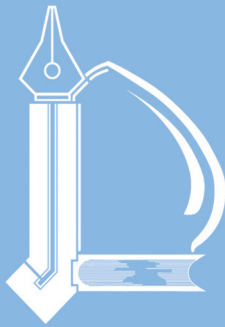
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,

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>

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

**JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING**

(Journal of School of Engineering)

Serial No. 18

Effect of Duration of Deep Cryogenic Treatment on ...	1
S. E. Vahdat - S. Nategh - SH. Mirdamadi Tehrani	
Investigation of Retained Austenite to Martensite Phase ...	19
V. Karami Dastnaee - S. S. Ghasemi Banadkouki	
M. Mosalae poor Yazdi - A. R. Mashreghi	
Effect of Heat Treatment on the Electrochemical Behavior ...	29
A. Abbasian - A. Davoodi - B. Koruji	
Assessment of Compressive Strength and Hardness of ...	41
H. Pakdell Noghabi - S. A. Sajjadi - A. Babakhani	
Effects of Nitrogen on Microstructure, Mechanical ...	55
S. M. Salehi - SH. Kheirandish - S. M. Abbasi	
Effects of Fenton's Reagent on Surface Modification of...	65
J. Khalil-Allafi - R. Asghari	
Evaluation of Microstructure, Phase Composition and ...	80
M. Jafari - M. Kalantar	
Investigation of the Pitting Corrosion Behavior of 403...	91
S. Pahlavan - K. Safar - I. Taji - M.H. Moayed	
S. Mollazadeh Beidokhti	
Effect of Electrodeposition Parameters on Chemical ...	104
M. Tafreshi - S. R. Allahkaram - H. Farhangi	
Optimization of Process Parameters of PLGA/CS ...	116
S. Vaezifar - E. Halvani-Anaraki	
Effect of Chopped Carbon Fiber on Mechanical Properties ...	127
Z. Balak - M. Azizieh - H. Kafashan	
Micro-tribological Behavior of Electrophoretically ...	137
H.R. Farnoush	
Numerical Simulation of Tube Extrusion Process of ...	151
M.R. Bahmani - K. Farmanesh - G. Borhani	
Structure, Microstructure, Magnetic, Electromagnetic and ...	167
Z. Maleknezhad - Kh. Gheisari - A. Honarbakhsh Raouf	
Study of Texture and Warm Flow Stress of a Microalloyed...	183
M. Mansourinejad - B. Mirzakhani	

Vol. 29, No. 2
Spring & Summer