ISSN 2008 - 7462

دانشگاه فردوسی مشهد

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

فصلنامه

شماره پیاپی: ۳۰

نشریه مهندسی متالورژی و مواد
شماره پیاپی :
سال ۳۴، شماره ۲، ۱۴۰۲

سال ۳۴، شماره۲
تابستان، ۱۴۰۲

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

سردبیر : جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز : دانشگاه فردوسی مشهد — شماره نامه مجوز : ۱۴۸۴۲۳

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

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

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

فهرست مطالب

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 2, 2023. (1-18)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Optimization of Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene Reinforced with Natural Rubber-Perlite Nanoparticles Using Response Surface Method

Research Article

Hadi Soleymani[1], Abdolhossein Fereidoon[2], Alireza Albooyeh[3], Mohammad Reza Nakhaei[4]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80165.1092

1- Introduction

Nowadays, polymers such as polypropylene (PP) are used in various industrial and engineering applications. Since these materials have advantages such as easy molding, low price, the ability to be recycled several times, and having good mechanical and thermal properties, they have been noticed by researchers. Some disadvantages of PP, such as low fracture toughness and as a result, reduced tensile and impact strength, caused researchers to improve the mentioned characteristic by adding different nanoparticles to this material. Recently, the use of pearlite nanoparticles has gained attention due to having suitable mechanical and microstructural properties. Perlite nanoparticles are one of the silicate reinforcements whose combination with elastomer thermoplastics causes the formation of strong intermolecular bonds between phases and increases the tensile strength of nanocomposite samples. For this purpose, sahraian et al. investigated the mechanical and microstructural properties of low-density polyethylene reinforced with pearlite nanoparticles prepared by the melt mixing method. The results showed an increase in the tensile strength, young's modulus, flexural strength and flexural modulus of the nanocomposite compound prepared from 9 wt.% of pearlite nanoparticles and a decrease in the change in length to fracture and its impact strength compared to pure polyethylene. The addition of specific weight percentage of rubber materials to the polymer matrix increases the flexibility of the samples. Due to the wide use of natural rubber (NR) in industries and benefiting from its very high elasticity caused the addition of this material to polymer matrices, it caused the property of elongation at break of the matrix has been increased well and the elastic resistance against the tensile force applied to the sample is higher.

2- Experimental Study

Polypropylene (PP) grade RP340N product of Jam Petrochemical Company, natural rubber (NR) made in Malaysia with grade of SMR20 and perlite nanoparticles were used to produce nanocomposite samples. At the beginning of the manufacturing process, polypropylene and perlite nanoparticles were placed in an oven at 80 °C for 24 hours to remove possible moisture. After that, according to the specific weight percentages of materials, an internal mixer with two rotating rotors was used to mix the ingredients under a temperature of 180 °C and a screw speed of 60 rpm for 12 minutes. Finally, a hydraulic hot press was used to produce plates with dimensions of 150×150×3.2 mm to press the molten mixture obtained in the previous step under a pressure of 150 bar and a temperature of 185 ℃ for 15 min.

In this article, the test method is designed based on two material parameters, which include the weight percentage of natural rubber (N) and the weight percentage of pearlite nanoparticles (P). The test design matrix was prepared by the design expert version 12 software using the response surface method (RSM) based on the central composite design (CCD). Table 1 shows the test design matrix for 12 samples with different weight percentages.

Table 1- Sample coding

Row	Sample name	N (wt.%)	P (wt.%)
1	PP70/N30/N0	70	30
2	PP65/N30/N5	30	5
3	PP65/N30/N5	30	5
4	PP65/N30/N5	30	5
5	PP61/N30/N9	30	9
6	PP69/N30/N1	30	1
7	PP45/N50/N5	50	5
8	PP85/N10/N5	10	5
9	PP53/N40/N7	40	7
10	PP57/N40/N3	40	3
11	PP73/N20/N7	20	7
12	PP77/N20/N3	20	3

In this study, by use of the ASTM D638 standard,

*Manuscript received: September 1, 2022, Revised, January 22, 2023, Accepted,

[1] MSc. Student, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University.

[2] Corresponding Author: Professor, Faculty of Mechanical Engineering, Semnan University. **Email**: afereidoon@semnan.ac.ir.

[3] Associate Professor, School of Engineering, Damghan University.

[4] Assistance Professor, Faculty of Mechanics and Energy, Shahid Beheshti University.

dumbbell-shaped tensile test samples were cut by a laser machine (CNC) from square plates. Then, the samples were stretched separately at a temperature of 25 ℃ and at a speed of 5 mm/min by using of santam tensile test machine. Also, to reduce the percentage of errors, increase the accuracy of the results and give validity to the laboratory data, these tests repeated at least 3 times for each sample and the averages of results was extracted.

3-Result and discussion

According to the diagrams (a) two-dimensional and (b) three-dimensional surface response method predicted for the tensile strength values in Figure 1, it can be concluded that both material variables affect the tensile strength value of the PP/NR/Perlite nanocomposite combination. Thus, by keeping the weight percentage of pearlite nanoparticles constant during the mixing process and increasing the weight percentage of natural rubber, the tensile strength can be reduced. For example, when using perlite with 3 wt.% and increasing the amount of natural rubber from 20 to 40 wt.%, the tensile strength value decreased from 8.92 to 7.61 MPa. However, the upward trend of tensile strength was created in the condition that the weight percentage of natural rubber was constant at 20 and the amount of pearlite nanoparticles increased from 3 to 6.72 wt.% and its value was determined to be 10.41 MPa. According to these results, we can understand the importance of the selected values for the material variables in order to maximize and minimize the mechanical properties, the behavior of the phases and the interface between them in the prepared nanocomposite.

Diagrams in Figure 2, it can be seen that the maximum value obtained for the elongation at break in the sample made of 3 wt.% of pearlite nanoparticles and 40% by weight of natural rubber is 87.81%. Also, if the both amounts of natural rubber and perlite weight percentages increased simultaneously, the maximum value of elongation at break gradually decreased. So that, the values of elongation at break for PP85/N10/N5, PP73/N20/N7, PP77/N20/N3 and PP61/N30/N9 was 38/47, 47/88, 52/15 and 53.86%, respectively. The reason for this issue can be considered to be the reduction of the amount of rubber used in the base composition, which has caused a decrease in elasticity and, as a result, a decrease in the amount of elongation at break. in addition to, the decrease in the amount of elongation at break of the material for the PP61/N30/N9 sample is due to the accumulation and lumpiness of nanoparticles in the polymer matrix phase, which causes the formation of stress concentration points in the microstructure of the sample and the reduction of its strength at the moment of elongation at break.

The mapping images in figure 3 for two samples PP65/N30/N5 and PP61/N30/N9, shows the proper distribution of pearlite nanoparticles in the polymer base phase in the sample PP65/N30/N5, which increases the tensile strength by 38.83% compared to the sample without nanoparticle. Also, the lumpiness of pearlite nanoparticles has occurred in the PP61/N30/N9 sample, which shows the concentration of nanoparticles in different areas of the base phase. This leads to the formation of stress concentration points in the sample and ultimately a 28.92% reduction in the elongation at break the material.

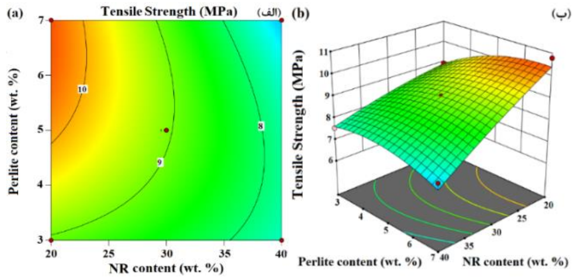


Figure 1- Diagram of a) 2D b) 3D of the effect of interaction parameters on tensile strength

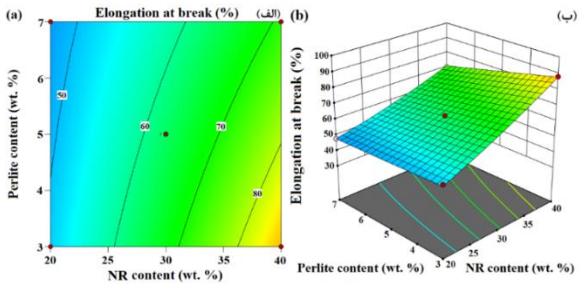


Figure 2- Diagram of a) 2D b) 3D of the effect of interaction parameters on elongation at break

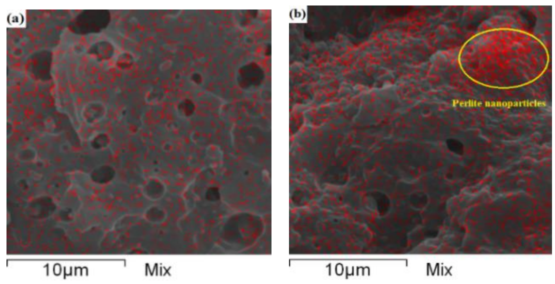


Figure 3- Mapping images of the fracture surface of nanocomposite samples a) PP65/N30/N5 and b) PP61/N30/N9

4- Conclusion

The results obtained from the tensile test and response surface method showed that:

- Considering the very closeness of the experimental results with the answers obtained from the mathematical model for two tensile properties containing tensile strength and elongation at break, it can be said that the results are highly accurate and the R^2 values for these two properties 0.9821 and 0.9984 were reported respectively.
- The results of multi-variable optimization proved that in the conditions where the amounts of natural rubber and pearlite nanoparticles are 35.268 and 4.046% by weight, respectively, both mechanical properties are simultaneously at their maximum value. The tensile strength was 8.332 MPa and the elongation at break was 74.38%.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

بهینه‌سازی خواص مکانیکی و ساختاری پلی پروپیلن تقویت شده با ترکیب لاستیک طبیعی- نانوذرات پرلیت با استفاده از روش سطح پاسخ*

مقاله پژوهشی

هادی سلیمانی [۱]　عبدالحسین فریدون [۲]　علیرضا آلبویه [۳]　محمدرضا نخعی امرودی [۴]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80165.1092

چکیده در این پژوهش، خواص کششی کامپوزیت پلی پروپیلن/لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات پرلیت تولید شده به کمک دستگاه مخلوط‌کن داخلی دو محوره، مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، از مدل سازی ریاضی آنالیز واریانس با استفاده از روش سطح پاسخ برای مقایسه و تصدیق نتایج آزمون کشش تجربی استفاده شد. نقش هر یک از متغیرهای موادی درصد وزنی لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت بر خصوصیات مکانیکی ترکیبات جدید تولید شده بررسی شد. طبق این بررسی‌ها، مشاهده شد که مقادیر استحکام کششی و تغییر طول تا شکست در اثر افزایش مقدار لاستیک طبیعی از ۲۰ به ۴۰ درصد وزنی و ثابت بودن مقدار نانوذرات پرلیت در ۳ درصد وزنی، به ترتیب ۱۴/۶۸ درصد کاهش (از ۸/۹۲ تا ۷/۶۱ مگاپاسکال) و ۷۲ درصد افزایش (از ۵۱/۰۵ تا ۸۷/۸۱ درصد) یافت. نتایج به‌دست آمده از بهینه‌سازی متغیرها نشان داد، در صورت استفاده از ۳/۲۶۸ درصد وزنی از لاستیک طبیعی و ۴/۰۴۶ درصد وزنی از نانوذرات پرلیت، ماکزیمم مقادیر استحکام کششی و تغییر طول تا شکست به ترتیب ۸/۳۳۲ مگاپاسکال و ۷۴/۳۸ درصد حاصل شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر تأثیر مثبت افزودن نانوذرات به فاز پایه به واسطه کوچک شدن اندازه فاز الاستومری و در نتیجه افزایش استحکام کششی ماده بود. همچنین، پخش مناسب نانوذرات در زمینه پلیمری در نمونه ساخته شده با ۵ درصد وزنی پرلیت و ۳۰ درصد وزنی لاستیک طبیعی اتفاق افتاد؛ اما، با افزایش نانوذرات به ۹ درصد وزنی، تراکم و کلوخگی نانوذرات پرلیت در فاز ترموپلاستیکی مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی پلی پروپیلن، لاستیک طبیعی، نانوذرات پرلیت، نانوکامپوزیت، ریزساختار، روش سطح پاسخ.

Optimization of Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene Reinforced with Natural Rubber-Perlite Nanoparticles Using Response Surface Method

Hadi Soleymani　Abdolhossein Fereidoon　Alireza Albooyeh　Mohammad Reza Nakhaei

Abstract In this research, the tensile properties of polypropylene/natural rubber composite reinforced with perlite nanoparticles produced using a biaxial internal mixer were studied. The mathematical modeling of analysis of variance using the surface response method was used to confirm the experimental results. The role of each materials variable and the weight percentage of natural rubber and pearlite nanoparticles on the tensile properties of the new nanocomposite samples was investigated. It was observed that the values of tensile strength and elongation at break by increasing the amount of natural rubber from 20 wt.% to 40 wt.% and the constant amount of perlite nanoparticles at 3 wt.%, decreased by 14.68% (from 8.92 to 7.61 MPa) and increased by 72% (from 51.05% to 87.81%), respectively. The results obtained from the parameters optimization showed that the maximum values of tensile strength and elongation at break are 8.332 MPa and 74.38% was obtained in the sample with 3.268 wt.% of natural rubber and 4.046 wt.% of perlite nanoparticles, respectively. The scanning electron microscope images showed the positive effect of adding nanoparticles to the polypropylene/natural rubber composite due to the reduction in the size of the elastomeric phase and as a result, the increase in the tensile strength of the composite samples. Also, the proper dispersion of nanoparticles in the polymer matrix phase occurred in the sample with 5 wt.% of perlite nanoparticles and 30 wt.% of natural rubber. However, with increasing the weight percentages of nanoparticles up to 9 wt.%, some agglomerations of pearlite nanoparticles were observed in the thermoplastic phase.

Key Words Polypropylene, Natural Rubber, Perlite Nanoparticles, Nanocomposite, Microstructure, Response Surface Method.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۰/۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۲/۲۱ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان، سمنان.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استاد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان، سمنان.

(۳) دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه دامغان، دامغان.

(۴) استادیار، دانشکده مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران.

Email: afereidoon@semnan.ac.ir

مقدمه

امروزه از پلیمرهایی نظیر پلی پروپیلن (PP) در مصارف صنعتی و مهندسی، استفاده‌های گوناگونی می‌شود. از آنجایی که این مواد مزیتهایی مانند قالب‌گیری آسان، ارزان بودن، قابلیت بازیافت چند باره و بهره‌مندی از خصوصیات مکانیکی و حرارتی خوب را دارا هستند، مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [1,2]. برخی از معایب پلی پروپیلن از قبیل پایین بودن چقرمگی شکست و کاهش استحکام کششی و ضربه‌ای آن، سبب شد تا پژوهشگران با افزودن نانوذرات مختلف به این ماده، خصوصیات مذکور را بهبود دهند. اخیرا استفاده از نانوذرات پرلیت به واسطه برخورداری از خواص مکانیکی و ریزساختاری مناسب، مورد توجه قرار گرفته است [3,4]. نانوذرات پرلیت از تقویت‌کننده‌های سیلیکاتی هستند که ترکیب آنها با ترموپلاستیک‌الاستومرها باعث شکل‌گیری پیوندهای مستحکم بین مولکولی در بین فازها شده و افزایش استحکام کششی نمونه‌های نانوکامپوزیتی را به دنبال دارد. به همین منظور، صحرائیان و همکارانش [5] به بررسی خواص مکانیکی و ساختاری نانوکامپوزیتهای پلی اتیلن چگالی پایین تقویت شده با نانوذرات پرلیت با درصدهای وزنی ۲، ۴، ۶ و ۹ که با استفاده از روش اختلاط مذاب تهیه شده‌اند، پرداختند. نتایج، بیانگر افزایش استحکام کششی، مدول یانگ، استحکام خمشی و مدول خمشی ترکیب نانوکامپوزیتی تهیه شده از ۹ درصد وزنی از نانوذرات پرلیت و کاهش تغییر طول تا شکست و استحکام ضربه‌ای آن در مقایسه با پلی اتیلن خالص بودند.

کاربرد گسترده لاستیک طبیعی (NR) در صنایع و بهره‌مندی از خاصیت کشسانی بسیار بالای آن سبب شد تا افزودن این ماده به ماتریسهای پلیمری، منجر به افزایش خاصیت تغییر طول تا شکست ماتریس و افزایش مقاومت کشسانی در برابر نیروی کششی وارد شده به نمونه‌های نانوکامپوزیتی تولید شده، شود [6]؛ به طوری که، افزودن درصد وزنی مشخصی از مواد لاستیکی به پلیمر پایه، باعث افزایش انعطاف‌پذیری نمونه‌ها در قیاس با ماده خالص زمینه شده است [7]. از تحقیقاتی که تاکنون در این زمینه انجام گرفته است می‌توان به پژوهشی از چاندران و همکارانش [8]، اشاره کرد. آنها تحقیقاتی را بر روی تأثیر تغییر شکل آلی ناشی از تحول سطحی، مورفولوژی و خصوصیات فیزیکی- مکانیکی نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر پلی پروپیلن/ لاستیک طبیعی انجام دادند. نتایج نشان داد، در اثر افزودن نانوذره خاک رس به ترکیب ابتدایی (پلی پروپیلن/ لاستیک طبیعی)، فاز مورفولوژی اصلاح شده و خصوصیات فیزیکی- مکانیکی نیز بهبود پیدا کرده است که برای استفاده در صنعت خودرو کاربرد دارد.

پژوهش‌های بسیاری برای ارزیابی رفتار پلیمرها به خصوص پلی پروپیلن در ترکیبات متنوع کامپوزیتی انجام شده است که به مطالعه برخی از آنها پرداخته می‌شود. افزودن نانوذرات خاک رس بر پایه پلی پروپیلن و پلی اتلین چگالی پایین (LLDPE) به طور جداگانه بررسی و تأثیر آن بر روی خواص مکانیکی پلیمرهای پایه توسط فروغ فرد و همکارانش [9] بررسی شده است. نتایج تحقیقات نشان داد، با افزودن نانوذرات خاک رس خواص استحکام تسلیم، مدول کششی و استحکام کششی نانوکامپوزیت بر پایه پلی پروپیلن و پلی اتلین چگالی پایین نسبت به پلیمرهای خالص افزایش یافت؛ اما، سبب کاهش کرنش شکست نمونه تهیه شده و به موجب آن کاهش میزان استحکام ضربه‌ای در قیاس با پلیمرهای زمینه گردیده است. در مطالعه‌ای از علومی و همکارانش [10]، اثر اندازه نانوذرات کلسیم کربنات (تصفیه نشده) و نانوذرات کلسیم کربنات اصلاح شده با اسید استئاریک (تصفیه شده) بر روی ساختار فاز و خصوصیات مکانیکی ترکیب کوپلیمر پلی پروپیلن/ لاستیک اتیلن پروپیلن بررسی شد. آنها دریافتند که در اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات (تصفیه نشده) به ترکیب پایه کوپلیمری، استحکام ضربه‌ای نسبت به حالت پلی پروپیلن خالص کاهش داشته و خصوصیات بهینه با افزودن نانوذرات تصفیه شده حاصل شده است که نشان دهنده اهمیت تصفیه مواد است. در پژوهشی دیگر، با استفاده از روش اختلاط مذاب در دستگاه اکسترودر داخلی دو محوره، مستان صاحب و همکارانش [11] به بررسی تأثیر افزودن نانولوله‌های هالوسیت بر خواص مورفولوژی، مکانیکی و حرارتی مخلوط پلی پروپیلن/ لاستیک ای. بی. اس. (ABS) و کامپوزیت‌های آن در حضور و عدم حضور سازگار کننده دوتایی پرداختند. نتایج به دست آمده بیان کرد، عمل تصفیه در قطر قطرات لاستیک ای. بی. اس. پراکنده شده و فاصله بین ذرات این قطرات افزایش قابل توجهی در خصوصیات کششی و ضربه‌ای نانوکامپوزیت نسبت به پلی پروپیلن پایه ایجاد کرده است. همچنین عمل تصفیه در مورفولوژی نتایج فاز ای. بی. اس.، مقادیر تبلور و پایداری حرارتی نمونه تولیدی را افزایش داده است.

امروزه پژوهشگران با استفاده از روش‌های گوناگون بهینه‌سازی نظیر روش سطح پاسخ و روش تاگوچی (Taguchi) توانستند وقت و هزینه‌های پژوهش‌های مختلف انجام شده بر روی انواع نمونه‌های نانوکامپوزیتی را به واسطه ماتریس طراحی آزمایش پیشنهادی در نرم‌افزارهای موجود مانند دیزاین اکسپرت، به طور قابل توجهی کاهش دهند [12]. از این رو در ادامه به مطالعه تحقیقات صورت گرفته در خصوص بهینه‌سازی مواد پلیمری مبتنی بر پلی پروپیلن پرداخته شده است. در همین راستا، بختیاری و همکارانش [13] در مقاله‌ای، به رویکردی برای بهینه‌سازی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/ لاستیک نیتریل بوتادین/ نانولوله هالوسیت (Halloysite)/ پلی پروپیلن-جی- مالئیک آنیدرید (PP/NBR/HNT/PP-g-MA) با استفاده از روش سطح پاسخ پرداختند. آنها در تحقیقات خود اثر بخشی متغیرهای ورودی ترکیب ذکر شده را بر روی خواص مکانیکی استحکام کششی و استحکام ضربه‌ای بررسی کردند. نتایج به دست آمده نشان داد سازگار کننده پلی پروپیلن- جی- مالئیک آنیدرید پراکندگی نانولوله هالوسیت را بهتر کرده است. همچنین، باعث چسبندگی بهتر آنها با فاز زمینه پلیمری شد. به علاوه، این مواد منجر به کاهش کشش سطحی بین لاستیک نیتریل بوتادین و پلی پروپیلن شده است. آشنای قاسمی و همکارانش [14] با استفاده از روش سطح پاسخ، به مطالعه افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به فاز زمینه ترموپلاستیک الاستومر پلی پروپیلن/ پلی اتیلن چگالی پایین ($PP/LLDPE/TiO_2$) و تأثیر آن بر خواص استحکام ضربه‌ای و مدول یانگ پلیمر پایه پرداختند. بررسیهای انجام شده نشان داد که با مدل‌سازی سطح پاسخ، مطلوبترین شرایط برای نمونه ساخته شده با درصدهای وزنی ۶۰، ۲/۶ و ۲/۳ به ترتیب برای مواد پلی اتلین چگالی پایین، دی اکسید تیتانیوم و سازگار کننده استایرن اتیلن بوتیلن استایرن (SEBS) (Styrene Ethylene Butylene Styrene) رخ داده است. از طرفی با افزایش محتوای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ۴ درصد وزنی، دمای ذوب نانوکامپوزیتهای بر پایه پلی پروپیلن و پلی اتلین چگالی پایین به ترتیب ۰/۴۳ و ۰/۱۶ درصد افزایش یافته و دمای تبلور آنها به ترتیب افزایش ۱/۵۷ و ۰/۲۷ درصدی داشته است. نوری نیارکی و همکارانش [15]، با استفاده از روش سطح پاسخ و مدل سه سطحی باکس بنکن تحقیقات خود را بر روی خواص مکانیکی استحکام ضربه‌ای و مدول الاستیک ترکیب هیبریدی پلی پروپیلن/ اتیلن پروپیلن دی ان مونومر (Ethylene propylene diene monomer)/ نانوصفحات گرافن/ نانوالیاف شیشه (PP/EPDM/Graphene/Glass Fiber) انجام دادند. به طوری که از مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از اتیلن پروپیلن دی ان مونومر، ۰، ۱ و ۲ درصد وزنی از نانوصفحات گرافن و ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از نانوالیاف شیشه استفاده شد. نتایج بهینه‌سازی همزمان متغیرها بیانگر این امر بود که تحت درصدهای وزنی ۱۵ درصد وزنی از اتیلن پروپیلن دی ان مونومر، ۰/۸۲ درصد وزنی از نانوصفحات گرافن و ۳۰ درصد وزنی از نانوالیاف شیشه، هر دو خواص استحکام ضربه‌ای و مدول الاستیک بالاترین مقدار را به صورت همزمان به خود اختصاص دادند و مقدار R^2 که نشان دهنده مطابقت داده‌های واقعی با داده‌های پیش‌بینی شده توسط روش سطح پاسخ است برای هر دو خواص مذکور بالاتر از ۹۳٪ گزارش شد.

با توجه به مطالعات مختلفی که در راستای بررسی یا بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و ریز ساختار نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری خصوصا بر پایه پلی پروپیلن انجام گرفته است، در این پژوهش برای نخستین بار به بررسی خواص کششی و ساختاری ترکیب جدید نانوکامپوزیتی پلی پروپیلن/ لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات پرلیت تولید شده به روش اختلاط مذاب در دستگاه مخلوط کن داخلی دو محوره پرداخته شد؛ به نحوی که از ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی و ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی به ترتیب برای دو فاز لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت به عنوان متغیرهای ورودی، براساس ماتریس طراحی نرم‌افزار دیزاین اکسپرت (Design expert) تحت روش مرکب مرکزی (CCD) (Central composite design) استفاده شد. همچنین، به منظور سنجش دقت و بررسی تطابق داده‌های آزمون‌های تجربی با نتایج پیش‌بینی شده از مدلهای ریاضی، از روش سطح پاسخ کمک گرفته شد.

مواد و روش ساخت نمونه‌ها

برای تولید نمونه‌های نانوکامپوزیتی، از پلی پروپیلن (PP) با گرید RP340N محصول شرکت پتروشیمی جم، کائوچو یا لاستیک طبیعی (NR) ساخته شده در کشور مالزی با گرید SMR20 و نانوذرات پرلیت استفاده شد. در جدول (۱) خصوصیات هر یک از این مواد گزارش شده است. در شروع فرایند ساخت، ابتدا پلی پروپیلن و نانوذرات پرلیت در آون

تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۲۴ ساعت، جهت حذف رطوبت احتمالی قرار داده شدند. پس از آن، طبق درصدهای وزنی معین که برای هر سه ماده پلیمری، الاستومری و نانوذرات پرلیت مشخص شده است، از دستگاه مخلوط‌کن داخلی محصول شرکت برابندر (Brabender Company) با دو محوره گردنده، برای ترکیب مواد تحت دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت پیچ ۶۰ دور در دقیقه به مدت زمان ۱۲ دقیقه استفاده شد. در نهایت از دستگاه پرس داغ هیدرولیکی، برای تولید و تهیه صفحاتی با ابعاد ۳/۲×۱۵۰×۱۵۰ میلی‌متر استفاده شد تا مخلوط مذاب به دست آمده در مرحله قبل تحت فشار ۱۵۰ بار و دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۱۵ دقیقه پرس شود [16-18].

جدول ۱ خصوصیات مواد اولیه

مواد	خصوصیات	
پلی پروپیلن (PP)	چگالی شاخص جریان مذاب سختی	۰/۹۱ g/cm^3 ۱۱ g/۱۰ min ۹۴ R Scale
لاستیک طبیعی (NR)	چگالی ناخالصی انعطاف‌پذیری	۰/۹۸ g/cm^3 ۰/۱۶ wt.% ۳۰ wt.%
نانوذره پرلیت (Perlite)	چگالی شاخص سختی	۲/۲ g/cm^3 ۵/۵ Mohs

تهیه نمونه‌های آزمون کشش

در این مطالعه، با بهره‌گیری از استاندارد ASTM D638 نمونه‌های آزمون کشش به صورت دمبلی‌شکل توسط دستگاه لیزر (CNC) از صفحات مربعی قالب‌گیری شده تحت دستگاه پرس، بریده شدند. سپس، با کمک دستگاه کشش سنتام، نمونه‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۵ میلی‌متر در دقیقه به طور مستقل تحت کشش قرار گرفتند (شکل ۱). از طرفی، به سبب کاهش درصد اشتباهات، افزایش دقت نتایج حاصل شده و اعتبار بخشی به داده‌های آزمایشگاهی، به ازای هر ترکیب ۳ نمونه دمبلی شکل ایجاد شد تا آزمون کشش برای هر یک از ترکیبات نانوکامپوزیتی ۳ مرتبه تکرار شود. از این رو، نتایج حاصل شده برای داده‌های نهایی کشش، معدلی از ۳ مرتبه تکرار آزمایش برای هر ترکیب ساخته شده بود.

شکل ۱ تصاویر (الف) دستگاه کشش سنتام و (ب) نمونه‌های دمبلی

آماده‌سازی نمونه‌ها جهت آزمون ساختاری

در فرایند آماده‌سازی نمونه‌ها برای آزمون عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی، ابتدا برای گسستن ساختار شبکه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده، نمونه‌ها در مخزنی از نیتروژن مایع تحت دمای بسیار پایین (منفی ۱۵۰ درجه سانتی-گراد) شکسته شدند. پس از آن، جهت انحلال فاز لاستیکی NR، محلولی از تولوئن مایع تهیه شد و نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول قرار گرفتند. این کار به دلیل بررسی اندازه فاز لاستیکی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای سنجش تأثیر افزودن نانوذرات بر اندازه فاز لاستیکی صورت پذیرفت. به همین جهت از دستگاه تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل تسکن- ویج (Tescan- Vage) محصول کشور جمهوری چک، برای تشخیص اندازه فازهای لاستیکی و مطالعه سطوح شکست ریزساختار مخلوط پلیمری بهره گرفته شد. در این مرحله، برای بیشتر شدن وضوح تصاویر ثبت شده، از طلا که فلزی با رسانایی الکتریکی بالا است برای جذب الکترون‌های آزاد بر روی سطح بستر شکست نمونه‌ها استفاده شد؛ به طوری که پیش از عکس‌برداری، لایه بسیار نازکی از ورقه‌های طلا روی نواحی شکست نمونه‌ها قرار داده شد.

طراحی آزمایش

در این مقاله، از روش بهینه‌سازی سطح پاسخ برای به دست آوردن مقدار بیشینه خواص مکانیکی (استحکام کششی و تغییر طول تا شکست) استفاده شد. اساس کار این روش مبتنی بر طراحی مدل ریاضی و تشکیل نمودارهای دو بعدی و سه بعدی برای پیش‌بینی هر کدام از خصوصیات مکانیکی مد نظر می‌باشد. به گونه‌ای که با در نظر گرفتن متغیرهای تأثیرگذار بر روی نتایج

نهایی یعنی درصـــد وزنی مواد تشـــکیل‌دهنده، اثر مربعات و برهمکنش بین آنها، می‌توان خواص مکانیکی مذکور را پیش‌بینی کرد. از این رو، با بهره‌گیری از معادله (۱) و مدل‌های ریاضـــی تهیه شـــده می‌توان در جهت پیش‌بینی خواص مکانیکی گام برداشت.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1 \le i \le j}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (۱)$$

با توجه به معادله بالا، ضرایب β_i، β_{ii} و β_{ij} بیانگر ضرایب رگرسیون، β_0 و ε به ترتیب نشان دهنده ضریب ثابت و ماتریس خطا هستند. همچنین، در این معادله X_i و X_j متغیرهای ورودی، K تعداد آنها و y پاسخ‌ها را نشان می‌دهد.

در این آزمایش روش کار براساس دو متغیر موادی طراحی شده است که شامل درصد وزنی لاستیک طبیعی (N) و درصد وزنی نانوذرات پرلیت (P) می‌باشد. از آنجایی که حدود متغیرهای مؤثر در ترکیب نانوکامپوزیتی پیش از شروع هر پژوهش مشخص می‌شود، محدود عملکرد این متغیرها نیز بر اساس مدل پنج سطحی در جدول (۲) ارائه شد و آزمایش‌ها در محدوده مشخصی انجام می‌شود. ماتریس طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت به روش سطح پاسخ بر پایه مدل مرکب مرکزی تهیه شد. در جدول (۳) ماتریس طراحی آزمایش برای ۱۲ نمونه با درصدهای وزنی متفاوت گزارش شده است. علاوه بر این، هر آزمایش ۳ مرتبه تکرار شد تا با میانگین‌گیری از اعداد به دست آمده، نتایج از تلرانس مشخص و قابل اتکایی برخوردار باشند. از طرفی، نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ در این جدول سه بار تکرار شده است. با بررسی نمونه‌های دمبلی‌شکل تولید شده، مشاهده شد نمونه‌ها نقص و ایرادی نظیر ترک یا ناپیوستگی بر روی سطح خود نداشتند که سبب تغییر در نتیجه آزمایش شوند و صحت نتایج را تحت تأثیر قرار دهند. در نهایت، پس از اتمام آزمایش کشش، به بررسی آنالیز واریانس داده‌های حاصل شده از نرم‌افزار پرداخته شد. از نتایج آنالیز واریانس و حل معادله رگرسیون که برای تخمین میزان استحکام کششی و تغییر طول تا شکست کاربرد دارد، می‌توان درستی نتایج آزمایش و مدل‌سازی صورت گرفته در نرم‌افزار را به کمک نمودار مقادیر تجربی بر حسب پیش‌بینی انجام شده نسبت به خط مبنای ۴۵ درجه بررسی کرد.

جدول ۲ متغیرهای موادی به همراه محدوده عملکرد آنها طبق مدل پنج سطحی مرکب مرکزی

متغیرها	واحد	علائم اختصاری	حدود تغییرات				
			۲	۱	۰	-۱	-۲
لاستیک طبیعی (NR)	درصد وزنی (wt. %)	N	۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰
نانوذره پرلیت (Perlite)	درصد وزنی (wt. %)	P	۹	۷	۵	۳	۱

جدول ۳ نام گذاری نمونه‌ها بر اساس درصد وزنی مواد

ردیف	کد نمونه‌ها	لاستیک طبیعی (درصد وزنی)	نانوذرات پرلیت (درصد وزنی)
۱	PP۷۰/N۳۰/P۰	۳۰	۰
۲	PP۶۵/N۳۰/P۵	۳۰	۵
۳	PP۶۵/N۳۰/P۵	۳۰	۵
۴	PP۶۵/N۳۰/P۵	۳۰	۵
۵	PP۶۱/N۳۰/P۹	۳۰	۹
۶	PP۶۹/N۳۰/P۱	۳۰	۱
۷	PP۴۵/N۵۰/P۵	۵۰	۵
۸	PP۸۵/N۱۰/P۵	۱۰	۵
۹	PP۵۳/N۴۰/P۷	۴۰	۷
۱۰	PP۵۷/N۴۰/P۳	۴۰	۳
۱۱	PP۷۳/N۲۰/P۷	۲۰	۷
۱۲	PP۷۷/N۲۰/P۳	۲۰	۳

نتایج و بحث

استحکام کششی

همان طور که ملاحظه می‌شود، نمودار تنش- کرنش به دست آمده از آزمون کشش در شکل (۲) برای ۱۲ نمونه نانوکامپوزیتی (پلی پروپیلن/ لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات پرلیت) با درصدهای وزنی مختلف ارائه گردیده است. شکل (۳) نتایج داده‌های استحکام کششی نمونه‌ها به همراه درصد خطاهای حاصل شده برای هر یک از آنها را گزارش کرده است. جدول (۴) مقادیر آنالیز واریانس به دست آمده به روش سطح پاسخ در قالب طرح مرکب مرکزی را برای داده‌های استحکام کششی (شکل ۳) نشان می‌دهد. ضرایب P ذکر شده در این جدول برای

مؤلفه‌های مستقل (N، P)، برهمکنش بینشان (N×P) و اثر مربعات (N^2، P^2) در صورتی که کمتر از ۰/۰۵ باشند، در مدل ریاضی برای محاسبه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده به روش آنالیز واریانس شرکت داده شدند و از ضریب اطمینان ۹۵ درصدی برخوردار هستند. از این رو، با مقایسه ضرایب P ارائه شده در جدول (۴) مشاهده شد، مقدار این ضریب برای مؤلفه N^2 از ۰/۰۵ بزرگتر است و در مدل ریاضی تعیین شده برای داده-های تجربی و پیش‌بینی شده به دلیل تأثیر ناچیز قرار داده نمی‌شود. در نتیجه، روابط (۲) و (۳) برای مدل ریاضی مقادیر استحکام کششی در دو حالت تجربی و پیش‌بینی شده به صورت زیر بیان شده است:

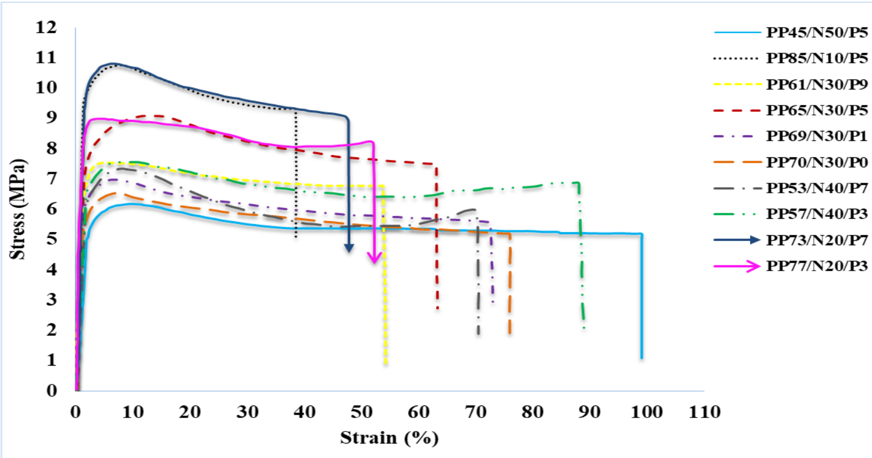
مدل تجربی:

$$\text{Tensile Strength (MPa)} = (4.275+0.088\times N) + (1.966\times P) - (0.025\times N\times P) - (0.108\times P^2) \quad (۲)$$

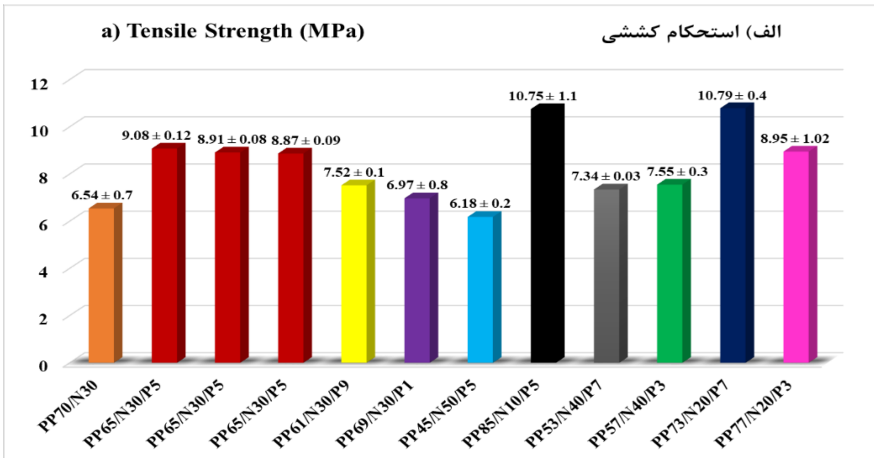
مدل پیش‌بینی شده:

$$\text{Tensile Strength (MPa)} = (9.06-1.17\times N) + (0.227\times P) - (0.512\times N\times P) - (0.433\times P^2) \quad (۳)$$

طبق آزمایش‌های انجام شده، مشاهده می‌شود که اثر متغیرهای ورودی بر خواص مکانیکی در حین ساخت مواد و ادغام آنها، در راستای تولید نمونه‌های بادوام نانوکامپوزیتی امری اجتناب‌ناپذیر است. این امر عاملی شد تا مطالعه تأثیر متغیرهای ورودی بر خواص مکانیکی به کمک نمودارهای سطح پاسخ حاصل شده از داده‌های نرم‌افزار دیزاین اکسپرت به دو شکل نمودارهای دو بعدی و سه بعدی مورد بحث قرار گیرد. به طوری که، با استفاده از نتایج مشخص شده در جداول آنالیز واریانس به بررسی نحوه تأثیر متغیرهای درصد وزنی لاستیک طبیعی و درصد وزنی نانوذرات پرلیت بر پاسخ‌های مکانیکی و مدل‌های ریاضی منتج شده از نرم‌افزار پرداخته شد. نمودارهای سطح پاسخ الف) دو بعدی و ب) سه بعدی پیش‌بینی شده برای مقادیر استحکام کششی در شکل (۴) ارائه شده است. با توجه به این نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که هر دو متغیر موادی بر مقدار استحکام کششی ترکیب نانوکامپوزیتی PP/NR/Perlite تأثیرگذار هستند. بدین گونه که، با ثابت نگه داشتن مقدار درصد وزنی نانوذرات پرلیت در حین فرایند اختلاط و افزایش درصد وزنی لاستیک طبیعی، مقدار استحکام کششی ترکیب کاهش یافت. به عنوان نمونه، در هنگام استفاده از پرلیت با ۳ درصد وزنی و افزایش مقدار لاستیک طبیعی از ۲۰ به ۴۰ درصد وزنی، مقدار استحکام کششی از ۸/۹۲ تا ۷/۶۱ مگاپاسکال کاهش یافت؛ اما، روند صعودی استحکام کششی در شرایطی ایجاد شد که درصد وزنی لاستیک طبیعی در مقدار ۲۰ ثابت بوده و مقدار نانوذرات پرلیت از ۳ تا ۶/۷۲ درصد وزنی افزایش یافت و مقدار آن ۱۰/۴۱ مگاپاسکال تعیین شد. طبق این نتایج، می‌توان به اهمیت مقادیر انتخاب شده برای متغیرهای موادی در جهت بیشینه و کمینه کردن خصوصیات مکانیکی، رفتار فازها و فصل مشترک بین آنها در نانوکامپوزیت تهیه شده پی برد. با توجه به اهمیت ویژه اندازه فازها در ریزساختار ترکیب، به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Scanning electron microscopy) نحوه تأثیر درصدهای مختلف متغیرهای موادی بر روی این خواص مورد بحث و بررسی قرار گرفت. با استناد به تحقیقات صورت گرفته توسط محققان [19,20]، می‌توان نشان داد که کاهش اندازه فاز لاستیکی به واسطه نفوذ ذرات پلیمر در بین نانوذارت اتفاق می‌افتد. این موضوع دلیلی بر تشکیل پیوندهای مستحکم مولکولی بین ذرات لاستیک و نانوذرات با فاز زمینه پلیمری است [21]. از سویی دیگر با توجه به نتایج تجربی حاصل شده از آزمون کشش برای نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیتی می-توان بیان کرد که برای سه نمونه $PP_{۶۹}/N_{۳۰}/P_{۱}$، $PP_{۶۵}/N_{۳۰}/P_{۵}$ و $PP_{۶۱}/N_{۳۰}/P_{۹}$، روند افزایشی نانوذرات پرلیت از ۱ به ۵ درصد وزنی موجب شد تا استحکام کششی ۲۳/۲۳ درصد افزایش یابد. در صورتی که، افزایش بیشتر نانوذرات پرلیت از ۵ به ۹ درصد وزنی در ترکیب پایه پلیمری منجر به کاهش استحکام کششی به مقدار ۲۰/۷۴ درصد شد. به طوری که این تغییر رفتار ناشی از پخش مناسب و از هم بازشدگی بهتر نانوذرات در نمونه $PP_{۶۵}/N_{۳۰}/P_{۵}$ است؛ اما، افزایش مقدار درصد وزنی نانوذرات پرلیت به ۹ درصد وزنی در نمونه $PP_{۶۱}/N_{۳۰}/P_{۹}$ منجر به تراکم و کلوخگی نانوذرات در فاز پایه پلیمری پلی پروپیلن/ لاستیک طبیعی شده است [22-24].



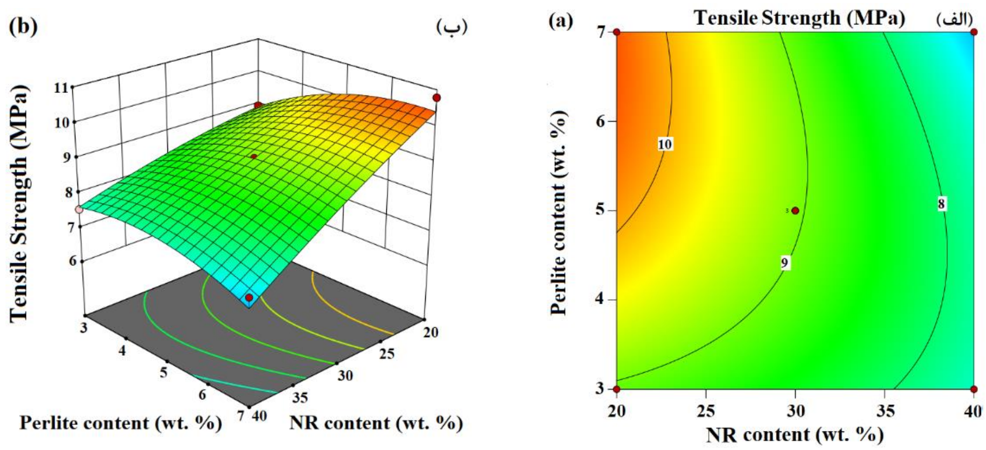
شکل ۲ نمودار تنش- کرنش استخراج شده از آزمون کشش



شکل ۳ نمودار نتایج داده‌های استحکام کششی

جدول ۴ آنالیز واریانس مقادیر استحکام کششی

متغیرها	مجموع مربعات	درجه آزادی	مربعات اصلی	آزمون فیشر	ضریب پی
رابطه	۲۱/۶۶	۵	۴/۳۳	۵۴/۹۰	۰/۰۰۰۲
N: NR	۱۶/۳۱	۱	۱۶/۳۱	۲۰۶/۷۳	۰</۰۰۰۱
P: Perlite	۰/۶۲۱۱	۱	۰/۶۲۱۱	۷/۸۷	۰/۰۳۷۷
N×P	۱/۰۵	۱	۱/۰۵	۱۳/۳۲	۰/۰۱۴۸
N^2	۰/۳۲۰۰	۱	۰/۳۲۰۰	۴/۰۶	۰/۱۰۰۲
P^2	۳/۶۳	۱	۳/۶۳	۴۶/۰۳	۰/۰۰۱۱
باقیمانده (Residual)	۰/۳۹۴۵	۵	۰/۰۷۸۹	-----	-----
عدم تناسب (Lack of Fit)	۰۱/۳۶۹۶	۳	۰/۱۲۳۲	۹/۹۱	۰/۰۹۳۱
ضریب همبستگی تعدیل یافته = ۰/۹۸۲۱			ضریب همبستگی واقعی = ۰/۹۶۴۲		
ضریب همبستگی برآورد شده = ۰/۸۴۸۷			نسبت سیگنال به نویز (Adeq precision) = ۲۲/۴۸۰۰		



شکل ۴ نمودارهای (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی اثر برهمکنش‌های متغیرهای موادی بر خاصیت استحکام کششی

تغییر طول تا شکست

شکل (۵) مقادیر و درصد خطای داده‌های تغییر طول تا شکست نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیتی با درصدهای متفاوت وزنی تولید شده را نشان می‌دهد. با بررسی مقادیر آنالیز واریانس تعیین شده برای خاصیت تغییر طول تا شکست که در جدول (۵) ذکر شده است، دریافت شد که مؤلفه P^2 در نگارش روابط (مدل) ریاضی به واسطه ضریب P بالاتر از ۰/۰۵ و تأثیر اندک بر روی مقدار پاسخ نهایی حذف شده است. به عبارت دیگر، مؤلفه‌های مستقل (P، N)، برهمکنش ($N \times P$) و مربعات (N^2، P^2) از اطمینان ۹۵ درصدی به جهت ضریب P پایینتر از ۰/۰۵ در تعیین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده تغییر طول تا شکست با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت مؤثر هستند و در تشکیل مدل ریاضی نهایی نقش اساسی دارند. بنابراین، مدل نهایی حاصل شده برای مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده تغییر طول تا شکست به ترتیب در روابط (۴) و (۵) ارائه شده است.

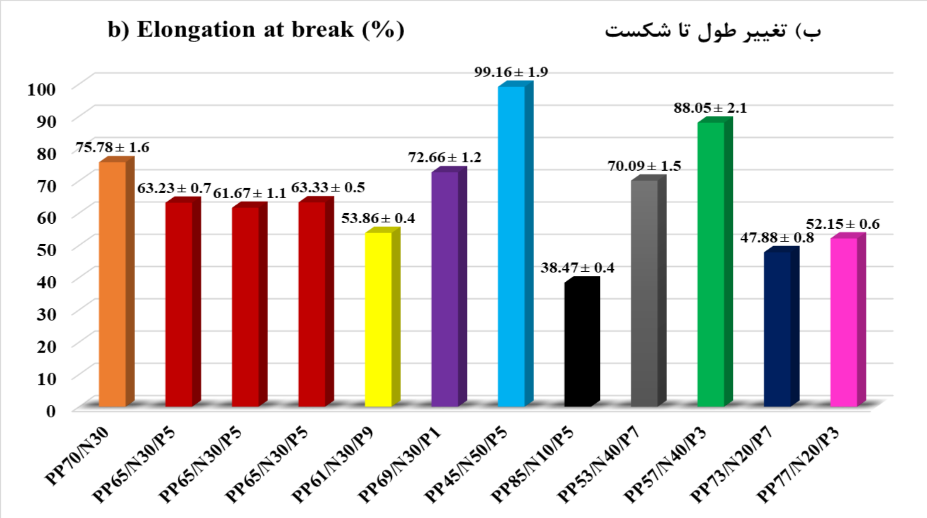
مدل تجربی:

$$\text{Elongation at break (\%)} = (19.109+1.444\times N) + (2.333\times P) - (0.171\times N\times P) + (0.015\times N^2) \quad (۴)$$

مدل پیش‌بینی شده:

$$\text{Elongation at break (\%)} = (62.82+14.96\times N) - (4.99\times P) - (3.42\times N\times P) + (1.51\times N^2) \quad (۵)$$

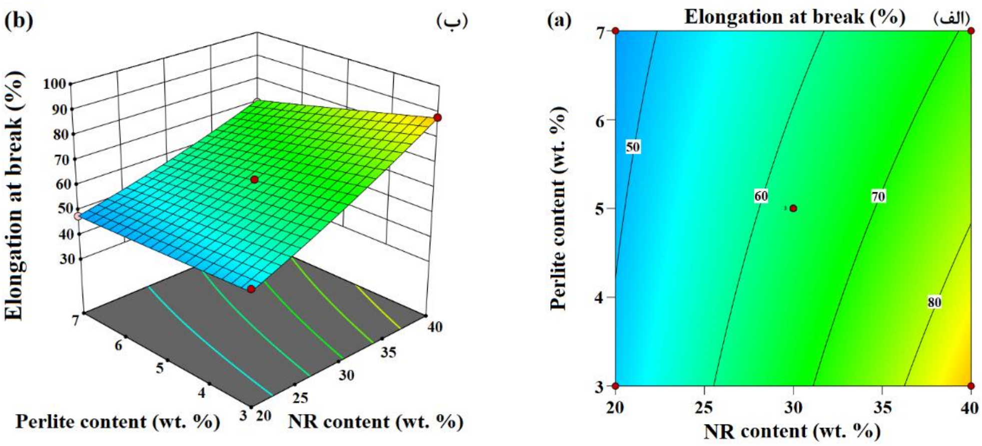
شکل (۶) بیانگر نمودارهای سطح پاسخ (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی برای خاصیت تغییر طول تا شکست است. طبق این نمودارها ملاحظه می‌شود که مقدار بیشینه حاصل شده برای خاصیت تغییر طول تا شکست در نمونه ساخته شده از ۳ درصد وزنی نانوذره پرلیت و ۴۰ درصد وزنی لاستیک طبیعی برابر ۸۷/۸۱ درصد است. همچنین، در صورتی که هر دو متغیر لاستیک طبیعی و پرلیت به کار رفته در ترکیب به طور همزمان افزایش یابند، از مقدار بیشینه خاصیت تغییر طول تا شکست به مرور کاسته می‌شود و روند کاهشی در پیش می‌گیرد. به نحوی که پایین‌ترین تغییر طول تا شکست برای نمونه‌های PP۸۵/N۱۰/P۵، PP۷۳/N۲۰/P۷، PP۷۷/N۲۰/P۳ و PP۶۱/N۳۰/P۹ به ترتیب ۳۸/۴۷، ۴۷/۸۸، ۵۲/۱۵ و ۵۳/۸۶ درصد ثبت شد. علت این موضوع را می‌توان کاهش مقدار لاستیک به کار رفته در ترکیب پایه برای سه نمونه نخست نسبت به نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ و دیگر نمونه‌ها دانست که موجب کاهش خاصیت ارتجاعی و در نتیجه کاهش مقدار تغییر طول تا شکست آنها شده است. به علاوه، کاهش ۸/۹۱ درصدی مقدار تغییر طول تا شکست نمونه PP۷۳/N۲۰/P۷ نسبت به نمونه PP۷۷/N۲۰/P۳ را می‌توان از طریق قانون وو اثبات کرد. به طوری که، کاهش اندازه ناحیه الاستومری در فاز پایه بر اثر افزایش درصد وزنی نانوذرات به ماتریس پایه و تأثیر مستقیم آن بر روی ویسکوزیته نسبت فاز پایه پلیمری (پلی پروپیلن) و فاز الاستومری (لاستیک طبیعی) نشئت گرفته است. همچنین، کاهش مقدار تغییر طول تا شکست ماده برای نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ به دلیل تجمع و کلوخگی نانوذرات در فاز زمینه پلیمری رخ داده است که سبب تشکیل نقاط تمرکز تنش در ریزساختار نمونه و کاهش مقاومت آن در لحظه تغییر طول تا شکست می‌شود [22,25,26].



شکل ۵ نمودار نتایج داده‌های تغییر طول تا شکست

جدول ۵ آنالیز واریانس مقادیر تغییر طول تا شکست

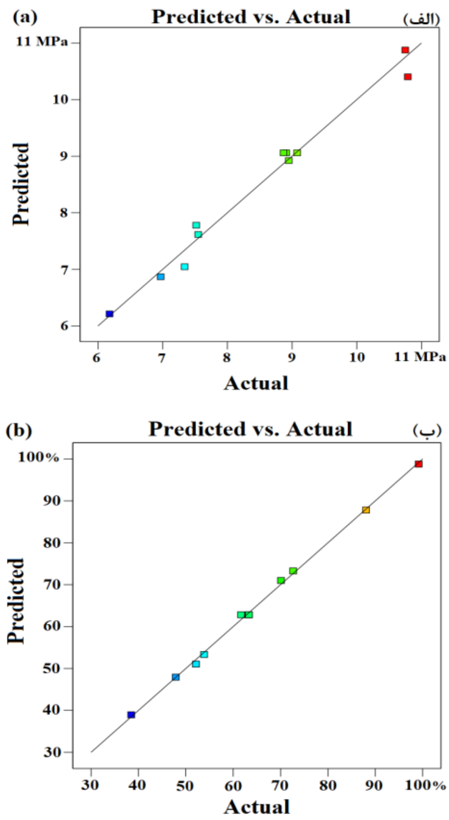
متغیرها	مجموع مربعات	درجه آزادی	مربعات اصلی	آزمون فیشر	ضریب پی
رابطه	۳۰۷۹/۱۹	۵	۶۱۵/۸۴	۶۲۹/۹۸	۰</۰۰۰۱
N: NR	۲۶۸۴/۷۲	۱	۲۶۸۴/۷۲	۲۷۴۶/۳۹	۰</۰۰۰۱
P: Perlite	۲۹۸/۳۰	۱	۲۹۸/۳۰	۳۰۵/۱۵	۰</۰۰۰۱
N×P	۴۶/۸۵	۱	۴۶/۸۵	۴۷/۹۳	۰/۰۰۱۰
N^2	۴۴/۱۰	۱	۴۴/۱۰	۴۵/۱۱	۰/۰۰۱۱
P^2	۰/۲۹۱۰	۱	۰/۲۹۱۰	۰/۲۹۷۷	۰/۶۰۸۸
باقیمانده	۴/۸۹	۵	۰/۹۷۷۵	-----	-----
عدم تناسب	۳/۱۲	۳	۱/۰۴	۱/۱۸	۰/۴۸۸۸
ضریب همبستگی تعدیل یافته = ۰/۹۹۸۴			ضریب همبستگی واقعی = ۰/۹۹۶۸		
ضریب همبستگی برآورد شده = ۰/۹۸۸۳			نسبت سیگنال به نویز = ۸۱/۹۳۵۳		



شکل ۶ نمودارهای (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی اثر برهمکنش‌های متغیرهای موادی بر خاصیت تغییر طول تا شکست

بررسی صحت مدل‌های ریاضی

نمودار اعتبارسنجی داده‌های تجربی برحسب نتایج پیش بینی شده در شکل (۷) برای دو خواص الف) استحکام کششی و ب) تغییر طول تا شکست به جهت بررسی میزان صحت نتایج به دست آمده، ارائه شده است. در این نمودار، با توجه به نزدیکی نتایج مدلهای ریاضی و داده‌های تجربی حاصل شده از آزمون کشش برای دو خاصیت استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نسبت به خط معیار ۴۵ درجه، مشاهده می‌شود که نتایج تجربی و پیش‌بینی شده از مطابقت بالایی نسبت به یکدیگر برخوردار هستند. از طرفی، بررسی داده‌های خطای مربعات اصلی که در جدول (۴) و (۵) آنالیز واریانس گزارش شده است، بیانگر صحت نتایج حاصل شده از داده‌های تجربی و مدل‌سازی ریاضی هستند. همچنین، به واسطه مقدار نسبت سیگنال به نویز بزرگتر از ۴ و کمتر بودن اختلاف دو مقدار ضریب همبستگی پیش‌بینی شده و تعدیل یافته از ۰/۲، اثبات شد که مدلهای ریاضی از قابلیت اطمینان بالایی در پیش‌بینی خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست برخوردارند و نتایج داده‌های تجربی درست و قابل اتکا هستند [27].

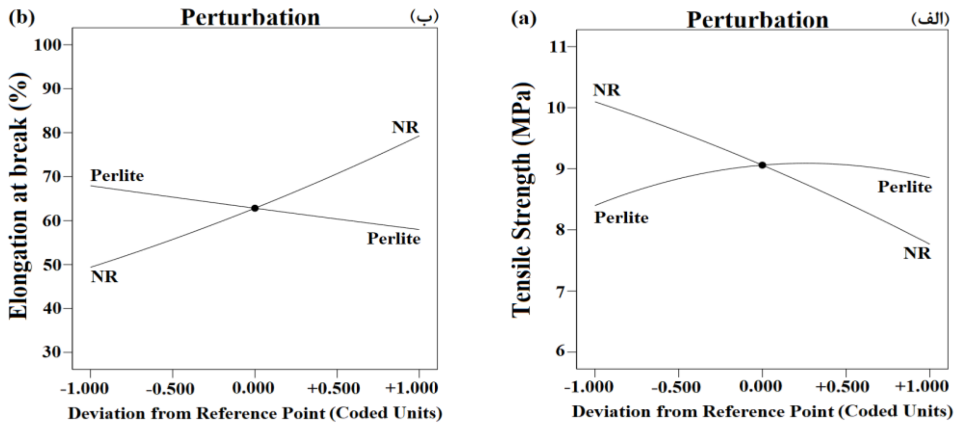


شکل ۷ نمودار مقادیر تجربی به مقادیر پیش‌بینی شده برای دو خاصیت (الف) استحکام کششی و (ب) تغییر طول تا شکست

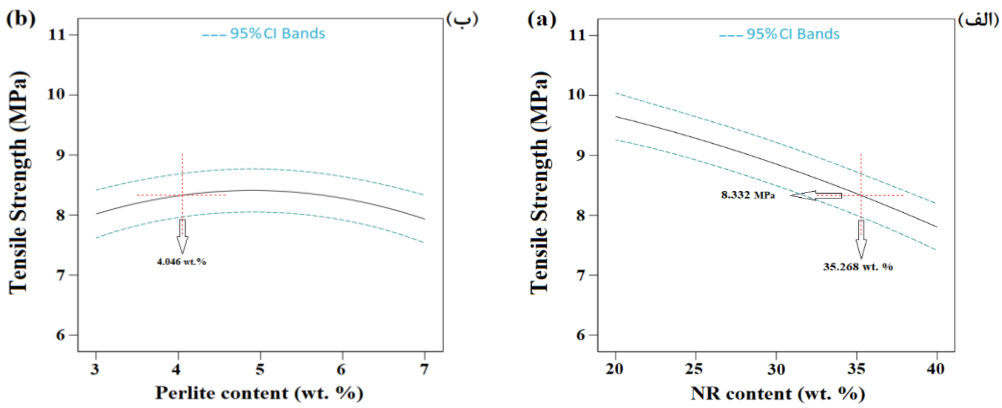
بهینه‌سازی همزمان متغیرهای ورودی

هدف از نمودارهای دو بعدی و سه بعدی ارائه شده در بخش نتایج و بحث، پیدا کردن بیشینه مقدار هر یک از خصوصیات مکانیکی استحکام کششی و تغییر طول تا شکست به صورت منفرد بوده است. اما، در این بخش، مقصود به دست آوردن مقادیر بیشینه استحکام کششی و تغییر طول تا شکست به صورت همزمان در سیستم با استفاده از بهینه‌سازی چند متغیره (Perturbation) در نرم‌افزار دیزاین اکسپرت می‌باشد. در همین راستا، شکل (۸) نمودار اثر متغیرهای موادی را بر استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیتهای ساخته شده نشان می‌دهد. این منحنیها تأثیر هر یک از متغیرهای ورودی لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت را به نحوی که سایر متغیرها در نقطه مرکزی ثابت نگه داشته می‌شوند، بررسی می‌کنند. واضح است که افزایش متغیر لاستیک طبیعی (از ۱۰ تا ۵۰ درصد وزنی) بر استحکام کششی اثر منفی دارد. این رفتار ناشی از افزایش مساحت حفره‌های تشکیل شده در اطراف قطرات فاز الاستومری و به دنبال آن کاهش سطح مقطع تسلیم نمونه‌ها می‌شود که در نهایت منجر به افزایش تنش وارده به نمونه شده و در نتیجه کاهش استحکام کششی را به دنبال دارد. اما افزایش متغیر لاستیک طبیعی بر روی مقدار تغییر طول تا شکست ماده به دلیل افزایش خاصیت ارتجاعی و کششی ماده اثر مثبت داشته است. همچنین، می‌توان مشاهده کرد که خاصیت استحکام کششی با افزایش نانوذرات پرلیت تا حد معینی افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر نانوذرات پرلیت این خصوصیت مکانیکی کاهش می‌یابد. این تغییر روند حاکی از توزیع یکنواخت و از هم باز شدگی بهتر نانوذرات در نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ و تراکم و کلوخگی نانوذرات پرلیت در فاز پایه به سبب افزایش مقدار درصد وزنی آن به ۹ در نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ است (این امر در ادامه در بررسیهای میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از تصاویر میپنگ مورد مطالعه قرار گرفته است)؛ اما، همان طور که ملاحظه می‌شود، افزایش نانوذرات پرلیت باعث کاهش تغییر طول تا شکست ماده شده است. این رفتار به دلیل کاهش ناحیه پلاستیکی به واسطه افزایش درصد وزنی نانوذرات پرلیت و تجمع آنها در اطراف فاز الاستومری اتفاق افتاده است. همان طور که در شکل‌های (۹) و (۱۰) مشخص است، تغییر مقدار درصد وزنی متغیرهای موادی (ورودی) می‌تواند بر روی خواص مکانیکی استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت تولید شده اثر مثبت یا منفی داشته باشد. از این رو، طبق

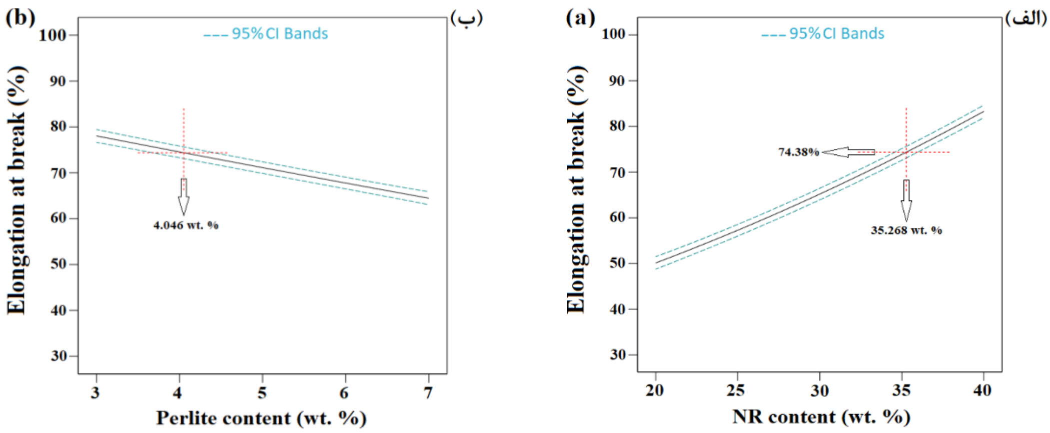
بررسی‌های صورت گرفته دریافت شد که برای بیشینه کردن همزمان این دو خواص مکانیکی، می‌بایست یک تابع هدف را به کمک مدل‌های ریاضی ایجاد شده و جداول آنالیز واریانس (۴) و (۵) تعیین کرد تا مقدار درصد وزنی بهینه هر کدام از متغیرهای موادی در جهت بیشینه‌سازی استحکام کششی و تغییر طول تا شکست مشخص شود. بنابراین، مقادیر بهینه درصدهای وزنی لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت در شکل‌های (۹) و (۱۰) به ترتیب برای خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست مشخص و در جدول (۶) گزارش شده است.



شکل ۸ نمودار اثر متغیرهای موادی بر خواص (الف) استحکام کششی و (ب) تغییر طول تا شکست



شکل ۹ مقادیر بهینه متغیرهای موادی الف) لاستیک طبیعی و ب) نانوذرات پرلیت جهت تعیین مقدار بیشینه استحکام کششی



شکل ۱۰ مقادیر بهینه متغیرهای موادی الف) لاستیک طبیعی و ب) نانوذرات پرلیت جهت تعیین مقدار بیشینه تغییر طول تا شکست

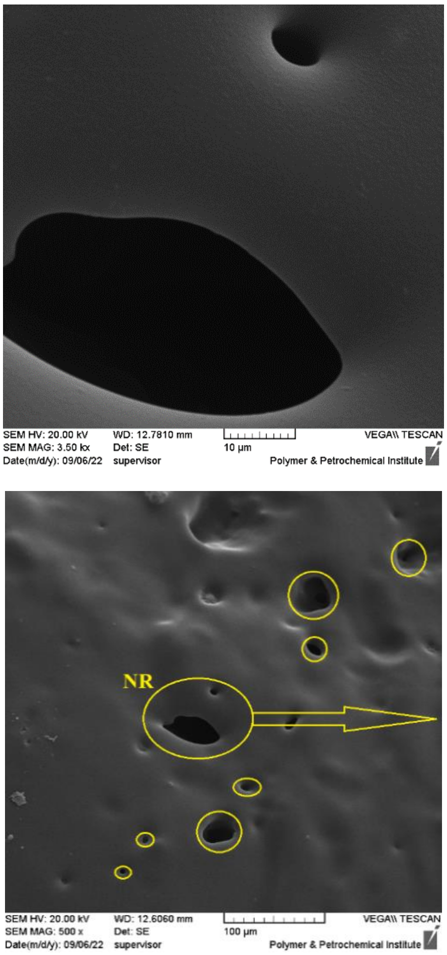
جدول ۶ مقادیر درصد وزنی بهینه متغیرهای موادی برای بیشینه کردن همزمان خواص مکانیکی

متغیرها	درصد وزنی بهینه	استحکام کششی (MPa)	تغییر طول تا شکست (%)
لاستیک طبیعی (NR)	۳۵/۲۶۸	۸/۳۳۲	۷۴/۳۸
نانوذره پرلیت (Perlite)	۴/۰۴۶		

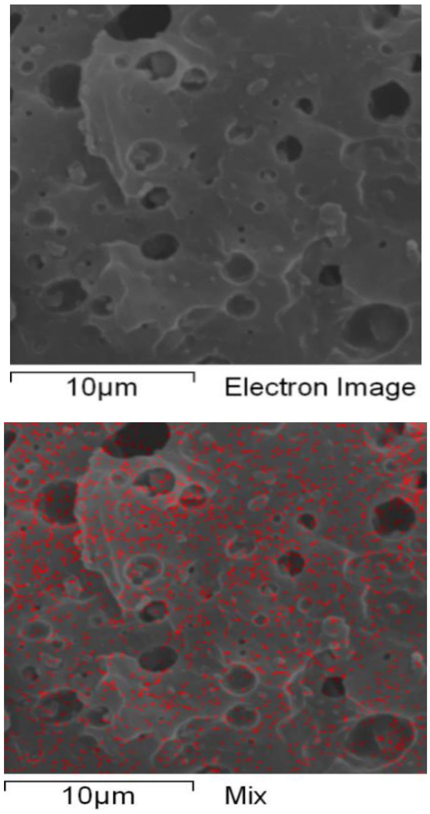
نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

سه نمونه (الف) PP۷۰/N۳۰/P۰، (ب) PP۶۵/N۳۰/P۵ و (ج) PP۶۱/N۳۰/P۹ برای عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی انتخاب شدند. این انتخاب به جهت مقایسه بهتر اثر افزودن نانوذرات به ترموپلاستیک الاستومر پایه و تأثیر افزایش مقدار آن از ۵ به ۹ درصد وزنی صورت گرفته است. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده با بزرگنمایی ۱۰ میکرو متر از سطح شکست نمونه‌های (الف) PP۷۰/N۳۰/P۰، (ب) PP۶۵/N۳۰/P۵ و (ج) PP۶۱/N۳۰/P۹ در شکل (۱۱) نشان داد، افزودن نانوذرات پرلیت به ماتریس پایه تأثیر مستقیمی بر خواص مکانیکی و ریز ساختار نانوکامپوزیت ساخته شده، دارد. همان طور که در تصاویر مشخص است، حفره‌های تیره رنگ ایجاد شده بیانگر فاز الاستومری NR می‌باشد که توسط محلول تولؤن خارج شده است. با توجه به این تصاویر دریافت شد که پس از افزودن نانوذرات به فاز ترموپلاستیکی، اندازه حفره‌های الاستومری به جهت قرار گرفتن نانوذرات در اطراف این فاز کوچک شده است. به طوری که اندازه فاز الاستومری در نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ کوچکتر از نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ و نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ کوچکتر از نمونه PP۷۰/N۳۰/P۰ است [20,24]. مشاهده تصاویر مپینگ (Mapping) دو نمونه (ب) PP۶۵/N۳۰/P۵ و (ج) PP۶۱/N۳۰/P۹ (شکل ۱۱) نشان داد، پخش مناسب نانوذرات پرلیت در فاز پایه پلیمری در نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ که حاوی ۵ درصد وزنی از نانوذرات پرلیت است، رخ داده است. از این رو، افزایش ۳۸/۸۳ درصدی استحکام کششی نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ در قیاس با نمونه PP۷۰/N۳۰/P۰ ناشی از افزودن نانوذرات پرلیت به فاز پایه و کاهش چگالی آن (نسبت حجم به سطح به

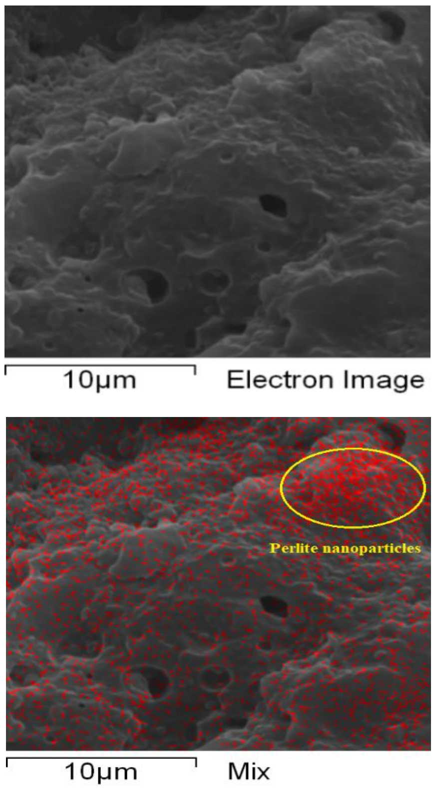
ترتیب برای دو فاز پلیمری و الاستومری) به سبب کاهش اندازه فاز الاستومری و در نتیجه افزایش میزان استحکام در برابر کشش است [28]. از طرفی، افزایش بیشتر مقدار نانوذرات پرلیت از ۵ به ۹ درصد وزنی باعث شد تا نانوذرات در فاز پلیمری کلوخه شده و از تراکم بالایی نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار باشند. به همین علت، اثر مخربی بر روی مقدار خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ نسبت به نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ گذاشته است. این رفتار به دلیل ایجاد نقاط تمرکز تنش در نواحی کلوخگی (ناحیه مشخص شده در شکل ۱۱– ج) که منجر به کاهش خواص مکانیکی نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ می‌شود، اتفاق افتاده است [29-31].



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۱ تصاویر SEM و Mapping گرفته شده از سطح شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی (الف) PP۷۰/N۳۰/P۰، (ب) PP۶۵/N۳۰/P۵ و (ج) PP۶۱/N۳۰/P۹

نتیجه‌گیری

این مقاله به مطالعه ترکیب نانوکامپوزیتی پلی پروپیلن/ لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات پرلیت، بر اساس متغیر دو فازی (لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت) تهیه شده به روش اختلاط مذاب تحت دستگاه مخلوط کن داخلی دو محوره پرداخته است. با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت و روش مرکب مرکزی، در شرایطی که از ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی لاستیک طبیعی و ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی نانوذرات پرلیت در تهیه مخلوط PP/NR/Perlite کمک گرفته شد، ماتریس طراحی نمونه‌ها برای خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست ماده تبیین شد. همچنین، مقادیر آنالیز واریانس برای بررسی صحت نتایج تجربی و ارزیابی مدل‌سازی ریاضی صورت گرفته در نرم‌افزار سنجیده شد. با توجه به نتایج حاصل شده از آزمون کشش و روش سطح پاسخ می‌توان نتیجه گرفت که:

۱. با توجه به نزدیکی بسیار مناسب نتایج تجربی با پاسخ‌های حاصل شده از مدل ریاضی برای دو خواص استحکام کششی و تغییر طول تا شکست می‌توان بیان داشت که نتایج از صحت و دقت بالایی برخوردار بوده و مقادیر R^2 برای این دو خاصیت به ترتیب ۰/۹۸۲۱ و ۰/۹۹۸۴ گزارش شد.

۲. مشاهده نمودارهای دو بعدی و سه بعدی سطح پاسخ برای دو خاصیت کششی بیانگر کاهش ۱۴/۶۸ درصدی (از ۸/۹۲ تا ۷/۶۱ مگاپاسکال) استحکام کششی و افزایش ۷۲ درصدی (از ۵۱/۰۵ تا ۸۷/۸۱ درصد) تغییر طول تا شکست در اثر افزیش مقدار لاستیک طبیعی از ۲۰ به ۴۰ درصد وزنی و ثابت بودن مقدار نانوذرات پرلیت در ۳ درصد وزنی است.

۳. نتایج حاصل از بهینه‌سازی چند متغیره اثبات کرد در شرایطی که مقادیر لاستیک طبیعی و نانوذرات پرلیت به ترتیب ۳۵/۲۶۸ و ۴/۰۴۶ درصد وزنی باشند، هر دو خواص مکانیکی به طور همزمان در مقدار بیشنه خود قرار می‌گیرند. به نحوی که مقدار استحکام کششی ۸/۳۳۲ مگاپاسکال و مقدار تغییر طول تا شکست ۷۴/۳۸ درصد تعیین شد.

۴. مقایسه تصاویر میکرو سکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های PP۷۰/N۳۰/P۰ و PP۶۵/N۳۰/P۵ نشان داد، که افزودن ۵ درصد وزنی از نانوذرات پرلیت به فاز ترموپلاستیکی پایه به واسطه تجمع آنها در اطراف فاز الاستومری سبب کاهش اندازه حفره‌های الاستومری تشکیل شده نسبت به نمونه

بدون نانوذره شـــده و در نتیجه افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت تولیدی را به همراه دارد.

۵. بررسی تصاویر مپینگ برای دو نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ و PP۶۱/N۳۰/P۹، نشان دهنده پخش مناسب نانوذرات پرلیت در فاز پایه پلیمری در نمونه PP۶۵/N۳۰/P۵ است که سبب افزایش ۳۸/۸۳ درصدی استحکام کششی نسبت به نمونه بدون نانوذره شده است. همچنین، کلوخگی نانوذرات پرلیت در نمونه PP۶۱/N۳۰/P۹ اتفاق افتاده است که تراکم نانوذرات در نواحی مختلفی از فاز پایه را نشان می‌دهد. این امر منجر به تشکیل نقاط تمرکز تنش در نمونه و در نهایت کاهش ۲۸/۹۲ درصدی تغییر طول تا شکست ماده شد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] V. Selvakumar, K. Palanikumar, K. Palanivelu, “Studies of Mechanical Characterization of Polypropylene/Na+-MMT Nanocomposites,” *Journal of Minerals & Materials characterization & Engineering*, vol. 9, no. 8, pp. 671-681, (2010).

[2] A.R. Albooyeh, A. Fereidoon, “The Effect of Mesoporous Silica and Carbon Nanotube on the Vibration Properties of Polypropylene,” *Modares Mechanical Engineering*, vol. 14, no. 1, pp. 67-73, (2014). (In Persian)

[3] S. Daneshpayeh, F. Ashenai Ghasemi, I. Ghasemi, “Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Polypropylene-Linear Low Density Polyethylene-Titanium Dioxide Nano Particles by Response Surface Methodology,” *journal of Tabriz mechanical engineering*, vol. 77, pp. 903-101, (2017). (In Persian)

[4] A.R. Albooyeh, A. Fereidoon, “Effect of Mesoporous Silica and Hydroxyapatite Nanoparticles on the Tensile and Dynamic Mechanical Thermal Properties of Polypropylene and Polypropylene Foam,” *Iranian Journal of Polymer Science Technoogyl*, vol. 27, no. 5, pp. 423-439, (2014). (In Persian)

[5] R. Sahraeian, S. A. Hashemi, M. Esfandeh, I. Ghasemi, “Preparation of Nanocomposites Based on LDPE/Perlite: Mechanical and Morphological Studies,” *Polymers and Polymer Composites*, vol. 20, no. 7, pp. 639–646, (2012).

[6] K. Bicy, D. Rouxel, M. Poncot, I. Royaud, P. Bourson, D. Chapron, N. Kalarikkal, S. Thomas, “Interfacial Tuning and Designer Morphologies of Microporous Membranes Based on Polypropylene/Natural Rubber Nanocomposites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 41, 51208, (2021).

[7] N. Lopattananon, S. Tanglakwaraskul, A. Kaesaman, M. Seadan, T. Sakai, “Effect of Nanoclay Addition on Morphology and Elastomeric Properties of Dynamically Vulcanized Natural Rubber/ Polypropylene Nanocomposites,” *International Polymer Processing*, vol. 29, no. 3, (2014).

[8] N. Chandran, C. Sarathchandran, S. Jose, S. Thankappan, S. Thomas, “Organic Modifier Induced Interfacial Transformation, Morphology and Physico-Mechanical Properties of PP/NR Based Blend Nanocomposites,” *Composites Part B*, vol. 194, no. 108045 (2020).

[9] A. Forughfard, A. A. Pourkamali, E. Ghasemi, “Comparison of Mechanical Properties of PP/ NANOCLAY and LLDPE/ NANOCLAY Nanocomposites,” *Polymer Composites*, vol. 39, no. s1, E1-E646, (2013).

[10] A. Elloumi, S. Pimbert, C. Bradai, “Phase Structure and Mechanical Properties of PP/EPR/$CaCO_3$ Nanocomposites: Effect of Particle's Size and Treatment,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 55, no. 12, pp. 2859-2868, (2015).

[11] M. Saheb, P. Tambe, M. Malathi, "Influence of Hybrid Fillers on Morphological, Mechanical and Thermal Properties of ABS/PP Blend," *International journal of chemical science*, vol. 15, no. 1, pp. 111, (2017).

[12] A.R. Albooyeh, P. Soleymani, H. Taghipoor, "Evaluation of the Mechanical Properties of Hydroxyapatite-silica aerogel/ epoxy Nanocomposites: Optimizing by Response Surface Approach," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 136, no. 105513, (2022).

[13] A. Bakhtiari, F. Ashenai Ghasemi, G. Naderi, M. R. Nakhaei, "An Approach to the Optimization of Mechanical Properties of Polypropylene/Nitrile Butadiene Rubber/Halloysite Nanotube/Polypropylene-g-maleic Anhydride Nanocomposites Using Response Surface Methodology," *journal of Polymer Composites*, vol. 41, no. 6, pp. 2330-2343, (2020).

[14] F. Ashenai Ghasemi, S. Daneshpayeh, I. Ghasemi, M. Ayaz, "An Investigation on the Young's Modulus and Impact Strength of Nanocomposites Based on Polypropylene/linear low-density Polyethylene/titan Dioxide (PP/LLDPE/TiO_2) Using Response Surface Methodology," *Polymer Bulletin*, vol. 73, no. 6, pp. 1741-1760, (2016).

[15] M. N. Niyaraki, J. Mirzaei, H. Taghipoor, "Evaluation of the Effect of Nanomaterials and Fibers on the Mechanical Behavior of Polymer-Based Nanocomposites Using Box–Behnken Response Surface Fethodology," *Polymer Bulletin*, pp.1-23, (2022).

[16] N. Chandran, S. Chandran, H. J. Maria, S. Thomas, "Compatibilizing Action and Localization of Clay in A Polypropylene/Natural Rubber (PP/NR) Blend," *RSC advances*, vol. 5, no. 105, pp. 86265-86273, (2015).

[17] T. Sharika, J. Abraham, S. C. George, N. Kalarikkal, S. Thomas, "Excellent Electromagnetic Shield Derived from MWCNT Reinforced NR/PP Blend Nanocomposites with Tailored Microstructural Properties," *Composites Part B: Engineering*, vol. 173, pp. 106798, (2019).

[18] A.R. Albooyeh, S. Tarahomi, A. Fereidoon, Z. Taherian, "The Effect of Processing Conditions on the Mechanical Properties of Polypropylene/Mesoporous Silica-Hydroxyapatite Hybrid Nanocomposites," *Mechanics of Advanced Composite Structures*, vol. 3, no. 2, pp. 73-82, (2016).

[19] S. Daneshpayeh, F. A. Ghasemi, I. Ghasemi, M. Ayaz, "Predicting of Mechanical Properties of PP/LLDPE/TiO_2 Nanocomposites by Response Surface Methodology," *Composites Part B: Engineering*, vol. 84, pp. 109-120, (2016).

[20] H. Soleymani, M. R. Nakhaei, G. Naderi, "Experimental and Mathematical Investigation of Mechanical and Microstructural Properties of PA6/NBR Nanocomposite Reinforced with Silicon Carbide Nanoparticles," *Journal of Science and Technology of Composites*, vol. 8, no. 4, pp. 1789-1796. (2022). (In Persian)

[21] M. R. Nakhaei, A. Ghorbankhan, "Experimental Investigation on Mechanical Properties of PA6/NBR/Graphene Nanocomposite by Response Surface Methodology," *Karafan Quarterly Scientific Journal*, vol. 18, no. 3, pp. 327-341, (2021). (In Persian)

[22] M. Haghnegahdar, G. Naderi, M. Ghoreishy, "Fracture Toughness and Deformation Mechanism of Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Monomer/Graphene Nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 141, pp. 83-98, (2017).

[23] M. Nakhaei, G. Naderi, A. Mostafapour, "Effect of Processing Parameters on Morphology and Tensile Properties of PP/EPDM/Organoclay Nanocomposites Fabricated by Friction Stir Processing," *Iranian Polymer Journal*, vol. 25, no. 2, pp. 179-191, (2016).

[24] A. Ghorbankhan, M. R. Nakhaei, P. Safarpour, "Modeling and Optimization of Mechanical Properties of PA6/NBR Nanocomposite Reinforced with Perlite Nanoparticle," *Journal of Science and Technology of Composites*, vol. 8, no. 1, pp. 1421-1430, (2021). (In Persian)

[25] A. Fereidoon, S. Memarian, A.R. Albooyeh, S. Tarahomi, "Influence of Mesoporous Silica and Hydroxyapatite Nanoparticles on the Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene," *Materials & Design*, vol. 57, pp. 201-210, (2014).

[26] P. Mahallati, A. Arefazar, G. Naderi, "Thermal and Morphological Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR," *Iranian Journal of Chemical Engineering*, vol. 8, no. 1, pp. 56-65, (2011).

[27] H. Yaghoobi, A. Fereidoon, "An Experimental Investigation and Optimization on the Impact Strength of Kenaf Fiber Biocomposite: Application of Response Surface Methodology," *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 8, pp. 3283-3309, (2018).

[28] G. Naderi, P. G. Lafleur, C. Dubois, "Microstructure-Properties Correlation in Dynamically Vulcanized Nanocomposite Thermoplastic Elastomers Based on PP/EPDM," *Polymer Engineering and Science*, vol. 47, no. 3, pp. 207-217, (2007).

[29] M. Nakhaei, N. B. Arab, G. Naderi, H. Gollo, "Experimental Study on Optimization of CO_2 Laser Welding Parameters for Polypropylene-Clay Nanocomposite Welds," *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 27, no. 3, pp. 843-848, (2013).

[30] A. Mostafapour, G. Naderi, M. R. Nakhaei, "Effect of Process Parameters on Fracture Toughness of PP/EPDM/Nanoclay Nanocomposite Fabricated by Novel Method of Heat Assisted Friction Stir Processing," *Polymer Composites.* vol. 39, no. 7, pp. 2336-2346, (2018).

[31] A.R. Albooyeh, "The Effect of Addition of Multiwall Carbon Nanotubes on the Vibration Properties of Short Glass Fiber Reinforced Polypropylene and Polypropylene Foam Composites," *Polymer Testing*, nol. 74, pp. 86-98, (2019).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 2, 2023. (19-34)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Effect of Thickness on Structural, Optical and Electrical Properties of Co-Doped ZnO Thin Films (ZnO: Cu, Al)

Research Article

Laya Dejam[1], Amir Hoshang Ramezani[2]

DOI: *10.22067/jmme.2023.80700.1099*

1-Introduction

Thin film and ZnO nanostructures on the basis of transparent conductive oxide materials are TCOs, which have been investigated in a wide range of optoelectrical devices, acoustic wave surfaces, sensors, photoelectrodes, flexible displays, optical waveguides, and transparent electrodes for solar cells. ZnO is a very suitable and widely used material for semiconductor equipment, as well. Zinc oxide has a wide direct bandgap in the near-UV region and a large exciton energy that exciton emission processes exist at room temperature and above. Zinc oxide crystals have a wurtzite structure. Although the characteristics of zinc oxide as an electronic semiconductor have been studied a lot, but due to the lack of control of its electrical conductivity, its applications in electronic equipment are still not possible.

Therefore, aluminum acts as a suitable donor in zinc oxide and copper acts as an acceptor. In this way, the changes in the properties of zinc oxide due to the presence of both elements at the same time are investigated in this research. Also, the effects of different physical properties of transparent metal oxide ZnO doped with two elements of aluminum and copper (CAZO) with two different thicknesses, such as electrical, optical and structural properties, which are very important and practical, will be explored.

2-Experimental

For the growth of CAZO thin films, a target with a diameter of 3 inches suitable for the sputtering system was made. The optimal test conditions for the growth of CAZO thin films are specified in Table 1.

In this experiment, the effect of thickness on the properties of CAZO thin films has been investigated. A DC magnetic sputtering device has been used to grow the layers. The schematic diagram of the DC magnetic sputtering device is also shown in Figure 1.

3-Result and Discussion

In order to know the effect of the presence of different elements in the layer and the amount of each element of CAZO layers in both thicknesses, RBS analysis was performed. Figure 2 shows the RBS spectrum of CAZO samples with different thicknesses in the range of 200-2000 keV with the simulated curve using SIMNRA software.

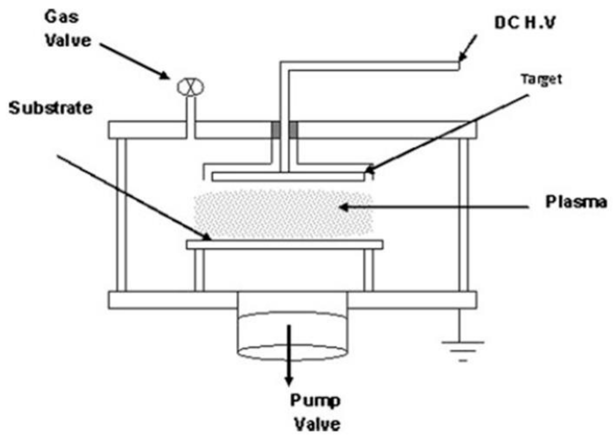


Figure 1: Schematic design of DC spraying device

Table 1: Optimum test conditions of active DC sputtering for CAZO layer deposition

Substrate temperature k	Sputtering time (s)	Base pressure torr	work pressure torr	Sputtering gas	Sputtering power (W)	Thickness Nm5 ±
300	45	5- 10×2	2- 10×6	Ar	400	50
300	60	5- 10×2	2- 10×6	Ar	400	150

*Manuscript received: January 18, 2023, Revised, February 11, 2023, Accepted, April 11, 2023.

۱ Corresponding Author: Assistance Professor, Department Of Physics, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran-Iran. **Email**: Layadejam@gmail.com

۲ Assistance Professor, Department Of Physics, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran-Iran.

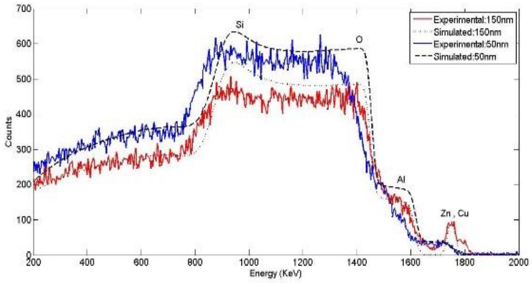


Figure 2 RBS spectrum in the range of 200 to 2000 kV for CAZO layers

Optical constants play a very important role in optoelectronic changes. The transmission and reflection spectra of CAZO thin films in two different thicknesses were measured in the wavelength range of 200-1500 nm. The absorption edge of the layers shifts to longer wavelengths with increasing thickness, and the optical bandgap energy values were also calculated and decreased with increasing thickness, and their values are listed in Table 2.

Table 2 Bandgap energy and Urbach energy of CAZO thin films

Thickness(nm)	E_g (eV) Direct	E_g (eV) Indirect	E_u (eV)	Particle Size(nm)
150	3.7	2.08	3.23	25
50	4.2	3.8	0.49	10

Figure 3 shows the changes of resistance with temperature in the range between 15- and 500 Kelvin for CAZO thin films. The resistance value has decreased with increasing temperature, which indicates the semiconducting behavior of the samples.

Figure 4 shows the Arrhenius diagram, i.e., the changes of Lnσ in terms of 1/T for CAZO samples with thicknesses of 50 and 150 nm. The conduction activation energy in this temperature range can be determined by drawing a tangent line on the exponential data in the high temperature region (above 300 K).

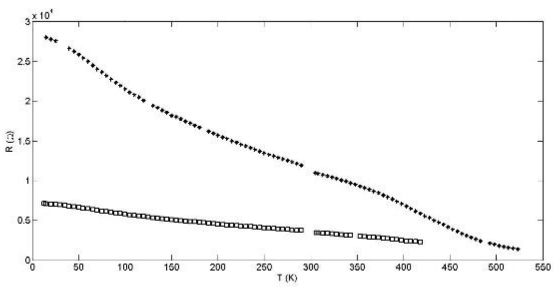


Figure 3 Resistance changes with temperature in CAZO thin films with different thicknesse

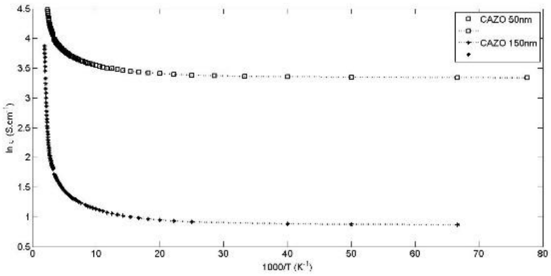


Figure 4 Diagram of Lnσ changes in terms of T/1000 for CAZO samples

The activation energy in conduction, which is caused by thermal energy in the conduction band, depends on the concentration of donor carriers and impurity energy levels. An increase in the concentration of donor carriers raises the Fermi level in the energy gap, and as a result, the activation energy decreases.

The activation energy value for the 50 nm sample is 0.086 mV and for the 150 nm sample, 0.163 mV is obtained.

4-conclusion

Co-doping of ZnO with copper and aluminum was prepared by sputtering with different thicknesses and their structural, surface, electrical and optical properties changes were studied. XRD analysis showed the amorphous nature of CAZO layers and the size of nanoparticles increased with increasing thickness. Also, the bandgap energy of CAZO layers decreased from 50 nm to 150 nm and the Urbach energy increased from 0.49 to 3.23 eV. The temperature dependence in CAZO samples, which are thinner, is much lower with resistance, but in the sample with a thickness of 150 nm, the temperature dependence and its changes are much greater, and the type of carriers has changed from n-type to p-type with increasing thickness.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

تأثیر ضخامت بر ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک اکسیدروی آلایش یافته دوگانه (ZnO: Cu, Al)*

«مقاله پژوهشی»

لعیا دژم[۱] امیرهوشنگ رمضانی[۲]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80700.1099

چکیده لایه‌های نازک اکسیدروی (ZnO) آلایش یافته با آلومنیوم و مس (CAZO) توسط کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم (DC) تهیه شد. ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک آلایش یافته دوگانه با استفاده از روش‌های مشخصه یابی پراش اشعه ایکس (XRD)، میکرو سکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف سنج نوری (Spectrophotometer) و پراکندگی بازگشتی رادرفورد (RMS) مورد بررسی قرار گرفتند. لایه‌های نازک با ضخامت‌های مختلف ساختاری آمورف داشتند. نمودار توزیع ذرات نشان داد که با افزایش ضخامت، اندازه نانوذرات از ۱۰ نانومتر به ۲۵ نانومتر رسیده و بازه تغییرات اندازه ذرات نیز افزایش یافته است. انرژی باندگپ با افزایش ضخامت کاهش یافته اما انرژی اوربچ افزایش یافته است. لایه CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر انرژی فعال سازی کمتر و غلظت حامل‌های دهنده بیشتری داشتند اما با افزایش ضخامت، غلظت این نوع حامل‌ها (نوع n) کاهش می‌یابد، زیرا رسانش در لایه‌ها کمتر شده و مقاومت در لایه‌های CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی اکسیدروی آلایش یافته دوگانه، انرژی باندگپ، انرژی اوربچ، مقاومت الکتریکی، انرژی فعال‌سازی.

Effect of Thickness on Structural, Optical and Electrical Properties of Co-Doped ZnO Thin Films (ZnO: Cu, Al)

Laya Dejam Amir Hoshang Ramezani

Abstract *Co-doped ZnO thin films (CAZO) were prepared by DC magnetron sputtering. The structural, electrical and optical properties of thin films were investigated using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), optical spectrophotometer and Raderford Back Scattering (RBS) techniques. The CAZO thin films with different thicknesses had an amorphous structure. The particle distribution diagram showed that with the increase in thickness, the size of nanoparticles reached from 10 nm to 25 nm and the range of particle size changes also increased. The bandgap energy decreased with the increase in thickness, but the Urbach energy increased. The CAZO thin film with a thickness of 50 nm had lower activation energy and a higher concentration of donor carriers, but with increasing thickness, the concentration of this type of carriers (n-type) decreases, because the conduction in the layers decreases and the resistance in CAZO thin films with a thickness of 150 nm has increased.*

Key Words Co- doped zinc oxide, Bandgap energy, Urbach energy, Electrical resistance, Activation energy

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۰/۲۸ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱/۲۲می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران.

(۲) استادیار، گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران.

Email: Layadejam@gmail.com

مقدمه

لایه نازک و نانوساختارهای اکسیدروی پایه مواد اکسیدهای شفاف رسانا TCOs هستند که در یک بازه وسیعی از تجهیزات اپتوالکتریکی، سطوح موج آکوستیکی، سنسورها، فتوالکترودها، نمایشگرهای قابل انعطاف، موجبرهای اپتیکی و الکترودهای شفاف برای سلولهای خورشیدی مورد بررسی قرار گرفته است. اکسیدروی ماده‌ای بسیار مناسب و پرکاربرد برای تجهیزات نیمه رسانا است [1]. اکسیدروی باندگپ پهن مستقیم در ناحیه نزدیک ماورای بنفش دارد [2] و یک انرژی اکسیتونی بزرگ که فرایندهای نشر اکسیتونی در دمای اتاق و بالاتر وجود دارند [3]. کریستال های اکسیدروی ساختار Wurtzite دارند. با وجود آنکه خصوصیات اکسیدروی به عنوان نیمه رسانای الکترونیکی بسیار مطالعه شده است اما به دلیل نبود کنترل رسانایی الکتریکی آن همچنان کاربردهای آن در تجهیزات الکترونیکی به خوبی میسر نیست [4]. تاکنون عناصر زیادی از قبیل Al, Mg, Ga, Co, Cu دوپ کرده یا آلیاژشده در لایه‌های اکسیدروی برای بهبود بخشیدن به خصوصیت فیزیکی از قبیل کنترل یا مهندسی باند گپ انجام گرفته است [5]. آلاییده کردن اکسیدروی و هر ماده خالصی با مواد و عناصر دیگر باعث تغییر خصوصیات فیزیکی پایه ماده از قبیل خصوصیات الکتریکی و اپتیکی و مغناطیسی است که بسیار مهم برای کاربردهای آنها می‌باشد.

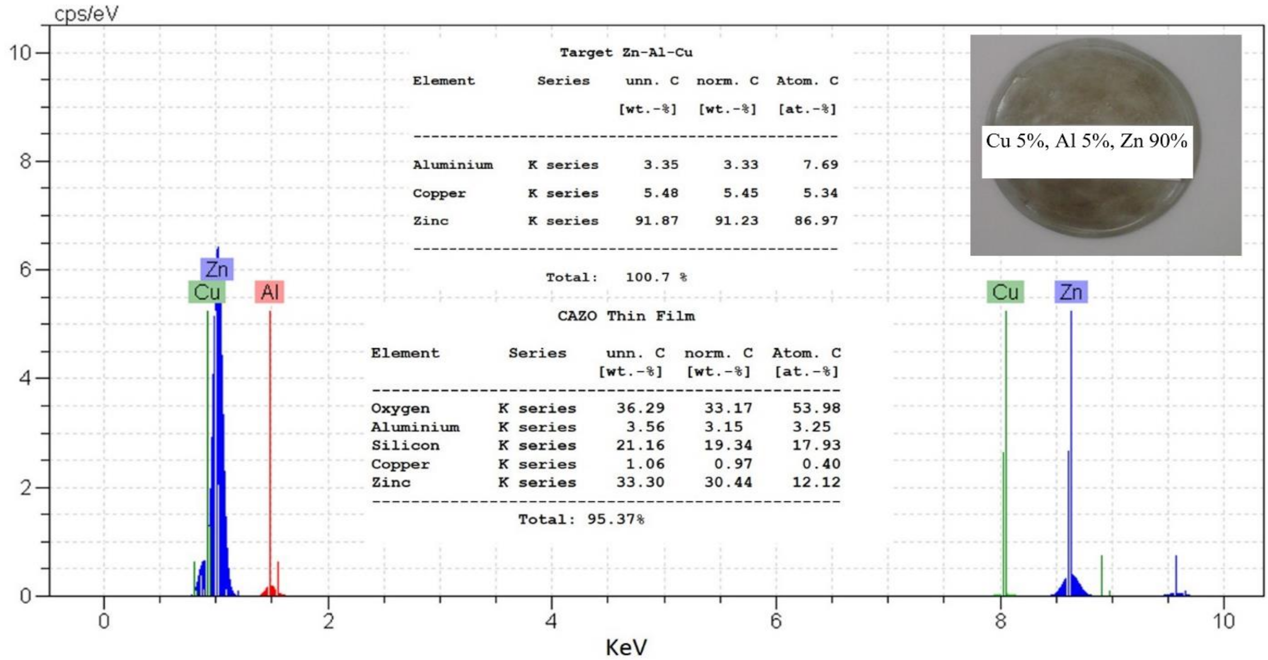
کریستال‌های اکسیدروی تقریبا نوع n(n-type) هستند یعنی ترازهای دهنده (Donor) در ساختار اکسیدروی شکل می‌گیرد. بدین ترتیب که نقص‌های نقطه‌ای و ناخالصی‌ها در رسانندگی نوع n اکسیدروی مؤثر هستند [6]. وقتی اتم‌هایAl در ساختار اکسیدروی به جای Zn قرار می‌گیرند به عنوان دهنده کم عمق shallow - donor عمل کرده و باند گپ پهنتری نسبت به اکسیدروی نشان می‌دهد که دارای شفافیت بیشتر و مقاومت ویژه کمتری است. از طرفی دیگر، مس به عنوان یک پذیرنده عمیق Deep Acceptor در اکسیدروی است. اتمهای مس می‌توانند برای کاهش غلظت حاملها در اکسیدروی نوع n استفاده شوند. چالش اکسیدروی با ترازهای پذیرنده (Acceptor) هنوز باقی است زیرا فاکتورهای کلیدی که منجر به تکرار و ثبات اکسیدروی آلایش یافته نوع p باشد، هنوز کمتر شناخته شده هستند [7]. یک روش مؤثر برای به دست آوردن رسانندگی اکسیدروی نوع p آلایش چندتایی پیشنهاد شده است. آلایش چندتایی بدین معنی است که همراه با پذیرنده‌ها که برای ایجاد حفره در ساختار هستند، دهنده‌ها نیز در طول رشد در ساختار ایجاد کنیم. در نگاه اول آلایش چندتایی صرفا به معنی پر کردن ترازهای خالی ایجاد شده است. اما در حقیقت پرکردن ترازهای خالی در طول رشد بسیار مطلوب هستند زیرا باعث تغییر سطح فرمی از پایین نوار والانس (VBM) به سمت وسط گپ می‌شوند. این نتیجه باعث کاهش انرژی شکل‌گیری پذیرنده‌ها (افزایش پایداری پذیرنده‌ها) می شود. همچنین کمک به افزایش انرژی شکل‌گیری نقصهای نوع گیرنده (مانند جاهای خالی اکسیژن) می شود. به طور کلی برای تهیه نیمه رسانای باند گپ پهن نوع p با مقاومت کم، روش آلایش چندگانه با استفاده از آلایش فعال پذیرنده‌ها و دهنده‌ها شبیه‌سازی می‌شود تا در نهایت مقاومت کم و چگالی حامل ها و تحرک بالا در نیمه رساناهای نوع p آلایش یافته مشاهده شود. به طور تجربی Joseph و همکارانش [8] اکسیدروی نوع p از طریق آلایش N,Ga به طور همزمان را گزارش داده‌اند. Yan و همکارانش [9] آلایش چندگانه برای غلظت‌های بالای N,Ga در اکسیدروی را بسیار مؤثر دانسته‌اند. زیرا یک نوار ناخالصی(ناشی از مجموع N,Ga) در بالای نوار والانس را شکل می‌دهند. بنابراین آلومنیوم به عنوان یک دهنده مناسب در اکسیدروی رفتار می‌کند و مس به عنوان یک پذیرنده است. بدین ترتیب تغییرات خصوصیات اکسیدروی در اثر وجود هر دو عنصر به طور همزمان در این تحقیق مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین تأثیرات ویژگی‌های مختلف فیزیکی اکسید فلزی شفاف ZnO آلایش یافته با دو عنصر آلومنیوم و مس با دو ضخامت مختلف مانند خصوصیات الکتریکی، اپتیکی و ساختاری که بسیار مهم و کاربردی می باشند، مورد کنکاش قرار خواهد گرفت.

فعالیت‌های تجربی

برای رشد لایه‌های CAZO یک هدف با قطر ۳ اینچ مناسب دستگاه کندوپاش ساخته شد. ابتدا گرانول هر کدام از عناصر Zn، Al و Cu با خلوص ۹۹،۹۹٪ تهیه شد و سپس به میزان

مناسب با درصد وزنی محاسبه شده از هر عنصر، برای تهیه هدف برداشته شد. مقادیری که برای نسبت این سه فلز برداشته شد، نسبت ۹۰ عنصر روی به ۵ و ۵ درصد وزنی از آلومینیوم و مس بود. چون در ساخت این نوع هدف دستگاه کندوپاش، قصد رشد پایه عنصر روی برای تهیه لایه‌های نازک بود. به عبارتی دیگر، ماتریس نانوکامپوزیت روی بود و عناصر مس و آلومنیوم به عنوان تقویت‌کننده بودنند. بنابراین ابتدا فلز روی در کوره در دمای ۶۰۰ درجه سیلسیوس ذوب شد و سپس عناصر مس و آلومنیوم به آن اضافه شد. سپس در قالب ریخته و سرد شدند و با ماشین کاری سطح هدف کاملا صاف شد. بدین ترتیب هدف با ترکیبات Al-Cu-Zn ساخته شد و برای اطمینان از ساختار هدف تهیه شده که بدون ناخالصی باشد و درصد مناسب از سه فلز آلومینیوم، مس و روی آنالیز EDX از آن گرفته شد که در شکل (۱) نشان داده شده است. همچنین برای میزان دقیق درصد عناصر بعد از رشد در لایه نیز آنالیز EDX انجام شد. شرایط بهینه آزمایش رشد لایه‌های CAZO در جدول (۱) مشخص شده است.

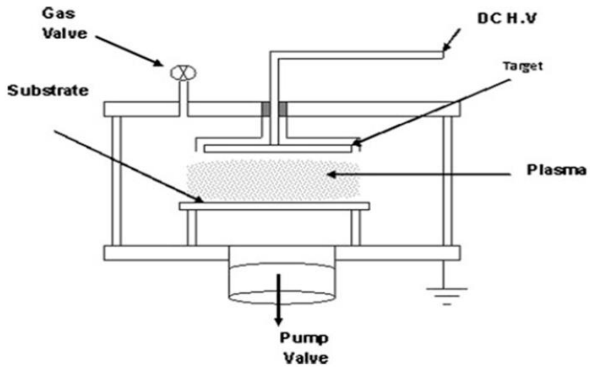
در این آزمایش به برر سی تأثیر ضخامت بر خ صو صیات لایه‌های نازک CAZO پرداخته شده ا ست. از د ستگاه کندوپاش مغناطیسی DC برای ر شد لایه‌ها ا ستفاده شده ا ست. د ستگاه کندوپاش دارای دو الکترود ا ست که یکی به زمین و صل شده ا ست (آند) و دیگری هدف کندوپاش قرار داده شده ا ست. از دوپمپ روتاری و توربو برای خلأ سیستم استفاده شده است و به طور کامل شرایط آزمایش در جدول (۱) قرار داده شده است. طرح شماتیک د ستگاه کندوپاش مغناطیسی DC نیز در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۱ طیف EDX هدف و لایه CAZO

جدول ۱ شرایط بهینه آزمایش کندوپاش DC فعال برای انباشت لایه CAZO

زیر لایه	ضخامت لایه ±5nm	توان کندوپاش (W)	گاز کندوپاش	فشار کاری torr	فشار پایه torr	زمان کندوپاش (s)	دمای زیر لایه k
شیشه	۵۰	۴۰۰	آرگون	$۶x۱۰^{-۲}$	$۲x۱۰^{-۵}$	۴۵	۳۰۰
شیشه	۱۵۰	۴۰۰	آرگون	$۶x۱۰^{-۲}$	$۲x۱۰^{-۵}$	۶۰	۳۰۰



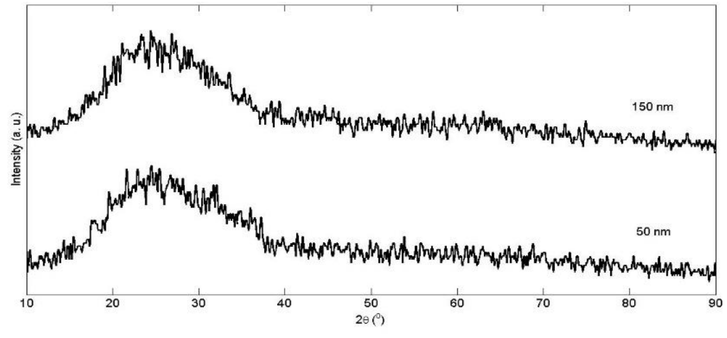
شکل ۲ طرح شماتیک دستگاه کندوپاش DC

به منظور به دست آوردن اندازه متوسط ریز بلورها، جهت ترجیهی و تغییرات آنها تحت اثر ضخامت و مقایسه نتایج هر یک از داده‌ها با یکدیگر، اندازه‌گیری‌های پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج STOE-XRD با تابش CuKa (λ=۰,۱۵۴۰۶ nm) انجام شد. برای تعیین ترکیب و عناصر موجود در لایه و میزان آنها از آنالیز RBS (Raderford Back Scattering) استفاده شد که از پرتو یونی +He با انرژی MeV ۲ استفاده شد و سپس به وسیله نرم‌افزار SIMNRA مورد بررسی قرار گرفت. سپس با استفاده از داده‌های آنالیزهای AFM میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, Veeco, Santa Barbara, CA)اندازه متوسط و توزیع دانه‌ها در هر یک از نمونه‌ها و تغییرات آنها در ضخامت های گوناگون بررسی گردید. از آنالیز طیف‌سنجی (CARY-500 UV–VIS-NIR)، در بازه ۲۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر برای به دست آوردن پارامترهای اپتیکی لایه‌های نانوکامپوزیت CAZO مانند ضریب جذب، باند گپ اپتیکی و... محاسبه گردید و تغییرات این پارامترها بر حسب تغییرات ضخامت مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی خصوصیات الکتریکی لایه‌های CAZO آنالیز پروب چهار نقطه‌ای در بازه دمایی ۱۵ تا ۵۰۰ کلوین انجام شده است.

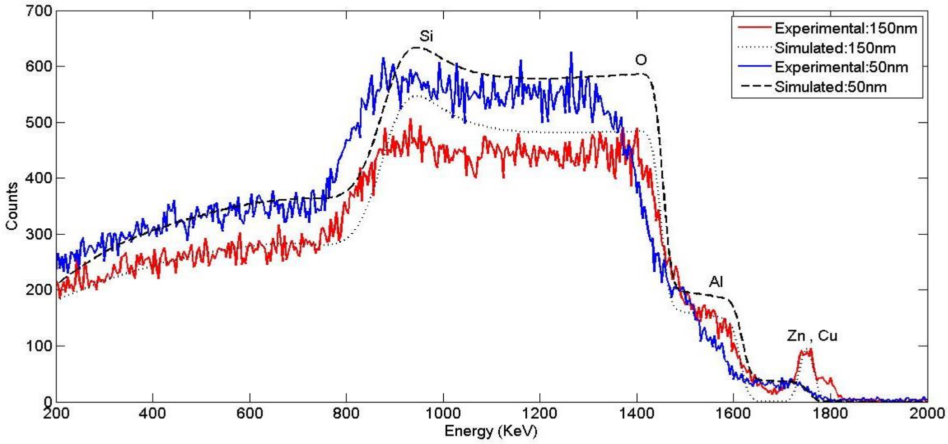
نتایج و بحث

به منظور مشاهده طرح پراش نمونه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف آنالیز XRD استفاده شده است. سپس به کمک نرم‌افزار Xpert مکان دقیق پیک‌ها و شناسایی فاز انجام شده است و در شکل (۳) رسم شده است. طیف پراش لایه‌های CAZO در دو ضخامت متفاوت هیچ پیک مشخصی مشاهده نشده است. بنابراین آنالیز XRD طبیعت آمرف لایه‌ای CAZO را نشان می‌دهد. دلیل آن می‌تواند وابسته به شرایط آزمایش باشد. همان طور که می‌دانیم زمان و دما پارامترهای مؤثر در ایجاد ساختار بلوری لایه‌های نازک هستند. با توجه به زمان کم کندوپاش و دمای پایین زیرلایه در زمان رشد شرایط مناسب برای ساختار بلوری فراهم نبوده است. از طرفی دیگر مطالعات در زمینه آلایش‌های چندتایی نشان می‌دهند که ساختارها بسیار مشکل است حتی با بازپخت هم یک ساختار بلوری مناسب داشته باشند [10]. یعنی وجود همزمان دو ناخالصی در اکسیدروی عاملی بازدارنده در ایجاد ساختار بلوری خواهند بود. به عبارتی دیگر اتم‌های مس و آلومنیوم از ایجاد نظم بلند برد در ساختار جلوگیری می‌کنند.

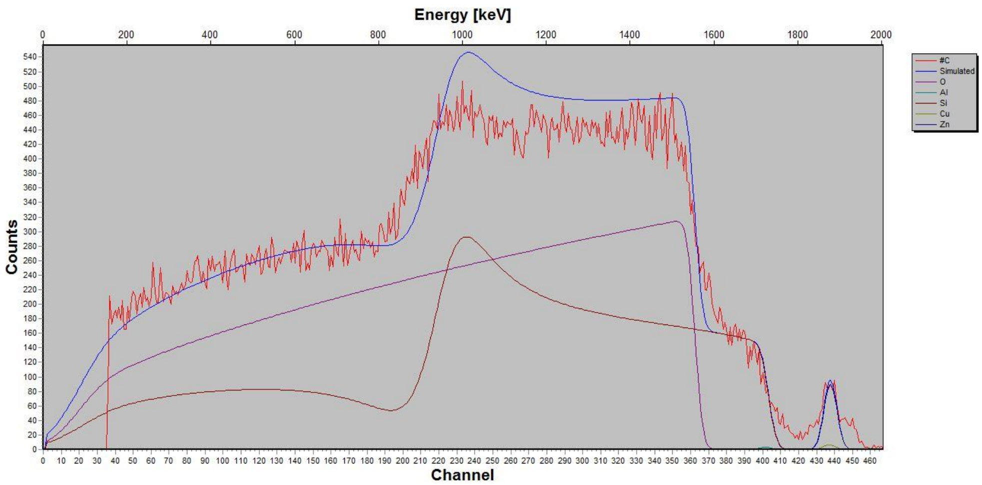
برای آگاهی از وجود عناصر مختلف در لایه و میزان هر عنصر از لایه‌های CAZO در هر دو ضخامت آنالیز RBS انجام شد. شکل (۴) طیف RBS نمونه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف در بازه keV ۲۰۰۰–۲۰۰ با منحنی شبیه سازی شده با استفاده از نرم‌افزار SIMNRA نشان داده شده است. مکان هر پیک که مربوط به عناصر مختلف است را با نرم‌افزار تفکیک کرده و در شکل (۵) نشان داده شده است. میزان غلظت هر کدام از عناصر در لایه‌ها به ترتیب شامل ۰٫۸۲، ۰٫۱۲ و ۰٫۰۶ عناصر Zn، Al و Cu هستند. تقریبا میزان عناصر آلومنیوم در لایه دو برابر مس است. از طرفی دیگر وجود همه عناصر در لایه‌های نازک CAZO را آنالیز RBS تأیید می‌کند.



شکل ۳ طیف پراش اشعه X لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۴ طیف RBS در بازه ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ کیلو الکترون ولت برای لایه‌های CAZO



شکل ۵ طیف RBS در بازه ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ کیلو الکترون ولت برای لایه CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر با تفکیک عناصر

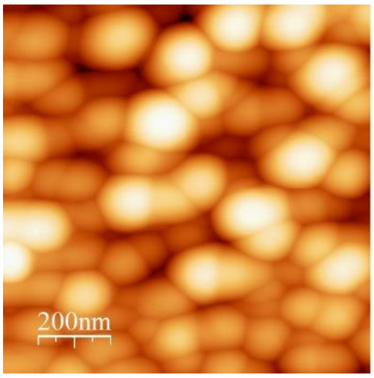
تصویرهای به دست آمده از آنالیز AFM در شکل (۶) نشان داده شده‌اند. آنالیز AFM نمونه‌ها در مقیاس‌های متفاوتی انجام گردید ولی واضح‌ترین تصاویر مقیاس ۲μm×۲μm بود. همچنین نمودار توزیع ذرات با نرم‌افزار WSxM برای هر نمونه رسم شده است. زبری RMS (Roughness) سطوح نمونه‌ها و اندازه ذرات در جدول (۲) نشان داده شده است. اندازه ذرات با افزایش ضخامت افزایش یافته است که این نتیجه معمولا در لایه‌های نازک مشاهده می‌شود [11]. نمودار توزیع ذرات نیز نشان می‌دهد که با افزایش ضخامت ذرات بزرگتر شده و بازه تغییرات اندازه ذرات نیز افزایش یافته است. بدین ترتیب که در نمونه ۵۰ نانومتری بازه تغییرات اندازه ذرات بین ۳-۲۰ نانومتر است در حالی که در نمونه ۱۵۰ نانومتر تغییرات بین ۵- ۴۵ نانومتر می‌باشد. از طرفی دیگر با افزایش ضخامت زبری سطح نیز افزایش یافته است که دلیل این افزایش بزرگتر شدن اندازه ذرات شکل گرفته در لایه می‌باشد. همچنین حاصل افزایش اندازه ذرات با ضخامت، افزایش تخلخل در لایه را خواهد داشت [11].

در سلول‌های خورشیدی و سنسورهای گازی زبری بزرگ سطح لایه‌های اکسیدروی بسیار مفید است. Lee و همکارانش [12] گزارش کرده‌اند که در لایه‌های AZO اگر فاصله بالای نانورادها (نانوذرات) تا پایینترین سطح لایه ۳۳ نانومتر باشد تله‌های نوری زیاد و مناسبی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی وجود خواهد داشت. با توجه به این گزارش در لایه‌های CAZO زبری یا فاصله بین بالاترین و پایین‌ترین نقطه در لایه تقریبا ۳۴ و ۲۷ نانومتر بود که می‌توان این لایه‌ها را مناسب برای سلول‌های خورشیدی دانست. از طرفی دیگر

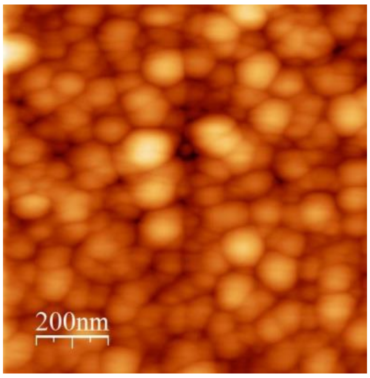
رسـانندگی آنها نیز بسیار مهم اسـت که در ادامه بررسـی کامل خواهد شد.

از طرفی دیگر حساسیت و پاسخ زمانی سنسورهای گازی اکسـیدروی به شـدت وابسـته به زبری لایه‌ها هسـتند. افزایش زبری باعث افزایش جذب گاز و پاسخ سریع‌تر سنسور خواهد بود [13]. بنابراین کاربرد دیگر لایه‌ها در سـنسـورهای گازی خوا هد بود الب ته با تو جه به زبری ز یاد و وجود تراز های جایگزیده بیشـتر به علت ناخالصـی‌ها در لایه نسـبت به اکسیدروی خالص مزیت‌هایی خواهد داشت.

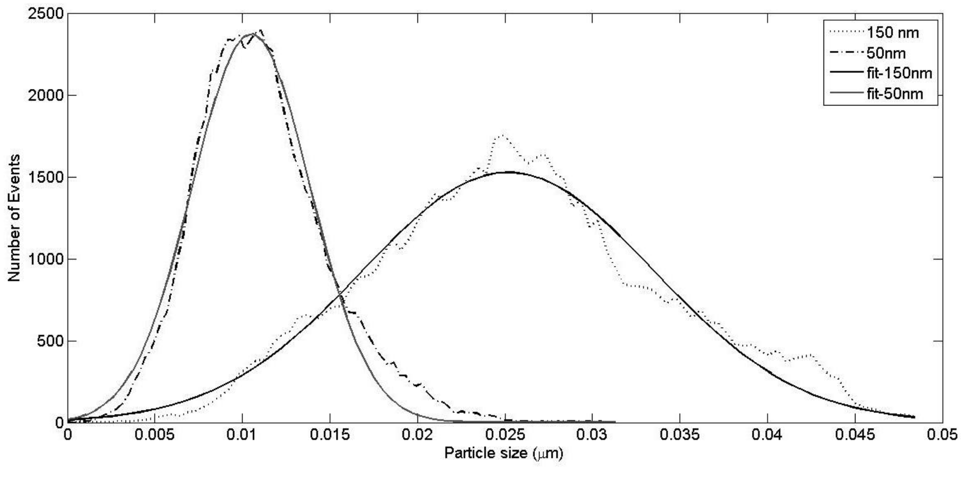
ثـابـت‌هـای اپتیکی نقش بســیـار مهمی در تغییرات اپتوالکترونیک دار ند. طیف عبور و باز تاب لا یه های نازک CAZO در دو ضـخامت مختلف در بازه طول موج ۲۰۰-۱۵۰۰ نانومتر در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است. طیف عبور لایه‌ها با افزایش ضـخامت کاهش یافته اسـت (رابطه ۲-۱۱). لایه‌های CAZO با ضـخامت ۱۵۰ نانومتر در ناحیه مرئی تیره هستند که ناشی از جذب زیاد و پراکندگی نور فرودی به وسیله ساختار آمرف لایه‌های CAZO است [14]. اما لایه‌های CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر در ناحیه مرئی شفاف هستند.



۱۵۰nm



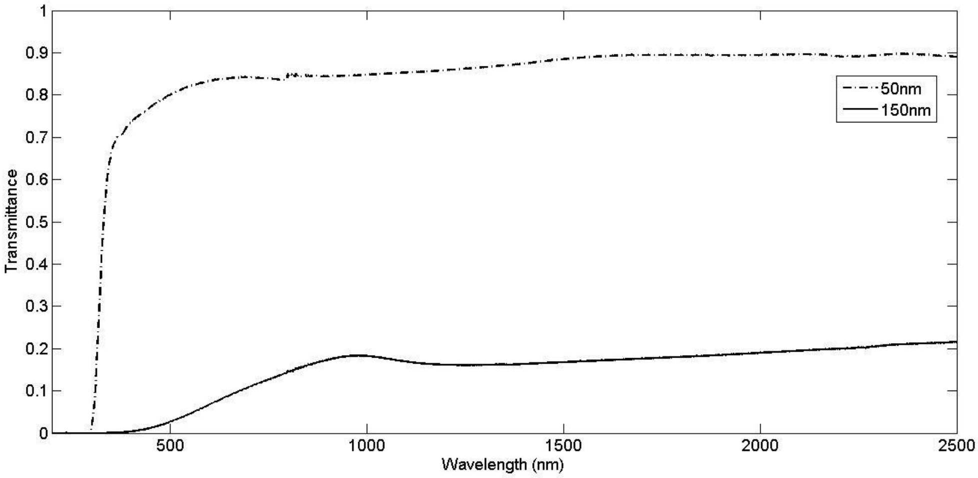
۵۰nm



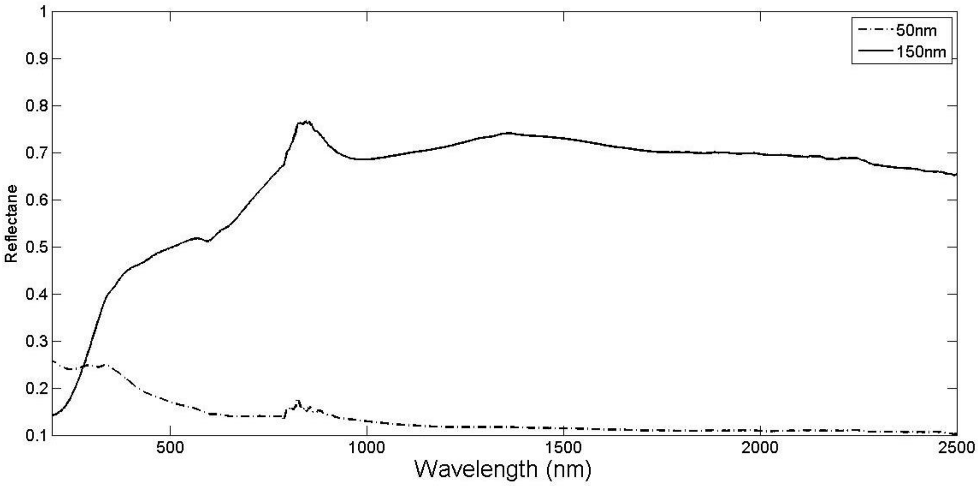
شکل ۶ تصاویر AFM دوبعدی و توزیع ذرات لایه‌های نازک CAZO

جدول ۲ زبری و اندازه ذرات لایه‌های نازک CAZO

اندازه ذرات (nm)	Average Roughness (nm)	RMS Roughness (nm)	R ρ-ν (nm)	ضخامت (nm)
۲۵	۴,۳۳	۵,۵۶	۴۳,۹	۱۵۰
۱۰	۲,۴۱	۳,۱۳	۲۷,۴	۵۰



شکل ۷ طیف عبور لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف

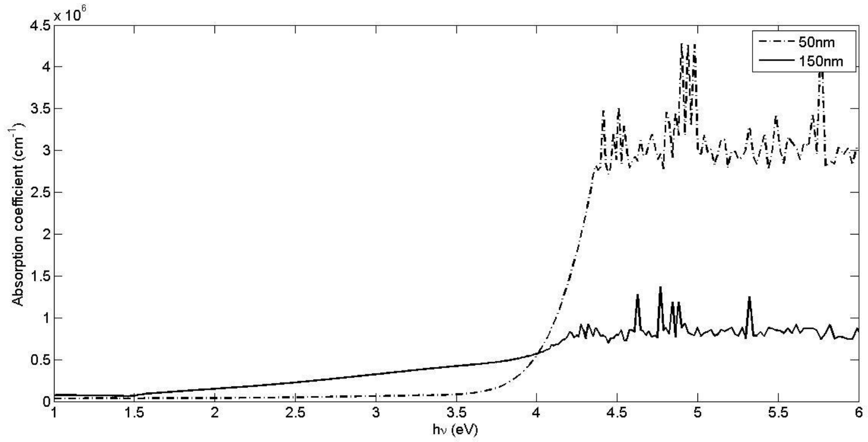


شکل ۸ طیف بازتاب لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف

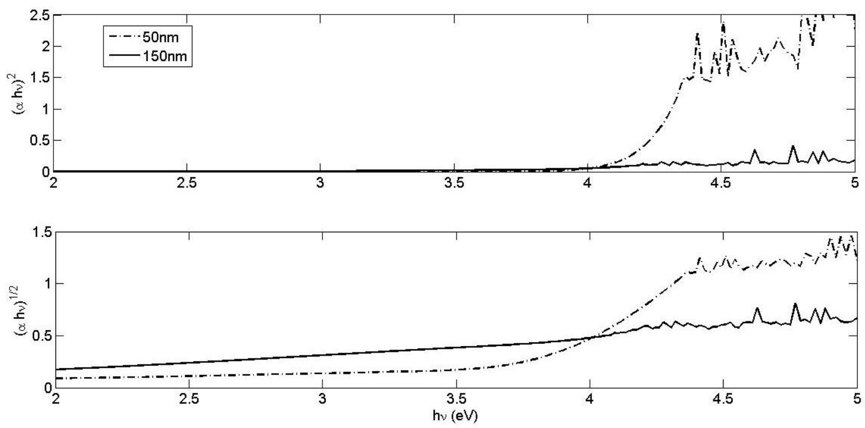
طیف بازتابی لایه‌های CAZO برای نمونه ۵۰ نانومتری با افزایش طول موج کاهش می‌یابند و مقدار بازتاب بسیار کمی دارند اما رفتار نمونه با ضخامت ۱۵۰ نانومتری با افزایش طول موج بازتاب افزایش یافته است. همچنین لبه جذب لایه‌ها با افزایش ضخامت به سمت طول‌موج‌های بلندتر جا به جا می‌شوند. تغییرات جذب لایه با انرژی فوتون تابشی در شکل (۹) و با رابطه $\alpha = \frac{1}{d}\ln\frac{1}{T}$ محاسبه و رسم شده است. لبه جذب با افزایش ضخامت نه تنها جا به جا می‌شوند بلکه این لبه جذب با افزایش ضخامت بسیار صاف و نرم نیز می‌شود.

با رابطه $(\alpha h\nu)^{1/m} = C(h\nu - E_g)$ که C یک ثابت مستقل از انرژی فوتون است و m نشان دهنده نوع گذار می‌باشد، باندگپ به روش Tauc بدین ترتیب که با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب انرژی نور فرودی (شکل ۱۰) مقادیر انرژی باندگپ اپتیکی محاسبه گردید. در جدول (۳) مقادیر آنها قرار داده شده است. برای بررسی دقیقتر هر دو نوع گذار مستقیم و غیر مستقیم برای تعیین باندگپ لایه‌ها رسم شده است. با افزایش ضخامت لایه های CAZO باندگپ کاهش یافته است. این تغییر در باندگپ می تواند نا شی از تغییرات نقص‌های ساختاری و تنش در لایه‌ها باشد. مانند بسیاری از گزارش‌ها اعلام شده که با افزایش ضخامت لایه‌های مختلف باندگپ کاهش می‌یابد [11]. با افزایش ضخامت در لایه‌های اکسیدروی فشرده شدن شبکه آنها در باند گپ پهن بیش‌بینی می شود. زیرا با افزایش ضخامت دافعه بین نوارهای اکسیژن ۲p و۴s روی(Zn) افزایش می‌یابد. یکی دیگر از دلایل کاهش باندگپ اندازه ذرات می‌باشد با

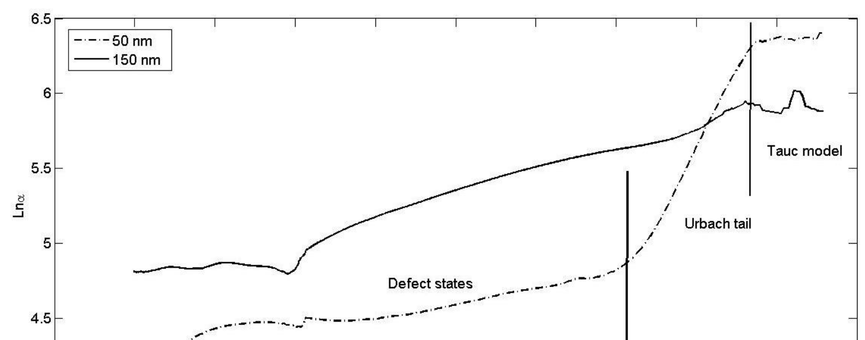
افزایش ضخامت اندازه ذرات بزرگتر شده است بنابراین باتوجه به تأثیر کوانتومی اندازه باند گپ کاهش یافته است. با رابطه $\alpha \propto \exp^{(h\upsilon/E_u)}$ انرژی اوربچ در لایه‌ها را می‌توان محاسبه نمود. ابتدا نمودار $\ln\alpha$ برحسب انرژی فوتون $h\nu$ را رسم کرده و با به دست آوردن شیب خط در ناحیه اوربچ می‌توان E_u را برای لایه‌ها تعیین نمود (شکل ۱۱). ناحیه اوربچ در طیف جذب، گذار بین ترازهای پیوسته یک نوار و ترازهای جایگزیده در نوار دیگر (exponential tail) است. با افزایش ضخامت افزایش زیادی در میزان انرژی اوربچ لایه‌ها مشاهده شد (جدول ۳).



شکل ۹ ضریب جذب لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۱۰ نمودار $(h\nu\alpha)^m$ بر حسب انرژی نور فرودی لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۱۱ نمودار $\ln\alpha$ برحسب انرژی فوتون $h\nu$ لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف

جدول ۳ انرژی باندگپ و اوربج لایه‌های نازک CAZO

ضخامت (nm)	E_g (eV) Direct	E_g (eV) Indirect	E_u (eV)	اندازه ذرات (nm)
۱۵۰	۳,۷	۲,۰۸	۳,۲۳	۲۵
۵۰	۴,۲	۳,۸	۰,۴۹	۱۰

انرژی فعال‌سازی (Activation Energy) اندازه‌گیری انرژی گرمایی یا انواع دیگر از انرژی است که برای بالارفتن الکترون‌ها از ترازهای دهنده E_d به نوار رسانش یا پذیرش الکترون‌ها به وسیله ترازهای پذیرنده E_a از نوار والانس برای مواد نوع n و p لازم است. شکل‌های (۱۲) و (۱۳) تغییرات مقاومت و مقاومت ویژه بر حسب دما در بازه بین ۱۵ تا ۵۰۰ درجه کلوین برای لایه‌های CAZO را نشان می‌دهد. با افزایش دما مقدار مقاومت کاهش یافته است که نشان دهنده رفتار نیمه رسانای نمونه‌ها است. کاهش مقاومت با دما در نمونه ۵۰ نانومتری شیب ثابت و کمی در کل بازه دمایی دارد. اما در نمونه با ضخامت بیشتر شیب نمودار تندتر است و در دماهای بالا (بیشتر از ۴۰۰ کلوین) شیب تغییر کرده است. یعنی در نمونه‌های با ضخامت کمتر وابستگی دما به مقاومت بسیار کمتر است اما ضخامت که افزایش یافته این وابستگی در لایه‌های CAZO بسیار بیشتر می شود. دلیل آن را می‌توان رسانش بیشتر در این لایه دانست که می‌تواند وابسته به زبری کمتر در این لایه باشد. سطح با زبری کمتر باعث افزایش رسانندگی و کاهش مقاومت لایه‌ها می‌باشد.

شکل‌های (۱۴) و (۱۵) نمودار ارشمیدس (Arrhenius) یعنی تغییرات Lnσ بر حسب 1/T برای نمونه‌های CAZO با ضخامت‌های ۵۰ و ۱۵۰ نانومتری رسم شده است. انرژی فعال‌سازی رسانش را در این بازه دمایی می‌توان با رسم یک خط مماس بر داده‌های نمایی در ناحیه دماهای بالا (بالاتر از ۳۰۰ کلوین) تعیین نمود. همان طور که اشاره شد رسانندگی که به وسیله انرژی گرمایی در نوار رسانش (Thermal activated conduction band) حاصل می‌شود، با رابطه زیر بیان می‌شود [15]:

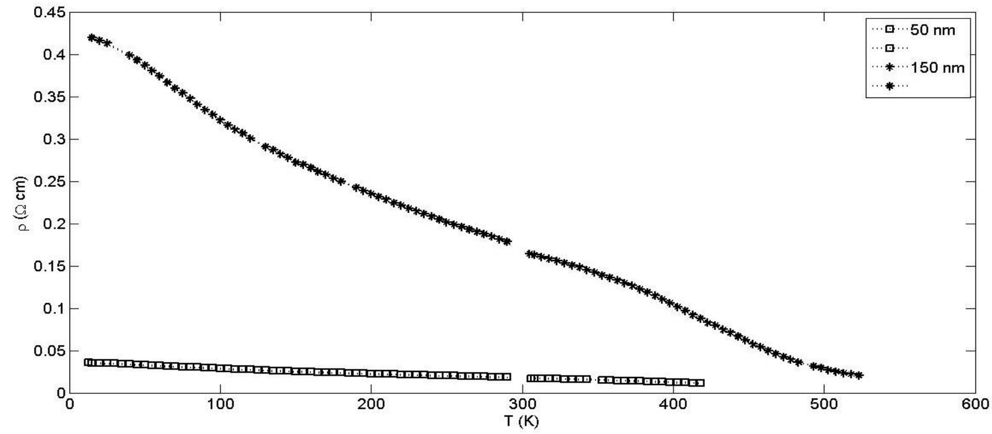
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$$

که σ_0 یک ثابت و E_A انرژی فعال‌سازی و k ثابت بولتزمن است. همان طور که در شکل‌های (۱۶) و (۱۷) رسم شده است با محاسبه شیب خط و رابطه بالا مقادیر انرژی فعال‌سازی در دماهای بالا تعیین شد. برای لایه CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر انرژی فعال‌سازی ۶۰,۳ میلی الکترون ولت به دست آمد در حالی که برای ضخامت ۱۵۰ نانومتر این انرژی افزایش چشمگیری داشته و به مقدار ۱,۸۹ الکترون ولت افزایش یافته است. یعنی با افزایش ضخامت لایه های CAZO انرژی فعال‌سازی افزایش یافته است.

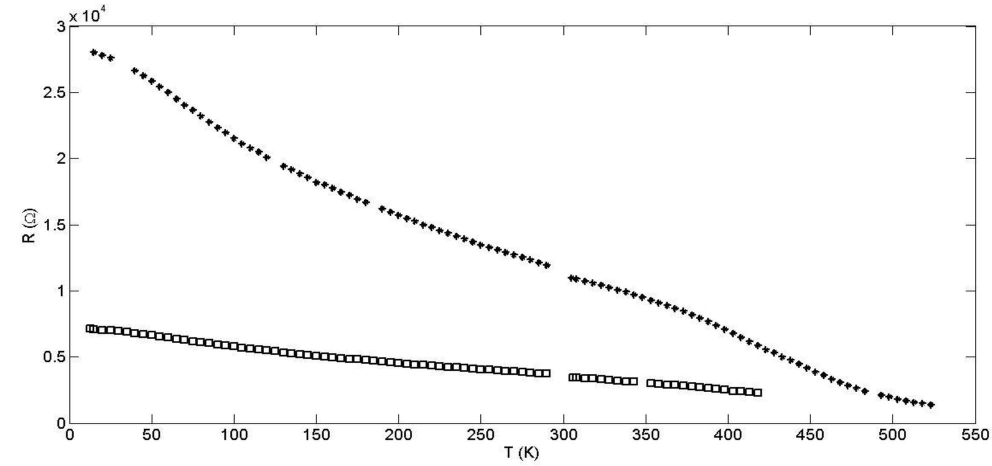
انرژی فعال‌سازی در رسانندگی که ناشی از انرژی گرمایی در نوار رسانش است، وابسته به غلظت حامل‌های دهنده و ترازهای انرژی ناخالصی هستند. افزایش در غلظت حامل‌های دهنده، سطح فرمی را در انرژی گپ بالا آورده و در نتیجه انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد [15]. یعنی در نمونه با ضخامت ۵۰ نانومتر که انرژی فعال‌سازی کمتری دارد، غلظت حامل‌های دهنده بیشتر هستند. با افزایش ضخامت، غلظت این نوع حامل‌ها (نوع n) کاهش می‌یابد، زیرا رسانش در لایه‌ها کمتر شده و مقاومت در لایه‌های با ضخامت ۱۵۰ نانومتر افزایش یافته است. همچنین می‌توان با مقدار انرژی فعال‌سازی لایه اکسیدروی مقایسه کرد که ۰,۹۵ الکترون ولت و برای لایه‌های AZO و CZO نیز بین ۰,۴ تا ۰,۸ الکترون ولت گزارش شده است [16,17]. بنابراین وجود عناصر مس و آلومنیوم غلظت حامل‌های نوع n را در نمونه ۵۰ نانومتر افزایش داده است. از طرفی چون E_A کوچکتر از نصف انرژی باندگپ می‌باشد ($E_A<E_g/2$) نوع حامل‌ها در این نمونه n است. اما در نمونه ۱۵۰ نانومتر میزان انرژی فعال‌سازی کوچکتر از نصف باندگپ نیست بنابراین نوع حامل‌ها را p حدس می‌زنیم زیرا $E_A>E_g/2$ است [18].

در دماهای پایین هدایت الکتریکی به علت جهش (Hopping) حامل‌های بار بین ترازهای جایگزیده و یا در اثر تحریک حامل‌های بار از ترازهای جایگزیده به نوار رسانش و ظرفیت صورت می‌گیرد و حال آنکه در دماهای بالاتر مقدار جفت الکترون–حفره‌های ایجاد شده بسیار زیاد است و کنترل

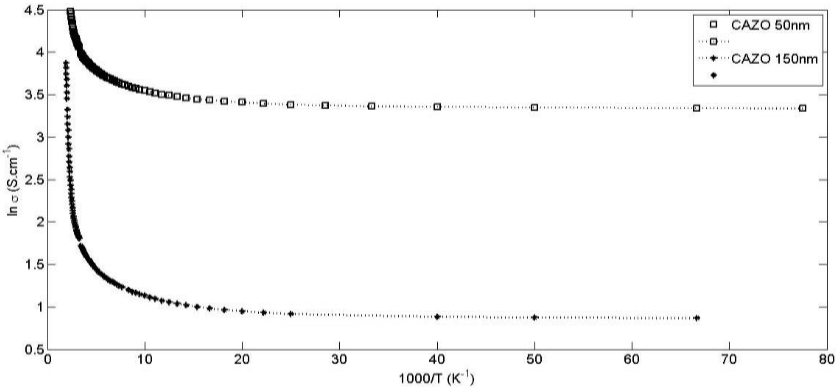
هدایت الکتریکی تو سط جفت الکترون-حفره صورت می‌گیرد که به آن هدایت ذاتی گویند. بنابراین در دماهای پایین الکترون آزاد نوار رسانش در فرایند رسانش خیلی غالب نیستند. بلکه در بازه دماهای پایین الکترون‌ها از یک تراز دهنده به تراز دیگر در نوار ناخالصی جهش می‌کنند. در فرایند رسانش جهش (hopping) الکترون از یک تراز اشغال شده به تراز خالی می‌پرد. بنابراین شرایط لازم برای جهش وجود ترازهای دهنده و پذیرنده است. دو نوع سازوکار رسانش جهش یکی جهش به نزدیکترین همسایه (Nearest Neighbor Hopping) (NNH) و دیگری جهش بازه مختلف (VRH) (Variable Range Hopping) وجود دارد. این نوع فرایندهای رسانش می‌توانند نقش مهمی در رسانش لایه‌های اکسیدروی در دماهای پایین داشته باشند. در رسانش جهش NNH الکترون به نزدیکترین همسایه خالی می‌پرد. این نوع رسانش نیاز به انرژی فعال‌سازی دارد. اما این مقدار انرژی فعال‌سازی در مقایسه با انرژی فعال‌سازی که باعث رسانندگی در نوار رسانش به وسیله انرژی گرمایی می‌شود، بسیار کوچکتر است. اگر نمودار تغییرات Lnσ بر حسب 1/T دارای دوشیب مختلف یکی در دماهای پایین و دیگری در دماهای بالا باشد، حضور رسانش جهش NNH را نشان می‌دهد. انرژی فعال‌سازی رسانش با رسم یک خط مماس بر داده‌های نمایی در ناحیه دماهای پایین (پایین از ۵۵ کلوین) به دست می‌آید (شکل ۱۷). مقدار انرژی فعال‌سازی برای نمونه ۵۰ نانومتر ۰٫۰۸۶ میلی الکترون ولت و برای نمونه ۱۵۰ نانومتر ۰٫۱۶۳ میلی الکترون ولت به دست آمده است. همان طور که اشاره شد مقدار این انرژی جهش بسیار کمتر از انرژی در دماهای بالاتر شد.



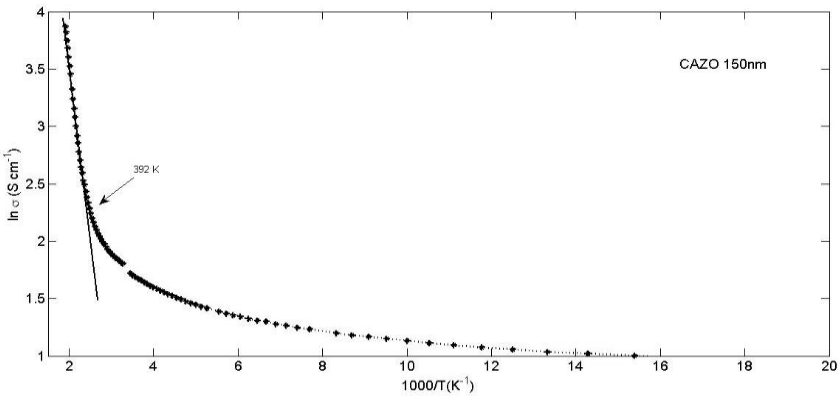
شکل ۱۲ تغییرات مقاومت ویژه با دما در لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف



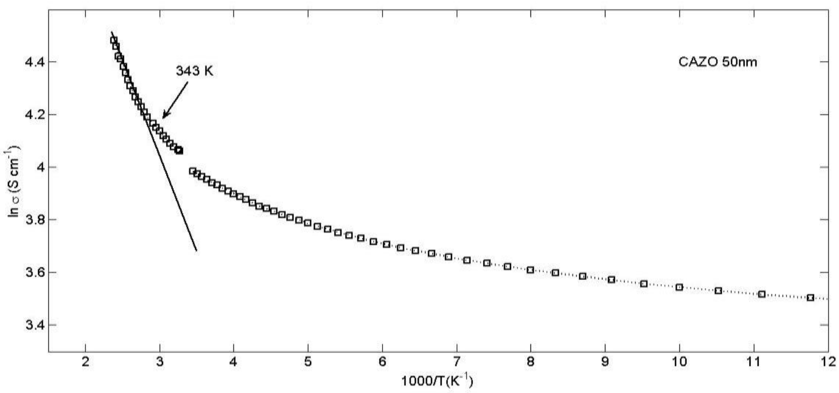
شکل ۱۳ تغییرات مقاومت با دما در لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف



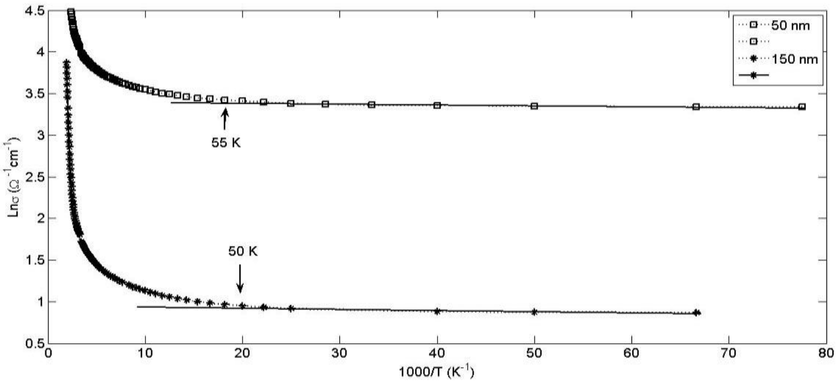
شکل ۱۴ نمودار تغییرات Lnσ بر حسبT/ ۱۰۰۰ برای نمونه‌های CAZO



شکل ۱۵ نمودار Arrhenius رسانندگی برای تعیین انرژی فعال‌سازی لایه CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر



شکل ۱۶ نمودار Arrhenius رسانندگی برای تعیین انرژی فعال‌سازی لایه CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر



شکل ۱۷ نمودار Arrhenius رسانندگی برای تعیین انرژی فعال‌سازی لایه CAZO با ضخامت‌های متفاوت

نتیجه‌گیری

آلایش دوگانه اکسیدروی با مس و آلومنیوم به روش کندوپاش با ضخامت‌های مختلف تهیه و تغییرات ساختاری، سطحی، الکتریکی و خواص نوری آنها مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز XRD طبیعت آمروف لایه‌های CAZO را نشان داد و اندازه نانوذرات با افزایش ضخامت افزایش یافت. همچنین انرژی باندگپ لایه‌های CAZO با افزایش ضخامت از ۵۰ نانومتر به ۱۵۰ نانومترکاهش و انرژی اوربچ از۰٫۴۹ به ۳٫۲۳ الکترون ولت افزایش یافت. تغییرات دما و مقاومت لایه‌های CAZO نشان داد که با افزایش دما مقدار مقاومت کاهش می یابد و نمونه‌های CAZO با ضخامت کمتر وابستگی دما به مقاومت بسیار کمتر است اما در نمونه با ضخامت ۱۵۰ نانومتر وابستگی دما و تغییراتش بسیار بیشتر می‌باشد و نوع حامل‌ها از n با افزایش ضخامت به p تغییر یافته است.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] M. Ilkhani, L. Dejam, “Structural and optical properties of ZnO and Ni: ZnO thin films: the trace of post-annealing”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, pp.3460, (2021).

[2] H. Honarvar Nazari, L. Dejam, “Investigation of post-annealing effect on Al: ZnO thin films crystallinity and photoluminescence properties”, *Physica B: Condensed Matter,* Vol. 626, pp. 413461, (2022).

[3] Sh. Solaymani, Ş. Ţălu, N. Beryani Nezafat, L. Dejam, A. Shafiekhani, A. Ghaderi, A. Zelati, “Optical properties and surface dynamics analyses of homojunction and hetrojunction Q/ITO/ZnO/NZO and Q/ITO/ZnO/NiO thin films”, *Results in Physics,* Vol. 29, pp. 104679, (2021).

[4] L. Dejam, S. Kulesza, J. Sabbaghzadeh, A. Ghaderi, Sh. Solaymani, S. Tălu, M. Bramowicz, M. Amouamouha, A. h. Sari, “ZnO, Cu-doped ZnO, Al-doped ZnO and Cu-Al doped ZnO thin films: Advanced micro-morphology, crystalline structures and optical properties”, *Results in Physics,* Vol. 44, pp.106209, (2023).

[5] L. Dejam, Sh. Solaymani, S. Kulesza, A. Ghaderi, Ş. Ţălu, M. Bramowicz, “ITO: n- ZnO: p- NiO and ITO: n- ZnO: p- NZO thin films: Study of crystalline structures, surface statistical metrics, and optical properties”, *Microscopy Research and Technique,* Vol. 85, pp. 3674-3693, (2022).

[6] A. Ghaderi, A. Shafiekhani, Sh. Solaymani, Ş. Ţălu, H. D. Fonseca Filho, N. S. Ferreira, R. S. Matos, H. Zahrabi, L. Dejam, “Advanced microstructure, morphology and CO gas sensor properties of Cu/Ni bilayers at nanoscale”, *Scientific Reports,* Vol. 12, pp.1-9, (2022).

[7] S. Hosseini, L. Dejam, H. Elahi, “The characterization of amorphous AZO-n/Si-p hetrojunction diode for solar cell application”, *Optical and Quantum Electronics,* Vol. 54, pp.1-19, (2022).

[8] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, “p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, pp.1205, (1999).

[9] Y. Yan, S. B. Zhang, S. T. Pantelides, “Control of Doping by Impurity Chemical Potentials: Predictions for p -Type ZnO”, *Physical Review Letters,* Vol. 86, pp.5723, (2001).

[10] L. Dejam, Sh. Solaymani, A. Achour, S. Stach, Ş. Ţălu, N. B. Nezafat, V. Dalouji, A. A. Shokri, A. Ghaderi, “Correlation between surface topography, optical band gaps and crystalline properties of engineered AZO and CAZO thin films”, *Chemical Physics Letters,* Vol. 719, pp.78-90, (2019).

[11] V. Kumar, S. Neetu, R. M. Mehr, A. Kapoor, L. P. Purohit, H. C. Swart, “Role of film thickness on the properties of

ZnO thin films grown by sol-gel method", *Thin Solid Films*, Vol. 539, pp.161–165, (2013).

[12] J. H. Lee, C. Y. Chou, Z. Bi, C. F. Tsa, H. Wang, "Growth-controlled surface roughness in Al-doped ZnO as transparent conducting oxide", *Nanotechnology*, Vol. 20, pp. 395704, (2009).

[13]S. Roy, S. Basu, "Improved zinc oxide film for gas sensor applications", *Bullten of Material Sciences*, Vol. 25, pp. 513, (2002).

[14] Y. J. Zhang, Z. T. Liu, D. Y. Zang, X. S. Che, L. P. Feng, X. X. Bai, "Effect of annealing temperature on the microstructure and optical–electrical properties of Cu–Al–O thin films", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 74, no. 12, pp. 1672, (2013).

[15]R. Kumar, N. Khare, "Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 516, no. 6, pp. 1302–1307, (2008).

[16]P. Sagar, M. Kumar, R. M. Mehra, "Electrical and optical properties of sol-gel derived ZnO:Al thin films", *Materials Science-Poland*, Vol. 23, no. 3, pp. 3, (2005).

[17]S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma, "Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties", *Physica B:Condensed Matter*, Vol. 407, no.8, pp. 1223–1226, (2012).

[18]M. Smirnov, A. P. Rambu, C. Baban, G. I. Rusu, "Electronic Transport Properties in Pollycrystalline ZnO Thin Films", *Journal of Advanced Research in Physics*, Vol. 1, pp. 021011, (2010).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 2, 2023. (35-50)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Hot deformation characteristic and microstructural evolution of a near alpha alloy Ti-8Al-1Mo-1V

Research Article

Fateme Zarghani[1], Gholamreza Ebrahimi[2], Amir Momeni[3], Hamidreza Ezatpour[4]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80724.1100

1-Introduction

Titanium alloys are considered critical materials for the aerospace industry due to their high specific strength, good thermal performance, good corrosion resistance, and preeminent creep resistance at elevated temperatures. Among Ti alloys, Ti-8Al-1Mo-1V (Ti811, for short) alloy, Due to its high elastic modular, excellent damping capacity, good thermal stability, and the highest strength-to-density ratio in titanium alloys, is the promising alloy that can be used to manufacture rotary parts used in elevated-temperature sections of advanced aircraft compressors. To satisfy high requirements in mechanical properties, usually, thermomechanical processing is more suitable to manufacture these components. Since a blade has the aerofoil contour produced to finished shape and thickness by the forger and creep resistance and fatigue properties are major requirements of compressor blades, they have continued to be made forging. Due to different microstructural evaluations as well as phase changes occurring dynamically during the hot deformation process of titanium alloys, it is very important to correctly understand the deformation behavior of Ti alloys with the help of constitutive equations and microstructural observations to optimize the deformation parameters and control the microstructure. Despite the importance of Ti-811 alloy in the steam turbines industry, there are e few papers about hot deformation behavior. Therefore, the main goal of this research is to study the deformation behavior of the alloy based on the experimental results during the hot compression tests to obtain the Hot deformation characteristic along with microstructure examinations to optimize deformation temperature and strain rate.

2- Experimental

A commercial near-α alloy, Ti-811 with the chemical composition (wt.%) of 7.35 Al, 0.75 Mo, 0.75 V, 0.3 Fe, 0.08 C, and the balance Ti was chosen for the present work. The β- transus temperature of this alloy was determined to be 1030 ˚C using differential thermal analysis. Fig. 1 shows the initial microstructures (basket-weave microstructure) that mainly consisted of lamellar α phase (~75.83 vol %), and β phases (~24.17 vol %) are distributed among lamellar α phase. To study the hot deformation behavior of the Ti-811 alloy, Firstly, cylindrical samples with dimensions of 8 mm (φ) ×12 mm (H) were cut from the extruded pieces. Then, Hot compression tests of Ti-811 alloy were performed on a Zwick/Roell thermal simulating tester equipped with a furnace and a temperature controller system. The Specimens were heated to the deformation temperature and then held for 15 min before deformation. Then the specimens were isothermally compressed at three different temperature regions: the single-phaseβ region (1075-1050 ˚C), upper α+β region (1025-1000 ˚C), and lower α + β region (975-950 ˚C), strain rates of 0.001, 0.01, 0.1 and 1 s^{-1} and strain of 0.6. After compression, specimens were water quenched immediately to room temperature to maintain the deformed microstructures and then sectioned along the compression direction, polished, and etched with a solution of 50ml H_2O-0.5ml HF-1.5ml HNO_3 to observe microstructures.

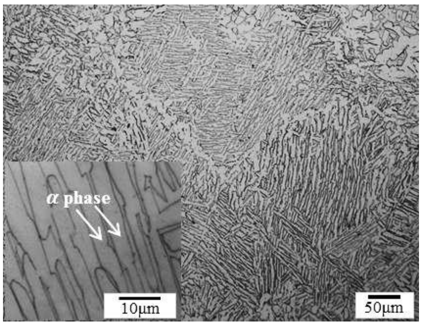


Figure 1: OM images of the initial microstructure of Ti-811 alloy.

*Manuscript received: January 21, 2023, Revised, March 7, 2023, Accepted, May 13, 2023.

[1] Ph.D Student Department of Materials Science Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

[2] Corresponding author: Professor, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
Email: r.ebrahimi@um.ac.ir

[3] Association Professor Department of Materials Science and Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

[4] Association Professor Department of Engineering Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

3- Result and discussion

As the thermal conductivity and heat capacity of titanium is lower and higher than those of most other metals respectively, most deformation energy can be converted into heat. This heating can lead to increases in specimen temperature, so the flow stress obtained from the test is not equal to flow stress under the isothermal deformation. Therefore, it is necessary to amend the effect of adiabatic heating on flow stress. the temperature rise of the specimen due to deformation heating is given by:

$$\Delta T = \frac{0.95\eta}{\rho C_p}\int \sigma d\varepsilon \qquad (1)$$

Where ΔT is temperature increase, η is the adiabatic correction factor, σ, and ε is the stress(MPa) and strain, respectively, ρ is the density of Ti-811 ($4.37 g/cm^3$), C_p is the specific heat of Ti-811 (502j/kg.k) and value of 0.95 is the percentage of the deformation energy turning to heat. The following formula can be used to correct the flow stress with the temperature change:

$$\Delta\sigma = \frac{Q}{n\alpha R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\Delta T}\right) \qquad (2)$$

Where *Q* is the activation energy (kJ/mol), *R* is the gas constant (8.314 J/mol k), T is the deformation temperature (K), ΔT is a change of temperature, and *n* and *α* are material constants. After calculation based on the data of true stress-true strain curves, the effect of adiabatic heating can be corrected for Ti-811 alloy true stress-true strain curves. The flow stress curves of Ti-811 alloy are shown in Fig.2. As seen from Fig. 2, For all deformation conditions, in the initial compression test, the true stress increases to peak stress without significantly increasing in strain due to work-hardening, which is attributed to the generation and pileup of dislocations. Then, the true stress decreases with the increase of strain owing to flow softening mechanisms. The degree of flow softening observed for deformation above the β-transus temperature was lower than that for below the β-transus temperature. when the flow stress exceeds the peak stress, flow softening starts and decreases the deformation resistance. The ε_p and σ_p for the onset of flow softening can be determined by plotting the work hardening rate (θ=dσ/dε) vs. the true strain, as depicted in Figs. 3.

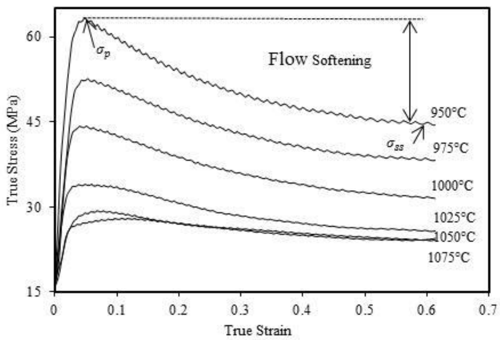


Figure 2: The true stress–true strain curves for the Ti-811 titanium alloy at various deformation temperatures and at strain rates of 0.001 s^{-1}.

It should be noted that the peak strain is determined where θ=0. At all the curves, the parameter θ increases primarily to a maximum amount and then reduces towards zero. The decreasing trend of θ in strains below the ε_p, where θ>0, can be attributed to DRV, which decreases the work hardening rate before the peak. However, the flow softening appeared after the ε_p, where θ<0, should be ascribed to the role of DRX, DG, or DT of the α phase.

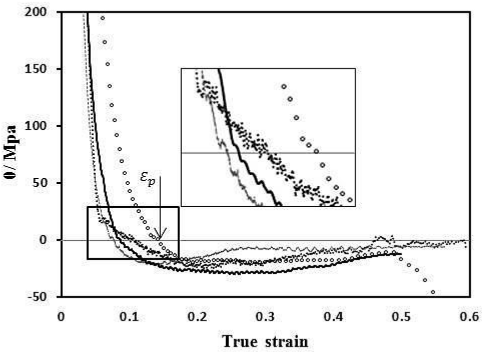


Figure 3: Variation of work hardening rate (θ) vs. strain at 1075 °C and various strain rates.

Fig. 4 exhibits the microstructure at a deformation temperature of 1000 ˚C. At this temperature, part of the lamellar α phase has been globalized and dispersed over the β matrix. When the strain rate is increased, the volume fraction of the α phase decreases. This decrease reflects that a large number of α phases dynamically transforms transform into metastable β phase (dynamic transformation) during the hot deformation.

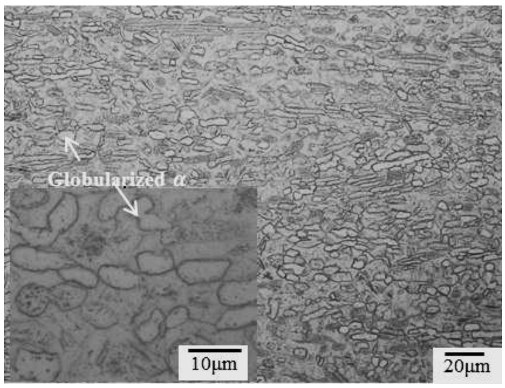


Figure 4: Microstructure of Ti-811 alloy deformed at a strain rate of 0.001s^{-1} and deformation temperatures 1000 ˚C.

4. Conclusions

When the deformation temperature is over 1025 ˚C, the DRV and limited DRX of the β phase are obvious.

As the deformation temperature is 1000 ˚C, the initial lamellar α phases transform into the globalized α phases at relatively lower strain rates.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

بررسی رفتار تغییر شکل گرم و تحولات ریزساختاری در آلیاژ نزدیک آلفا Ti-8Al-1Mo-1V*

مقاله پژوهشی

فاطمه زرقانی(۱) غلامرضا ابراهیمی(۲) امیر مومنی(۳) حمید رضا عزت پور(۴)

DOI: 10.22067/jmme.2023.80724.1100

چکیده *آلیاژ تیتانیم نزدیک آلفا Ti-811 به دلیل خواصی نظیر استحکام ویژه بالا، دانسیته پایین و مقاومت به خوردگی عالی در صنایع هوافضا، خودروسازی و نظامی کاربرد گستردهای دارد. در این پژوهش نمونههای استوانهای با ارتفاع و قطر به ترتیب ۱۲ و ۸ میلیمتر با کمک وایرکات تهیه و برای آزمون فشار گرم به کارگرفته شد. رفتار سیلان آلیاژ Ti-811 با آزمایش فشار گرم در محدودهای از دماها (۹۵۰، ۹۷۵، ۱۰۰۰، ۱۰۲۵، ۱۰۵۰و ۱۰۷۵°C) و نرخکرنشها (۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱ و $1s^{-1}$) تحت کرنش ثابت ۰/۶ مورد بررسی قرار گرفته است. منحنی سیلان نشان داد که نرمی سیلان پیوسته اتفاق میافتد؛ که میزان آن در ناحیه دوفازی، در مقایسه با ناحیه تک فازی بیشتر است. تصاویر ریزساختاری گرفته شده با میکروسکوپ نوری و تحلیلهای مکانیکی نشان داد که مکانیسمهای نرمی در ناحیه تک فاز بتا، تبلور مجدد دینامیکی فاز بتا و در ناحیه دو فازی آلفا+بتا رنج گستردهای از تغییرات ریزساختاری نظیر تغییر فاز دینامیکی، کروی شدن و موجی شدن آلفای لایهای است.*

واژههای کلیدی آلیاژ نزدیک آلفا، Ti-811، تغییر شکل گرم، تبلور مجدد دینامیکی، کروی شدن.

Hot Deformation Characteristic and Microstructural Evolution of a Near Alpha Alloy Ti-8Al-1Mo-1V

Fateme zarghani Gholamreza Ebrahimi Amir momeni Hamidreza Ezatpour

Abstract *Titanium alloy grade Ti–8Al-1Mo-1V (Ti-811) has been widely applied for many applications such as aerospace, automotive and military industries due to their high specific strength, low density, and excellent corrosion resistance. In this work, cylindrical specimens with a height of 12 mm and diameter of 8 mm were machined for the hot compression tests. the flow stress behavior of near-α alloy Ti-811 was investigated by hot compression testing under conditions of varying temperature (between 950, 975, 1000, 1025, 1050 and 1075 ˚C), strain rates (0.001, 0.01, 0.1 and $1s^{-1}$) and true strain up to 0. 6. The stress–strain curves of Ti-811 alloy revealed that the continuous flow softening occurs, anyway, the flow softening amount show greater flow softening in the two phase region as compared to the single phase region. Mechanical testingand optical microscopy analyses indicate that dynamic recrystallization occurred, for single-phase β microstructure. However; a broad variety of microstructure formation mechanisms including allotropic phase transformations, platelet kinking and globularization occurred for two- phase α + β region.*

Keywords Near- α alloy Ti-811, Hot compression, Dynamic recrystallization, Globularization.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۱/۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۲/۲۳ میباشد.

(۱) دانشجوی دکتری مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار.

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

Email: r.ebrahimi@um.ac.ir

(۳) دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان.

(۴) دانشیار، گروه علوم مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار.

مقدمه

آلیاژهای تیتانیم به طور خاص آلیاژهای شبه‌آلفا و آلیاژهای دوفازی به دلیل نسبت استحکام به وزن مطلوب در دمای بالا، تافنس شکست و شکل‌پذیری و استحکام خزشی بالا به طور گسترده در صنعت هوافضا استفاده می‌شوند [1,2]. به طور کلی خواصی نظیر نسبت استحکام ویژه بالا، انعطاف‌پذیری مطلوب و مقاومت به خوردگی بالا در تیتانیم و آلیاژهای آن سبب استفاده گسترده آن در صنعت شده است [3]. در میان آلیاژهای تیتانیم، آلیاژ نزدیک آلفای Ti-8Al-1MO-1V به اختصار (Ti-811) با خواص دانسیته پایین، مدول یانگ بالا، پایداری حرارتی و قابلیت جوشکاری خوب و بالاترین نسبت استحکام کششی به دانسیته به عنوان یکی از مهمترین مواد برای ساخت تیغه‌های (Blades) کمپرسورهای موتور هواپیماهای پیشرفته مورد استفاده است [4]. اگرچه استحکام کششی آلیاژ برابر با آلیاژ Ti-6Al-4V است اما استحکام دما بالا و مقاومت به خزش آلیاژ Ti-811 از تمام آلیاژهای دوفازی تیتانیم بیشتر است. استحکام ویژه و استحکام خزشی بالا از این آلیاژ سبب به کارگیری آن در محدوده دمایی حدود ۴۵۰°C شده است [5]. آلیاژ Ti-811 با دارا بودن بهترین ترکیب از مقاومت به خستگی در تعداد سیکل کم و زیاد تمام خواص مورد نیاز برای ساخت تیغه‌های کمپرسورها و توربینهای بخار را دارا بوده و بهترین گزینه برای ساخت آنها محسوب می-شود [6]. با توجه به اینکه تیغه‌های توربینهای بخار دارای شکل‌های متقارن هستند، بنابراین فرایند آهنگری گرم که قابلیت تولید شکل‌های پیچیده را دارد، فرایند بهینه برای ساخت آنها محسوب می‌شود [7]. خواص مکانیکی از قطعات ساخته شده با فرایندهای ترمومکانیکال تحت تأثیر ریزساختار قرار دارد؛ و برای آلیاژهای تیتانیم با توجه به وجود دو فاز آلفا و بتا پارامترهای تغییر شکل نظیر دما، نرخ کرنش و کرنش تأثیر قابل توجهی بر ریزساختار نهایی قطعه می‌گذارد [8]، بنابراین درک درست از رفتار تغییر شکل گرم آلیاژها ضروری است. تحقیقات زیادی در مورد بررسی رفتار تغییر شکل گرم آلیاژهای تیتانیم و تأثیر پارامترها بر رفتار سیلان و تحولات ریزساختاری حاصل از تغییر شکل انجام شده است. ماتسوموتو و همکارانش [9] قابلیت تغییر شکل آلیاژ Ti-64 در طی نورد گرم را مورد بررسی قرار داده و با کمک تصاویر ریزساختاری نشان داده‌اند که وقوع تبلور مجدد پیوسته منجر به شکل‌گیری دانه‌های ریز و در نهایت دست‌یابی به آلیاژی ریزدانه با قابلیت تغییر شکل بالا می‌شود. ذاکاری و وو [10] رفتار کشش گرم چند آلیاژ شامل Ti-64وTi-811 و Ti-153 تحت نرخ کرنش بالا را مورد بررسی قرار داده و تشکیل و عدم تشکیل باندهای برشی به ترتیب در آلیاژ Ti-64، Ti-811وTi-153 راگزارش کرده‌اند. جهازی و همکاران [11] وقوع تبلور مجدد دینامیکی در آلیاژ IMI834 در رنج گسترده از دماها و نرخ کرنش‌ها مورد تحقیق قرار داده و بر اساس مشاهدات ریزساختاری قبل و بعد از تغییر شکل نتیجه‌گیری کرده‌اند که در ناحیه تک فاز تبلور مجدد در کنار بازیابی دینامیکی اتفاق می‌افتد؛ اما به خاطر کسر حجمی کم از دانه‌های تبلور مجدد تغییر پارامترهای دما و نرخ‌کرنش تأثیر زیادی بر میزان کسر حجمی تبلور مجدد ندارد. لو و همکاران [12] رفتار فورج گرم آلیاژ Ti-64 را در ساخت تیغه‌های توربین‌ها با کمک معادلات ریاضی شبیه‌سازی کرده و با تشخیص نواحی پایدار و ناپایدار برای تغییر شکل، پارامترهای بهینه برای مشاهده بهترین ریزساختار مورد نظر برای پره‌های توربین‌ها را گزارش کرده‌اند. مومنی و عباسی [13] در بررسی تأثیر پارامترها بر رفتار سیلان آلیاژ Ti-64، تبلور مجدد دینامیکی و بازیابی را برای ناحیه تک فازی و کروی شدن آلفای لایه‌ای و نیز تغییر فاز دینامیکی آلفا به بتا را برای ناحیه دو فازی به عنوان تحولات ریزساختاری بیان کرده‌اند. همچنین با تحلیلهای مکانیکی و کمک پارامترهای نرخ تغییرات کارسختی و پارامتر زنر هولمان وقوع تبلور مجدد به عنوان مکانیزم اصلی منجر به نرمی در ناحیه تک فاز را اثبات کرده‌اند. گو و همکاران [14] در بررسی رفتار تغییر شکل کشش گرم آلیاژ Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V (TA15) بیان داشته‌اند که دانه‌های کوچک فاز بتا ناشی از تبلور مجدد در مرزدانه‌ها و نیز در نقاطی که عیوبی نظیر حفره به وجود آمده تشکیل شده‌اند. هر چند تحقیقات زیادی در مورد تغییر شکل گرم آلیاژهای تیتانیم انجام شده است، اما تحقیقات در مورد آلیاژ Ti-811 محدود است. به طور مثال شی و همکاران [5] تأثیر عملیات حرارتی پس از تغییر شکل بر ریزساختار و خواص مکانیکی و وضعیت شکست قطعات آلیاژ Ti-811 را مورد بررسی قرار داده و در نهایت پارامترهای بهینه برای دستیابی به ریزساختار بهینه که داری فاز آلفای کروی در زمینه فاز بتا باشد، را مشخص کرده‌اند. رفتار خستگی سیکل بالا از تیغه‌های توربین‌ها از آلیاژ Ti-811 توسط یانگ و همکاران تحقیق شده است [15]. شنگ و همکاران [16] به بررسی اثر رسوب Ti3Al

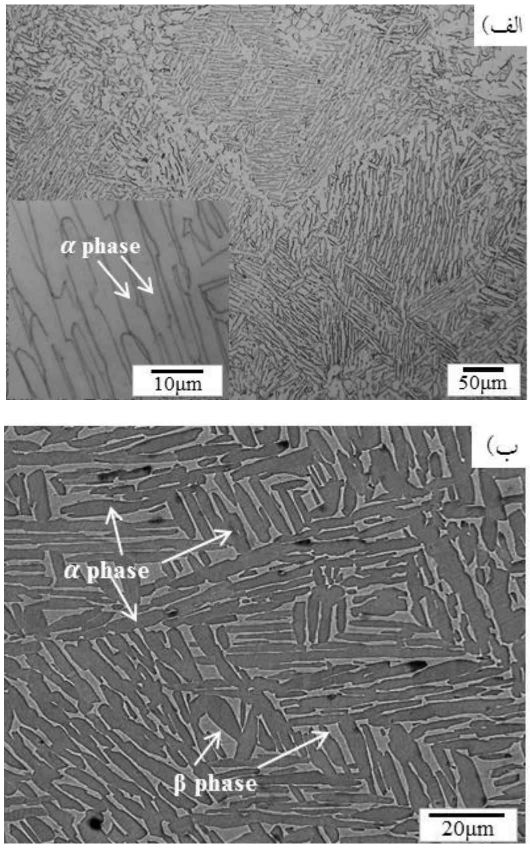
در ریزساختار و اثر گذاری آن بر خواص خوردگی از قطعات ساخته شده از آلیاژ Ti-811 پرداخته‌اند و برای بهبود وضعیت خوردگی تغییر ریزساختار با کمک عملیات حرارتی را مناسب دانسته‌اند. با وجود اهمیت قابل توجه آلیاژ Ti-811 و کاربرد آن برای ساخت تیغه‌های توربینها و نیاز به شناخت رفتار آلیاژ در آهنگری گرم تحقیقات محدودی در این زمینه وجود دارد و رفتار تغییر شکل آن به خصوص در زمینه آهنگری گرم کاملا واضح نیست، بنابراین هدف از این پژوهش بررسی رفتار تغییر شکل گرم آلیاژ Ti-811 تحت آزمایش فشار گرم و بررسی تحولات ریزساختاری است.

مواد و روش‌ها

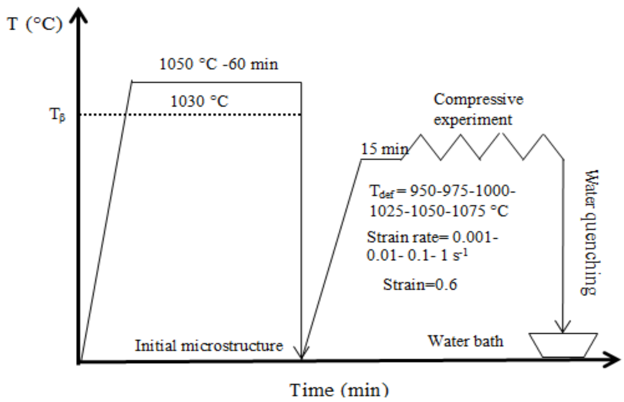
در این پژوهش، آلیاژ Ti-811 با ترکیب شیمیایی ذکر شده در جدول (۱) به عنوان آلیاژ پایه انتخاب شد. این آلیاژ با دارا بودن حدود ۸ درصد وزنی آلومینیوم، ۱درصد وزنی وانادیم و ۱درصد وزنی مولیبدن در دسته آلیاژهای نزدیک آلفا قرار می‌گیرد. در حین فرایند، آلومینیوم به عنوان پایدار کننده فاز آلفا و وانادیم و مولیبدن به عنوان پایدار کننده فاز بتا عمل می‌کنند و ریز ساختار آلیاژ در دمای اتاق شامل فاز آلفا در زمینه‌ای از فاز بتا است [17]. در این پژوهش نیز ابتدا با روش آنالیز حرارتی به کمک دستگاه STA 504 دمای استحاله بتا (دمای تبدیل فاز آلفا به فاز بتا) برابر با ۱۰۳۰°C تعیین شد و در ادامه با دانستن دمای استحاله بتا، فرایند سیکل عملیات حرارتی بتا آنیل طراحی که در طی آن آلیاژ به دمایی بالاتر از دمای استحاله بتا گرم شده (در این پژوهش ۱۰۵۰°C) و برای اطمینان از حصول ساختار تک فاز بتا یک ساعت در این دما نگه داشته شده و سپس در حمام آب هم‌دمای محیط فروبرده شده است. ریز ساختار حاصل از این سیکل، دسته‌هایی از فاز آلفای لایه‌ای (رنگ تیره در تصاویر میکروسکوپ الکترونی) در زمینه‌ای از فاز بتا است که در شکل (۱) نشان داده شده است. به منظور شبیه‌سازی شرایط آهنگری گرم آزمایش فشار گرم به کار گرفته شد. برای آزمایش فشار در ابتدا استوانه های با ارتفاع و قطر به ترتیب ۱۲ و ۸ میلی‌متر با استفاده از وایرکات تهیه شدند. آزمون فشارگرم با دستگاه کشش- فشار زوئیک رول مدل Z250 با ظرفیت ۲۵ تن مجهز به کوره مقاومتی (حداکثر دما ۱۲۵۰ °C) با دقت ±۵°C انجام شد. در این پژوهش برای کنترل دما از ترموکوپل نوع K، در تماس با نمونه و به منظور کاهش اثر اصطکاک در تغییر شکل دما بالا از روان کار پودر گرافیت استفاده شد. آزمون فشار در دماهای ۹۵۰، ۹۷۵، ۱۰۰۰، ۱۰۲۵، ۱۰۵۰ و ۱۰۷۵°C با نرخ کرنش اعمالی ۰/۰۰۱- ۰/۰۱، ۰/۱ و $1s^{-1}$ و کرنش حقیقی ۰/۶ انجام شد. برای اجرای آزمون ابتدا نمونه‌ها به دمای تغییر شکل گرم شده و ۱۵ دقیقه در این دما نگه داشته شدند تا ساختار تعادلی ایجاد شود، سپس تغییر شکل انجام و پس از آن به منظور حفظ ساختار حاصل از تغییر شکل نمونه‌ها فوری در حمام آب هم دمای محیط کوئینچ شدند. شکل (۲) طرحواره‌ای از فرایند تغییر شکل را نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از آزمون فشار به صورت منحنی‌های تنش حقیقی-کرنش حقیقی است که قبل از تحلیل، اثر گرمای حاصل از تغییر شکل بر روی آنها اصلاح شده است. به منظور بررسی ریزساختاری، پس از انجام تغییر شکل ابتدا نمونه‌ها در امتداد محور فشار برش داده شده و پس از آماده سازی سطح در محلول (مخلوطی از HNO_3، HF و H_2O) با نسبت‌های ۱، ۳ و ۶ در صد حجمی) [4] به مدت زمان ۴۰ تا ۶۰ ثانیه حکاکی شدند. برای تصاویر ریزساختاری از میکروسکوپ نوری مارک الیمپوس مدل GX51 مجهز به دوربین دیجیتال و میکرو سکوپ الکترونی روبشی مدل Prox، ساخت شرکت Phenom استفاده شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده

عنصر	درصد وزنی
Ti	پایه
Al	۷/۳۵
Mo	۰/۷۵
V	۰/۷۵
Fe	۰/۳
C	۰/۰۸



شکل ۱ ریزساختار آلیاژ بعد از کوئینچ از دمای بالاتر از استحاله بتا (°C ۱۰۵۰) : (الف) تصویر میکروسکوپ نوری، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی



شکل ۲ طرحواره سیکل آزمون فشار در کنارعملیات حرارتی فلز پایه

نتایج

تحلیل منحنی‌های سیلان

در تغییر شکل فشار گرم، بخشی از انرژی نغییر شکل به انرژی گرمایی تبدیل می‌شـود، که منجر به افزایش دمای نمونه به خصوص در موادی با رسانایی حرارتی کم می‌شود. این تغییرات در دما سبب بروز خطاهایی در منحنی سیلان می شود. یکی از این خطاها کاهش قابل توجه سطح تنش پس از تنش حداکثری است. بنابراین منحنی‌های سیلان حاصل از آزمایش نمی‌تواند منعکس‌کننده رفتار سیلان صحیح از مواد باشد. میزان افزایش دما ناشی از گرمای تغییر شکل به کمک رابطه (۱) محاسبه می‌شود.

$$\Delta T = \frac{\lambda\eta}{\rho C_p}\int \sigma d\varepsilon \qquad (۱)$$

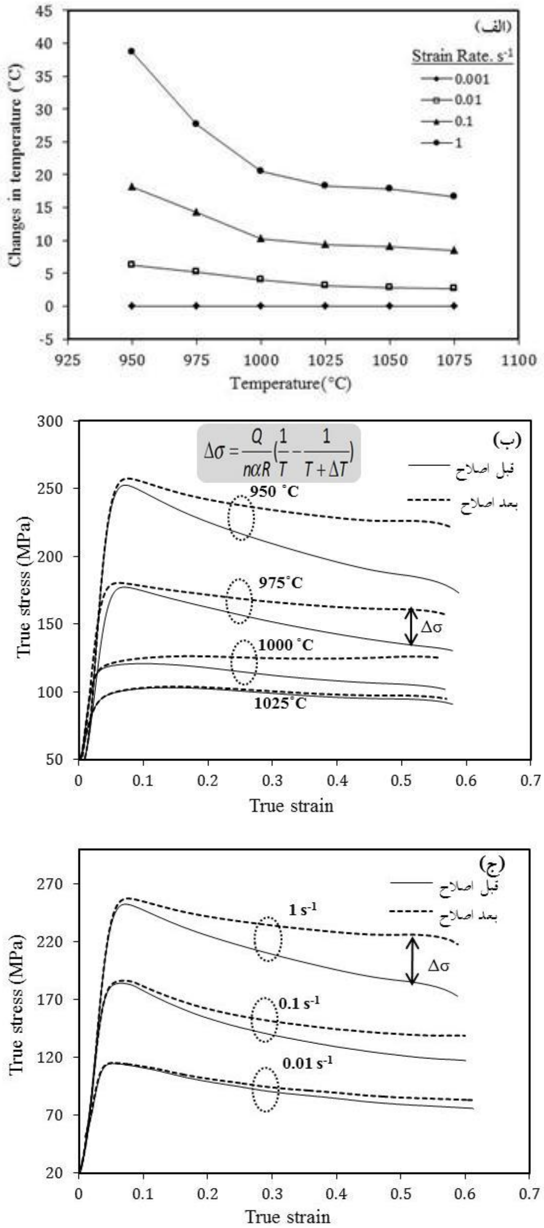
که در این رابطه ΔT افزایش دما، η فاکتور اصلاح آدیاباتیک، σ و ε به ترتیب تنش حقیقی (MPa) و کرنش حقیقی، C ظرفیت حرارتی و ρ دانسیته از مواد است [18]. λ برابر با ۰/۹۵، کسر انرژی تغییر شکل که به گرما تبدیل می شود [19]. فاکتور اصلاح آدیاباتیک در نرخ کرنش‌های ۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱ و $1s^{-1}$ به ترتیب تقریبا برابر با ۰، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۰/۷۵ است [20]. ظرفیت حرارتی و دانسیته از آلیاژ Ti-811 به ترتیب برابر با ۵۰۲ j/kg.k و ۴/۳۷ g/cm^3 است [17]. شکل (۳) میزان افزایش دما تحت اثر دمای تغییر شکل را نشان می‌دهد. بر اساس شکل در دمای ثابت با افزایش نرخ کرنش میزان تغییر دما افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه، در نرخ کرنش بالا فرایند تغییر شکل در زمان کوتاهی کامل شده و زمان کافی برای پخش شدن گرما وجود ندارد، میزان افزایش دما در نرخ کرنش های بالا بیشتر است. همچنین در نرخ کرنش ثابت با افزایش دمای تغییر شکل میزان تغییر دما کاهش می‌یابد. نتایج مشابه در تغییر شکل گرم آلیاژ Ti-5.5Al-1Fe توسط کویکی [21] گزارش شده است. با توجه به شکل (۳) میزان افزایش دما در تغییر شکل آلیاژ Ti-811 قابل توجه بوده و باید اثر آن بر نمودارهای سیلان اصلاح شود، اما در نرخ کرنش‌های ۰/۰۱و ۰/۰۰۱ حداکثر تغییر دما برابر با ۵/۸ است بنابراین می‌توان از تأثیر گرمای تغییر شکل بر منحنی‌های سیلان در این نرخ کرنش‌ها صرف نظر کرد. پس از محاسبه افزایش دما ناشی از گرمای تغییر شکل می‌توان میزان تغییر تنش سیلان را با رابطه (۲) محاسبه کرد.

$$\Delta\sigma = \frac{Q}{n\alpha R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\Delta T}\right) \qquad (۲)$$

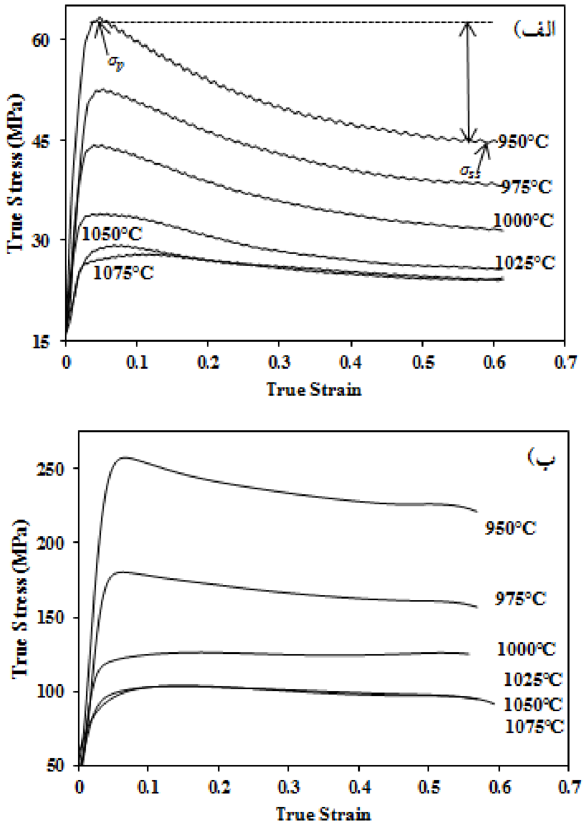
که در این رابطه Q انرژی فعال‌سازی (KJ/mol)، R ثابت گازها (۸/۳۱۴J/mol.K)، T دمای تغییر شکل، ΔT میزان افزایش دما، n توان تنشی و α ثابت مواد هستند. نحوه اصلاح و محاسبه پارامترهای یاد شده به تفصیل در مرجع [19] آورده شده است. با محاسبه پارامترهای به کار رفته در رابطه (۲) در نهایت

اختلاف تنش منحنی در حالت اصــلاح نشــده و اصــلاح شــده محاسبه می شود. در شکل (۳-ب) و (۳-ج) منحنی‌های سیلان قبل و بعد از اصلاح اثر گرمای تغییر شکل نشان داده شده است. براساس مقایسه بین منحنی‌های سیلان اصلاح شده و منحنی‌های حاصل از آزمایش تجربی، اختلاف دما منجر به افزایش مقاومت به تغییر شکل، به خصوص در دماهای پایین می شود. علاوه بر این موقعیت تنش ماکزیمم (تنش پیک) تغییر نمی‌کند، بنابراین اصلاح دمای تغییر شکل قواعد ماکرو سکوپی از تغییر شکل را تغییر نمی‌دهد. در کرنش‌های کم تفاوت دو منحنی بســیار کم اســت، اما با افزایش کرنش، منحنی اصــلاح شــده به طور قابل توجهی بالاتر از منحنی اصــلاح نشــده قرار می‌گیرد. منحنی‌های تنش حقیقی- کرنش حقیقی حاصل از آزمون فشار برای دماهای مختلف و دو نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱ و $1s^{-1}$ پس از اصــلاح اثر گرمای تغییر شکل در شکل (۴) نشان داده شده است. بر اساس شکل‌ها، پارامترهای تغییر شکل بر منحنی‌های سیلان اثر گذار است. به طور کلی، تنش‌های سیلان با افزایش دمای تغییر شکل کاهش می یابد و با افزایش نرخ کرنش افزایش می یابد. کاهش تنش سیلان با افزایش دما، را می‌توان به فعال سازی حرارتی که منجر به تسریع فرایندهای نفوذ در دماهای بالا می شود نسبت داد [22]. برای تمام وضعیت‌های تغییر شکل، در ابتدای آزمون فشار، سطح تنش بدون تغییر قابل توجه در کرنش افزایش یافته و به یک مقدار تنش حداکثر می‌رسد. این افزایش سطح تنش با افزایش کرنش به اثر کرنش ســختی ناشــی از تولید و تجمع نابه‌جایی‌ها مرتبط اســت. تنش حداکثر در تمام وضــعیت‌ها در کرنش‌هایی کمتر یا برابر با ۰/۱ مشاهده می شود. در ادامه فرایند و با افزایش کرنش، سطح تنش سیلان کاهش یافته و کار نرمی اتفاق می‌افتد و نمودار به یک حالت صــاف و پایدار می‌رســد. نرمی ســیلان به دلیل ترکیبی از اثر گرمای تغییر شــکل و پدیده‌های ریزســاختاری اســت، که در دماهای پایین مشــهودتر است. با توجه به اینکه اثر گرمای تغییر شکل از منحنی‌ها حذف شده دلیل نرمی می‌تواند تحولات ریز ساختاری نظیر تغییر کسر حجمی و مورفولوژی فاز آلفا برای ناحیه دو فازی و نیز پدیده بازیابی و تبلور مجدد فاز بتا برای ناحیه تک فازی باشــد [23]. یک تفاوت قابل توجه در شکل کلی از منحنی‌های تنش-کرنش تفاوت مقدار نرمی سـیلان اسـت. نرمی سـیلان که به صـورت اختلاف تنش حالت پایدار با تنش پیک تعریف می‌شــود برای همه وضـعیت‌های تغییر شـکل بالای دمای اسـتحاله بتا کمتر از مقدار نرمی سیلان برای وضعیت‌های تغییر شکل پایینتر از دمای استحاله بتا است. منحنی‌های سیلان برای تمام دماها و در نرخ کرنشs^{-1}۰/۰۰۱ دارای دندانه هایی اســت که، نشــان‌دهنده ناپایداری سیلان پلاستیک از مواد است. وجود این منحنی‌های دندانه‌دار در تغییر شــکل دمای اتاق و دمای بالا از ســایر مواد نظیر آلومینیوم و فولاد [24] و همچنین آلیاژهای تیتانیم IMI834 [25] و Ti-64 [23] گزارش شــده اســت. برای تحلیل نمودارها دو وضعیت تغییر شکل در ناحیه تک فاز بتا و تغییر شکل در ناحیه دوفازی در نظر گرفته می‌شــود. در طول تغییر شــکل در ناحیه تک فاز بتا و نرخ کرنشs^{-1}۰/۰۰۱ ، تمام منحنی های سیلان شامل یک نقطه حداکثری هستند که با ادامه تغییر شکل به حالت صاف و پایدار می‌رسد. به طور کلی، وجود این نقطه حداکثر در منحنی‌ها نشــان دهنده پدیده تبلور مجدد در حین تغییر شـکل اسـت [26]. مؤمنی و عباسـی [13] در تغییر شـکل آلیاژ Ti-64 نتیجه مشابه در رفتار سیلان گزارش کرده و وجود نقطه حداکثری را ناشی از وقوع تبلور مجدد دینامیکی در فاز بتا دانســته‌اند. اما در نرخ کرنش برابر با $1s^{-1}$ منحنی‌های ســیلان برخلاف منحنی‌هـا در نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱، بـدون نقطـه حداکثری ظاهر می‌شــوند. صــاف بودن منحنی‌ها و عدم وجود نقطه تنش حداکثری نشــان‌دهنده پدیده بازیابی دینامیکی فاز بتا در نرخ کرنش‌های بالا اسـت. اما در طول تغییر شـکل در ناحیه دوفازی، تمام منحنی‌ها نقطه تنش حداکثری و به دنبال آن افت در تنش ســیلان را نشــان می‌دهند که با توجه به وجود دو فاز می‌تواند حاکی از تحولات ریزساختاری نظیر تغییر کسر حجمی فاز آلفا و بتا در اثر تغییر فاز دینامیکی، تغییر مورفولوژی فاز آلفا نظیر کروی شــدن و موجی شــدن لایه‌های آلفا باشـد. یک نکته قابل ذکر در مورد رفتار منحنی ها در دمای $1000^{\circ}C$، تفاوت شکل منحنی در نرخ کرنش پایین و بالا است. بر اساس شکل‌ها منحنی ســیلان در دمای $1000^{\circ}C$و نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱ دارای یک نقطه تنش حداکثری واضح است که با افزایش کرنش نرمی ســیلان اتفاق می‌افتد اما با افزایش نرخ‌کرنش به $1s^{-1}$، این نقطه تنش حداکثری کاملا از بین رفته و منحنی مشــابه با منحنی‌های ناحیه تک فاز صــاف اســت. این پدیده می‌تواند بیانگر تغییر فاز دینامیکی فاز آلفا به بتا و وقوع بازیابی دینامیکی در ریزســاختار باشد. در پدیده تغییر فاز دینامیکی، به سبب کرنش دمای تغییر

شکل افزایش یافته و شرایط برای تشکیل فاز پایدار در دمای بالا (فاز بتا) را فراهم می‌آورد [22]. علاوه بر شکل ظاهری منحنی‌های سیلان، بر اساس پارامترهای دیگری نظیر تغییرات نرخ کارسختی و نیز محاسبه تنش بحرانی می‌توان وقوع پدیده‌های تبلور مجدد و بازیابی دینامیکی را مورد بررسی قرار داد که در ادامه آورده شده است.



شکل ۳ (الف) تغییرات دمایی ناشی از تغییر شکل در دماها و نرخ-کرنش‌های مختلف، (ب) تغییرات منحنی‌های سیلان بعد از اصلاح اثر گرمای تغییر شکل در دماهای مختلف و نرخ‌کرنش ثابت $1\ s^{-1}$، (ج) تغییرات منحنی‌های سیلان در نرخ کرنش‌های مختلف و دمای ثابت ۹۵۰°C



شکل ۴ منحنی‌های تنش حقیقی- کرنش حقیقی برای آلیاژ Ti-811 در دو نرخ کرنش، (الف) s^{-1} ۰/۰۰۱ و (ب) s^{-1} ۱

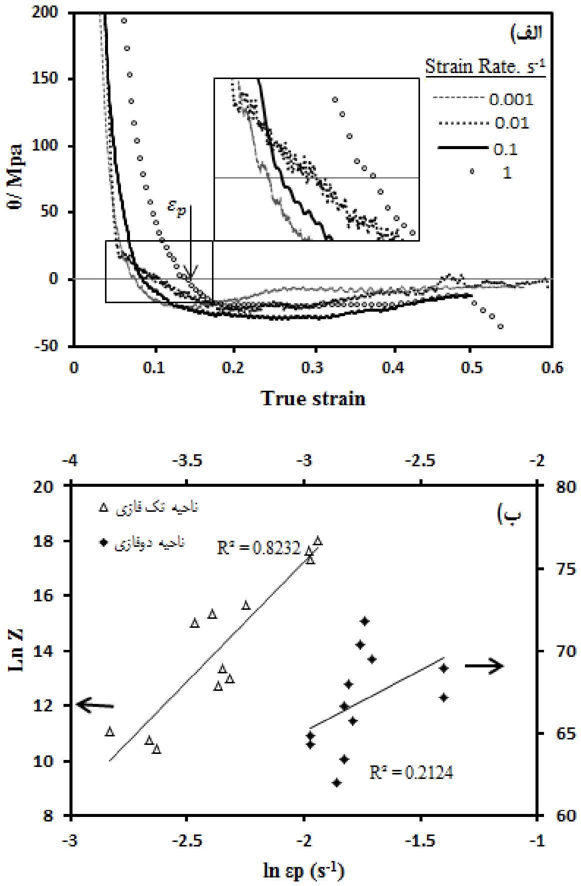
تحلیل ترمودینامیکی نتایج مکانیکی

تغییرات نرخ کارسختی (θ یا همان شیب منحنی تنش-کرنش) با کرنش در شکل (۵) می‌تواند وقوع یا عدم وقوع تبلور مجدد را مشخص کند. در شکل (۵) منحنی‌های نرخ کارسختی بر حسب کرنش برای دمای ۱۰۷۵°C به عنوان نماینده ناحیه تک فازی رسم شده است. بر اساس شکل برای تمام وضعیتها، مقدار پارامتر θ در ابتدا زیاد است که نشان دهنده غلبه کارسختی در مراحل اولیه تغییر شکل است، اما با افزایش کرنش نرخ کارسختی کاهش یافته و به صفر می‌رسد. کرنشی که در آن نرخ کارسختی برابر با صفر می‌شود به عنوان کرنش حداکثری تعریف می‌شود، که در شکل با فلش ε_p مشخص شده است و نقطه آغازین نرمی سیلان است. در ادامه و با افزایش بیشتر کرنش، نرخ کارسختی همچنان کاهش یافته و منفی می‌شود که نشان دهنده وقوع پدیده‌های ریزساختاری منجر به نرمی سیلان است. بر اساس نتایج ارائه شده در تحقیقات [13,27] وقتی منحنی‌های نرخ کارسختی در نرخ

کرنش‌های مختلف همگی در یک کرنش تقریبا یکسان به صفر برسند، این عامل منعکس‌کننده کرنش حداکثری یکسان برای تمامی نرخ کرنش‌ها است. بنابراین، کرنش حداکثری برای شروع نرمی سیلان به نرخ کرنش و در نتیجه به پارامتر زنر هولمان وابسته نیست. چنین رفتاری در تضاد با آلیاژی است که تبلور مجدد در آن اتفاق می‌افتد. اما زمانی که در ریزساختار تبلور مجدد دینامیکی اتفاق بیفتد منحنی‌های نرخ کارسختی در کرنش‌های مختلف به صفر می‌رسند، به عبارتی کرنش حداکثری وابسته به نرخ کرنش و در نتیجه وابسته به پارامتر زنر هولمان است. منحنی‌های نرخ کارسختی بر حسب کرنش برای دمای ۱۰۷۵°C در کرنش‌های متفاوت به صفر رسیده است که نشان‌دهنده وقوع تبلور مجدد در ریزساختار است. همچنین می‌توان به کمک رابطه (۳) مقدار پارامتر زنر هولمان را محاسبه کرده و مقادیر پارامتر زنر بر حسب کرنش پیک را رسم کرد.

$$Z = \dot{\varepsilon} \mathrm{Exp}\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (۳)$$

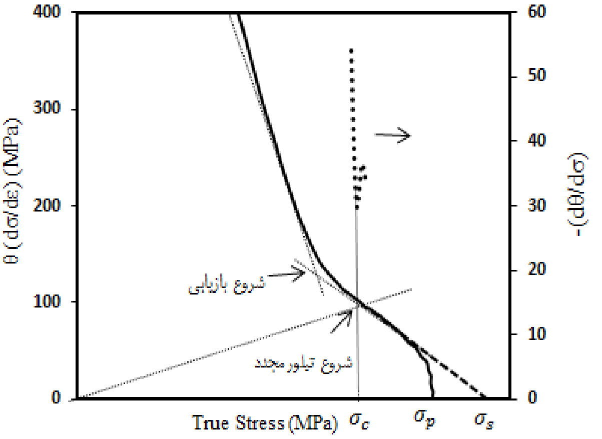
در این رابطه Q انرژی فعال‌سازی است که از داده‌های حاصل از منحنی‌های سیلان محاسبه می‌شود، T دمای تغییر شکل بر حسب کلوین و R ثابت گازها است. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای ناحیه دوفازی و تک فازی متفاوت و به ترتیب برابر با ۷۳۰ و ۱۹۴kJ است که با جایگذاری این مقادیر و مقادیر نرخ کرنش در رابطه پارامتر زنر محاسبه می‌شود. شکل (۵-ب) وابستگی کرنش پیک به پارامتر زنر هولمان برای ناحیه دوفازی و تک فازی را نشان می‌دهد که بر اساس شکل مشخص است در ناحیه تک فازی بین کرنش حداکثری و پارامتر زنر هولمان رابطه برقرار است در حالی که در ناحیه دوفازی ارتباط وجود ندارد. بنابراین نرمی سیلان در ناحیه دو فازی ناشی از پدیده‌هایی جز تبلور مجدد است، اما نرمی سیلانی که در منحنی‌های تنش- کرنش ناحیه تک فازی مشاهده می‌شود ناشی از تبلور مجدد و بازیابی دینامیکی حین تغییر شکل است. همان طور که در منحنی‌های سیلان نیز مشاهده شد برای ناحیه تک فازی منحنی‌ها در نرخ کرنش $۰/۰۰۱s^{-1}$ دارای نقطه تنش حداکثری هستند که با افزایش نرخ کرنش به $1s^{-1}$ منحنی‌ها صاف و بدون نقطه حداکثری ظاهر می‌شوند که نشان‌دهنده غلبه بازیابی دینامیکی است.



شکل ۵ (الف) منحنی‌های نرخ کارسختی بر حسب کرنش در دمای ۱۰۷۵°C و (ب) ارتباط بین کرنش حداکثری و پارامتر زنر هولمان

در آخر رسم منحنی‌های نرخ کار سختی و قرینه مشتق آن نسبت به تنش، به ترتیب وقوع بازیابی یا تبلور مجدد در ریز ساختار و تنش بحرانی برای شروع آنها در ناحیه تک فازی و تأیید گفته‌های پیشین را مشخص می‌کند. در شکل (۶) منحنی تغییرات نرخ کارسختی بر حسب تنش برای دمای ۱۰۵۰°C و نرخ کرنش $۰/۱ s^{-1}$ مشاهده می‌شود، منحنی از سه بخش تشکیل شده است که دو بخش آن تقریبا خطی و بخش سوم غیرخطی است. برای بخش خطی اول، در تنش‌های کم با افزایش سطح تنش نرخ کار سختی با سرعت کاهش می‌یابد. به عبارتی شیب بخش اول با رسیدن به یک کرنش بحرانی کاهش یافته و بخش خطی دوم آغاز می‌شود. این کرنش، در حقیقت کرنشی است که تشکیل دانه‌های فرعی آغاز شده و بازیابی دینامیکی آغاز می‌شود که در شکل (۶) با فلش مشخص شده است. پس از این نقطه شیب منحنی همچنان کاهش می‌یابد تا در انتهای ناحیه خطی دوم و رسیدن به تنش بحرانی (σ_c)، تبلور مجدد دینامیکی آغاز

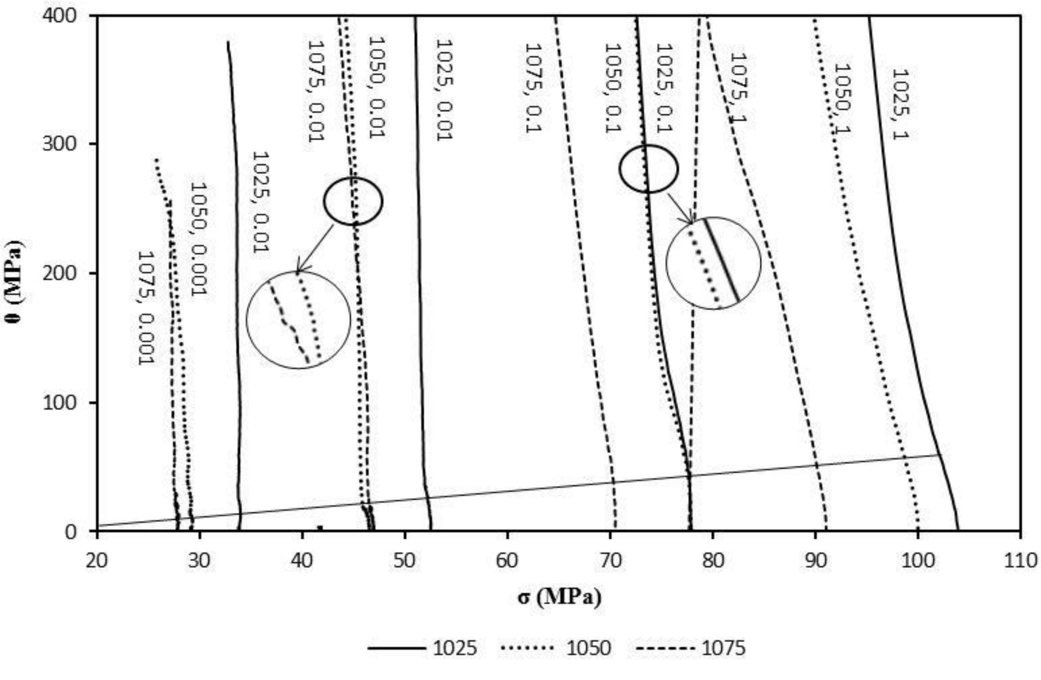
شود. تنش بحرانی برای هر و ضعیت تغییر شکل برابر با تنشی است که در آن منحنی قرینه مشتق نرخ کارسختی (منحنی نقطه‌چین) بر حسب تنش یک نقطه حداقل را نشان دهد.



شکل ۶ منحنی‌های تغییرات نرخ کارسختی Ti-811 (منحنی خط پر) و مشتق آن (منحنی نقطه چین) نسبت به تنش حقیقی در دمای ۱۰۵۰°C و نرخ کرنش s^{-1} ۰/۱

پس از این نقطه، نرخ کار سختی دوباره با سرعت بیشتری کاهش یافته و به نقطه تنش حداکثری (σ_p)، که در آن نرخ کار سختی برابر با صفر است، می‌رسد. در نهایت برون‌یابی از بخش خطی نمودار، محور تنش را در تنش اشباع (σ_s)، که برای پیش‌بینی فرایند بازیابی به کار می‌رود، قطع می‌کند.

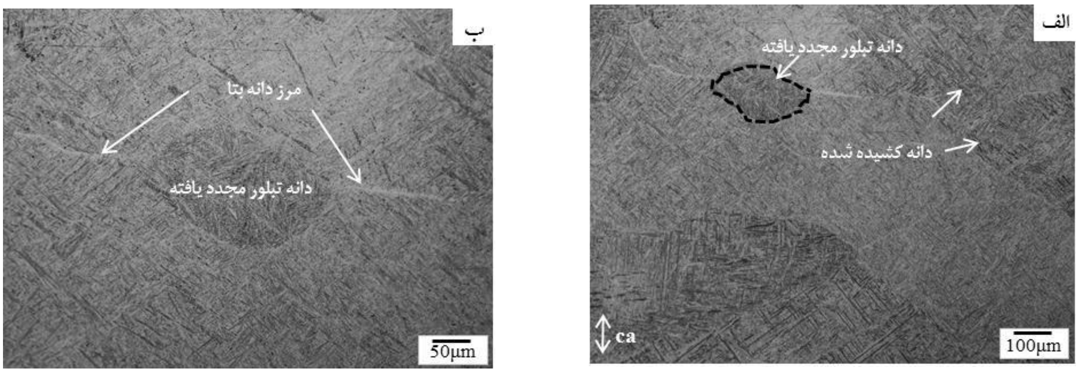
بر اساس این توضیحات اگر در ساختار تبلور مجدد دینامیکی اتفاق بیفتد، منحنی θ–σ در شکل (۶) به صورت خط پر است، اما اگر بازیابی دینامیکی اتفاق بیفتد منحنی به صورت خط چین است [۲۸]. منحنی‌های تغییرات نرخ کارسختی بر حسب تنش در دماها و نرخ کرنش‌های مختلف به صورت مجموع در شکل (۷) نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود در تمامی دماها و در نرخ کرنش‌های کمتر از s^{-1} ۰/۱ شکل ظاهری منحنی‌ها مشابه با منحنی وقوع تبلور مجدد است، اما با افزایش نرخ کرنش به s^{-1} ۱ تغییر شیب منحنی‌ها نشان‌دهنده رفتار بازیابی دینامیکی است. قابل ذکر است که با افزایش دما تمایل به بازیابی بیشتر و تبلور مجدد کمتر می‌شود. همچنین به طور کلی با افزایش دما و کاهش نرخ کرنش (افزایش مدت زمان پخش حرارت) به دلیل کاهش چگالی نابه‌جایی‌ها در اثر بازآرایی و حذف، نرخ کار سختی کاهش می‌یابد. نتایج مشابه در تغییر شکل گرم آلیاژ Ti-64 توسط پورتانوید و همکاران [29] گزارش شده است.



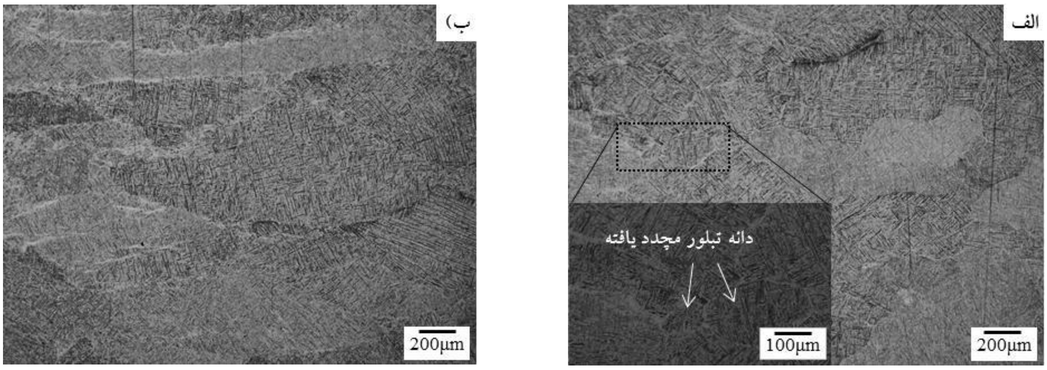
شکل ۷ تغییرات نرخ کارسختی آلیاژ Ti-811 در دماها و نرخ‌کرنش‌های متفاوت

مشاهدات ریزساختاری

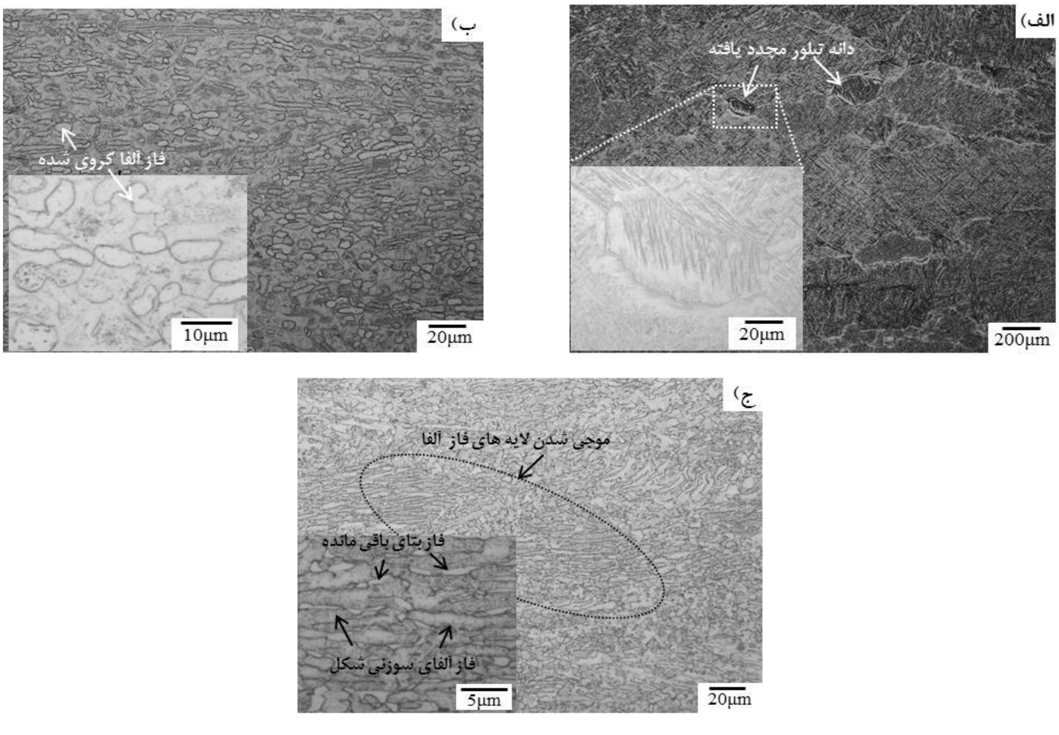
تحلیل‌های مکانیکی به خوبی نشان داد که در ناحیه تک فاز بتا دو پدیده بازیابی و تبلور مجدد دینامیکی به ترتیب در نرخ کرنش‌های بالا و پایین اتفاق می‌افتد، در ادامه تصاویر ریزساختاری نیز تأیید کننده این پدیده‌ها در ناحیه تک فاز هستند. تصاویر ریزساختار ناحیه تک فاز بتا برای دمای ۱۰۵۰˚C و نرخ کرنش $۰/۰۰۱s^{-1}$ در شکل (۸) نشان داده شده است. بر اساس شکل در نرخ کرنش $۰/۰۰۱\ s^{-1}$ ریزساختار شامل دانه‌های کشیده شده (Elongated grain) فاز بتا است که با دانه‌های کوچک حاصل از تبلور مجدد (Rex grain) احاطه شده‌اند. وجود این ریزساختار تأیید کننده وقوع تبلور مجدد در ناحیه تک فاز بتا است. قابل ذکر است که دانه‌های کوچک تبلور مجدد کسر حجمی کمی از ریزساختار را به خود اختصاص می‌دهند که دلیل آن نرخ بالای بازیابی و نفوذ در خود سریع فاز بتا است [25,28]. ریزساختار برای دمای ۱۰۷۵˚C در دو نرخ کرنش $۰/۰۰۱s^{-1}$ و $۱s^{-1}$ در شکل (۹) نشان داده شده است. بر اساس شکل‌ها در نرخ کرنش $۰/۰۰۱s^{-1}$ ریزساختار شامل دانه‌های کوچک تبلور مجدد است که با افزایش نرخ کرنش به $۱\ s^{-1}$ تنها دانه‌های کشیده شده قابل مشاهده است که نشان از وقوع بازیابی دینامیکی است. دلیل این پدیده اثر زمان با تغییر نرخ کرنش است، در نرخ کرنش‌های پایین زمان کافی برای رشد دانه‌های تبلور مجدد وجود دارند اما در نرخ کرنش بالا هرچند چگالی نابه‌جایی بالاتر است اما به دلیل زمان کوتاه تغییر شکل تنها بازآرایی نابه‌جایی‌ها اتفاق می‌افتد و دانه‌های جدید ایجاد نمی‌شود یا در صورت ایجاد، فرصت کافی برای رشد ندارد. تحقیقات دیگر در زمینه تغییر شکل آلیاژهای تیتانیم در محدوده تک فاز بتا نیز هر چند وقوع تبلور مجدد دینامیکی را گزارش کرده‌اند اما بیان داشته‌اند که دانه‌های حاصل از تبلور مجدد کسر کمی از ریزساختار را به خود اختصاص می- دهند. جهازی و همکاران [11] و وانجارا و همکاران [30] در تغییر شکل گرم آلیاژ نزدیک آلفا IMI834 بازیابی دینامیکی در کنار تبلور مجدد جزئی را به عنوان مکانیزمهای تغییر شکل در دماهای بالاتر از استحاله بتا گزارش کرده‌اند. هان و همکاران [31] در تغییر شکل آلیاژ نزدیک آلفا، Ti600 وقوع بازیابی دینامیکی در وضعیت بتا فورج را تأکید کرده‌اند. وقوع بازیابی به ساختار bcc و نیز انرژی نقص چیده شدن بالا از فاز بتا مربوط است [32]. در ادامه شکل (۱۰) ریزساختار دماهای ۱۰۲۵˚C، ۱۰۰۰˚C و ۹۷۵˚C را نشان می‌دهد. همان طور که پیش از این گفته شد دمای استحاله بتا برای این آلیاژ برابر با ۱۰۳۰˚C تخمین زده شد؛ بنابراین ریزساختار دمای ۱۰۲۵˚C باید شامل دو فاز آلفا و بتا باشد اما مشاهدات ریزساختاری (شکل ۱۰–الف) برای این دما مشابه با دماهای ناحیه تک فاز بتا است. دلیل این پدیده تغییر فاز دینامیکی ناشی از کرنش است. در این پدیده گرمای حاصل از تغییر شکل منجر به افزایش دمای تغییر شکل به بالاتر از دمای استحاله بتا شده که در نتیجه آن فاز آلفا به فاز بتا تبدیل می‌شود و بعد از کوئینچ مشابه با وضعیت بتا آنیل ساختار لایه‌ای مشاهده می‌شود. در مورد دمای ۱۰۲۵˚C این پدیده سبب شده که با افزایش دما به بالاتر از دمای استحاله تمام فاز آلفا به فاز بتا تبدیل شود که بعد از تغییر شکل و کوئینچ به صورت دانه‌های کشیده شده از فاز بتا مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است که مشابه با ناحیه تک فاز بتا در نرخ کرنش $۰/۰۰۱s^{-1}$ تبلور مجدد اتفاق افتاده و منحنی سیلان نیز نقطه حداکثری را نشان می‌دهد و در نرخ کرنش $۱s^{-1}$ بازیابی اتفاق افتاده که منحنی سیلان نیز صاف و بدون نقطه حداکثری ظاهر شده است (شکل ۴–ب). شکل (۱۰–ب) و (۱۰–ج) نشان‌دهنده ریزساختار ناحیه دو فازی برای دو دمای ۱۰۰۰˚C و ۹۵۰˚C هستند که کروی شدن آلفای لایه‌ای به عنوان اصلیترین پدیده مطرح است که با عنوان تبلور مجدد هندسی نیز شناخته می‌شود. در دمای ۱۰۰۰˚C کروی شدن لایه‌های آلفا کامل و واضح است اما با کاهش دما از ۱۰۰۰ به ˚C ۹۵۰ تنها موجی شدن لایه‌های آلفا که به عنوان مراحل مقدماتی برای کروی شدن به شمار می‌روند، مشاهده می‌شوند. همچنین کاهش کسر حجمی فاز آلفا با افزایش دما نشان از تغییر فاز دینامیکی فاز آلفا به بتا در حین تغییر شکل است. محاسبات نشان داد که کسر حجمی فاز آلفا برای دمای ۹۵۰˚C برابر با ۸۱٪ است که با افزایش دما به ۱۰۰۰˚C به ۲۱٪ کاهش می‌یابد. در تحلیل منحنی‌های سیلان گفته شد که در دمای ۱۰۰۰˚C و نرخ کرنش $۱s^{-1}$، منحنی صاف و بدون افت در تنش است، که دلیل آن افزایش قابل توجه کسر فاز بتا در اثر تغییر فاز دینامیکی است به طوری که در این نرخ کرنش کسر فاز بتا برابر با ۸۸٪ محاسبه شد. بر اساس نتایج ارائه شده در مورد رفتار تغییر شکل آلیاژ Ti-811 و با توجه به کاربرد این آلیاژ برای پره‌های توربین‌ها و کمپرسورها دمای ۱۰۰۰˚C می‌تواند دمای مناسب برای تغییر شکل باشد. در ساخت این پره‌ها نیاز به ساختار بایمودال از فاز آلفا و بتا است که ساختار لایه‌ای تأمین‌کننده مقاومت به خزش بالا و فاز آلفای هم محور تأمین‌کننده مقاومت به خستگی سیکل بالا است که این مهم در ریزساختار دمای ۱۰۰۰˚C محقق شده است و فاز آلفای هم محور در زمینه‌ای از فاز بتای لایه‌ای قرار گرفته است.



شکل ۸ ریزساختار دمای $1050^{\circ}C$ و نرخ‌کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱، حضور دانه‌های کشیده شده در جهت عمود بر محور فشار و دانه‌های کوچک تبلور مجدد روی مرزدانه‌ها



شکل ۹ ریزساختار در دمای $1075^{\circ}C$ و نرخ‌کرنش الف) s^{-1}۰/۰۰۱ ، ب) $1\ s^{-1}$



شکل ۱۰ ریزساختار حاصل از تغییر شکل در نرخ کرنش ثابت s^{-1}۰/۰۰۱ و دماهای ، (الف) $1025\ ^{\circ}C$ ، (ب) $1000\ ^{\circ}C$ ، (ج) $975\ ^{\circ}C$

نتیجه‌گیری

در این پژوهش رفتار تغییر شکل گرم آلیاژ Ti-811 با استفاده از آزمون فشـار گرم در محدوده دمایی ۹۵۰°C تا ۱۰۷۵۰°C و نرخ کرنش ۰/۰۰۱ تا $1s^{-1}$ تحت کرنش ثابت ۰/۶ مورد مطالعه قرار گرفت. مهمترین نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به‌صورت زیر عنوان نمود.

۱. منحنی‌های سیلان نشان داد که برای تمامی دماها پس از نقطه حداکثر تنش نرمی سیلان اتفاق می‌افتد، که با توجه به حذف اثر گرمای تغییر شـکل از منحنی‌ها تحولات ریزسـاختاری سبب این پدیده است.

۲. تمامی دماهای ناحیه تک فاز در نرخ کرنش s^{-1} ۰/۰۰۱ نقطه تنش حداکثری را در کرنش‌هایی کمتر از ۰/۱ نشان دادند که پس از آن منحنی دچار افت تنش شده و در نهایت به حالت پایدار تبدیل می‌شود که این نشانه‌ها مشابه با وقوع تبلور مجدد دینامیکی در ریزساختار است.

۳. تحلیل‌های مکانیکی نظیر منحنی‌های نرخ کارسختی بر حسب کرنش نشان داد که کرنش حداکثری برای دماهای ناحیه تک فاز متفاوت و وابسته به پارامتر زنر هولمان است در حالی که برای دماهای ناحیه دو فازی کرنش حداکثری تقریبا ثابت است که این موضوع تأییدکننده وقوع تبلور مجدد دینامیکی در ناحیه تک فاز بتا و وقوع تحولاتی غیر تبلور مجدد در ناحیه دو فازی است.

۴. منحنی‌های نرخ کارسختی بر حسب تنش نشان داد که برای ناحیه تک فازی در نرخ کرنش‌های کمتر از $0/1s^{-1}$ تبلور مجدد دینامیکی و در نرخ کرنش‌های بالاتر از $0/1s^{-1}$ بازیابی دینامیکی اتفاق می‌افتد.

۵. در ناحیه دو فازی پدیده کروی شدن و موجی شدن لایه‌های آلفا در کنار تغییر فاز دینامیکی ناشـی از کرنش مهمترین پدیده‌های ریزساختاری هستند.

۶. بر اساس نتایج ارائه شده در مورد رفتار تغییر شکل آلیاژ Ti-811 و با توجه به کاربرد این آلیاژ برای پره‌های توربین موتور جت دمای ۱۰۰۰°C می‌تواند دمای مناسب برای تغییر شکل باشد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] L. J. Huang, L. Geng, A. B. Li, X. P. Cui, H. Z. Li, and G. S. Wang, "Characteristics of hot compression behavior of Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si alloy with an equiaxed microstructure", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 505, pp. 136–143, (2009).

[2] Z. Ding, Z. Jiao, Metallic Materials for Making Multi-Scaled Metallic Parts and Structures, *Elsevier Ltd.* vol. 1, pp. 1-20, (2020).

[3] I. J. Polmear, *Light Alloys*, 4th ed. Melbourne, Australia, (2006).

[4] H. G. Wang, F. Wang, and Y. P. Song, "Effects of heat treatment on microstructures and properties of Ti811 alloys", *Applied Mechanics and Materials*, vol. 119, pp. 1032–1035, (2012).

[5] X. Shi, W. Zeng, Y. Long, and Y. Zhu, "Microstructure evolution and mechanical properties of near- a Ti-8Al-1Mo-1V alloy at different solution temperatures and cooling rates", *Journal of alloys and compounds*, vol. 727, pp. 555–564, (2017).

[6] B. Saha, B. Jana, J. S. Yadav, and C. H. R. Krishna, "Development and certification of Ti-8AI-1Mo-IV alloy for HP compressor blades for Adour engine applications", *Bulletin of Materials Science*, vol. 19, pp. 661 669, (1996).

[7] G. S. Prabhunandan and H. V Byregowda, "Study on Ti-8Al-1Mo-1VAlloy (Near Alpha Alloy) Steam Turbine Rotor Blade using FEA", *Proceedings of the 4th International Conference on Multidisciplinary Research & Practice*

(41CMRP-2017), India. vol. 3, pp. 28–30, (2017).

[8] G. J. Tchein *et al.*, "Analytical modeling of hot behavior of Ti-6Al-4V alloy at large strain", *Materials Design*, vol. 161, pp. 114–123, (2019).

[9] H. Matsumoto, K. Yoshida, S. H. Lee, Y. Ono, and A. Chiba, "Ti-6Al-4V alloy with an ultrafine-grained microstructure exhibiting low-temperature-high-strain-rate superplasticity", *Materials Letters*, vol. 98, pp. 209–212, (2013).

[10] M. Zakaria and X. Wu, "Response of titanium alloys to high strain rate deformation", *Materials Science and Technology*, vol. 21, pp. 225–231, (2005).

[11] P. Vo, M. Jahazi, and S. Yue, "Recrystallization during thermomechanical processing of IMI834", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 39, pp. 2965–2980, (2008).

[12] S. Luo, D. Zhu, L. Hua, D. Qian, S. Yan, and F. Yu, "Effects of Process Parameters on Deformation and Temperature Uniformity of Forged Ti-6Al-4V Turbine Blade", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 25, pp. 4824–4836, (2016).

[13] A. Momeni and S. M. Abbasi, "Effect of hot working on flow behavior of Ti-6Al-4V alloy in single phase and two-phase regions", *Materials Design*, vol. 31, pp. 3599–3604, (2010).

[14] X. Zhou, K. Wang, S. Lu, X. Li, R. Feng, and M. Zhong, "Flow behavior and 3D processing map for hot deformation of Ti-2.7Cu alloy", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, pp. 2652–2661, (2020).

[15] K. Yang *et al.*, "Very high cycle fatigue behaviors of a turbine engine blade alloy at various stress ratios", *International Journal of Fatigue*, vol. 99, pp. 35–43, (2017).

[16] S. Cao, C. Voon, S. Lim, B. Hinton, and X. Wu, "Cracking properties of a Ti-8Al-1Mo-1V alloy", *Corrosion science*, vol.7, pp. 1–12, 2016.

[17] R. Boyer and G. Welsch, *Materials Properties Handbook : Titanium Alloys*, 4th ed, (2007).

[18] H. Monajati, M. Jahazi, S. Yue, and A. K. Taheri, "Deformation Characteristics of Isothermally Forged UDIMET 720 Nickel-Base Superalloy", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 36, pp. 895–905, (2005).

[19] Y. Ma, F. Zhao, J. He, and J. Wang, "Correction of Flow Stress for Hot Compression of INCO718 Alloy," *International Conference on Manufacturing Science and Engineering (ICMSE 2015*), China, pp. 1431–1436, (2015).

[20] B. Guo, S. L. Semiatin, J. J. Jonas, and S. Yue, "Dynamic transformation of Ti–6Al–4V during torsion in the two-phase region", *Journal of Materials Science*, vol. 53, pp. 9305–9315, (2018).

[21] J. Koike, Y. Shimoyama, T. Okamura, and K. Maruyama, "Superplasticity assisted by stress-induced phase transformation in Ti-5.5AI-1Fe alloy", *Materials Science Forum*, vol. 304–306, pp. 183–188, (1999).

[22] Y. Su, F. Kong, F. You, X. Wang, and Y. Chen, "The high-temperature deformation behavior of a novel near-α titanium alloy and hot- forging based on the processing map", Vacuum, vol. 173, PP.1-30, (2019).

[23] Z. X. Zhang, S. J. Qu, A. H. Feng, J. Shen, and D. L. Chen, "Hot deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy: Effect of initial microstructure", *Journal of alloys and compounds*, vol. 718, pp. 170–181, (2017).

[24] P. Vo, "Flow and microstructure development of a near-alpha titanium alloy during thermomechanical processing", *Thesis Submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in Partial Fulfillment of the Requirements for the*

Degree of Doctor of Philosophy, Canada, (2009).

[25] P. Wanjara, M. Jahazi, H. Monajati, S. Yue, and J. P. Immarigeon, "Hot working behavior of near-α alloy IMI834", Materials Science and Engineering: A, vol. 396, pp. 50–60, (2005).

[26] R. Amirarsalani, M. Morakabati, and R. Mahdavi "Evaluating Hot Deformation Behavior of W360 Tool Steel By Hot Compression Test", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, vol. 40, pp. 113-131, (2021).

[27] A. Momeni, H. R. Ezatpour, M. Jahazi, P. Bocher, and G. R. Ebrahimi, "Dynamic recrystallization in Monel400 Ni-Cu alloy: Mechanism and role of twinning", Materials Science and Engineering: A, vol.744, pp. 376-385, (2018).

[28] S. M. Abbasi, A. Momeni, Y. C. Lin, and H. R. Jafarian, "Dynamic softening mechanism in Ti-13V-11Cr-3Al beta Ti alloy during hot compressive deformation", Materials Science and Engineering: A, vol. 665, pp. 154-160, (2016).

[29] J. Porntadawit, V. Uthaisangsuk, and P. Choungthong, "Modeling of flow behavior of Ti-6Al-4V alloy at elevated temperatures", Materials Science and Engineering: A, vol. 599, pp. 212–222, (2014).

[30] P. Wanjara, M. Jahazi, H. Monajati, and S. Yue, "Influence of thermomechanical processing on microstructural evolution in near-α alloy IMI834", Materials Science and Engineering: A, vol. 416, pp. 300–311, (2006).

[31] Y. Han, W. Zeng, Y. Qi, and Y. Zhao, "Optimization of forging process parameters of Ti600 alloy by using processing map", Materials Science and Engineering: A, vol. 52, pp. 393–400, (2011).

[32] G. Lianggang, F. Xiaoguang, Y. Gaofeng, and Y. He, "Microstructure control techniques in primary hot working of titanium alloy bars : A review", *Chinese Journal of Aeronautics*, vol.1, pp. 1-11, (2015).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 2, 2023. (51-66)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Investigation of microstructure and mechanical properties of aluminum alloy parts manufactured by Balouch Aluminum Co

Research Article

Raziyeh Shahriyari[1] Mahmood Sharifitabar[2] Mahdi Shafiee Afarani[3]

DOI: 10.22067/jmme.2023.81263.1105

1. Introduction

The most important challenging issue for those companies working in the field of casting of aluminum parts using scraps as raw materials is to control the chemical composition of the melt and to identify the most important impurity elements affecting the properties of the produced ingot. The quality of manufactured products is usually evaluated with various indicators such as chemical composition, microstructure and mechanical properties. Since the raw materials used by the Baloch Aluminum Company, as a large company active in the field of aluminum recycling, are different aluminum scraps such as bottles, profiles, rivets, cooling fins, etc., in this research, efforts were made to identify the most important impurity elements in the melt resulting from this type of charging. Then, the effect of these impurities on the microstructure and mechanical properties of the manufactured products was evaluated. The results of this research can be a guidance for other companies active in this field.

2. Materials and methods

In order to identify the metallurgical characteristics of the parts produced in Baloch Aluminum Co., various tests were conducted to determine the chemical composition, structure, microstructure and mechanical properties of the samples. In order to determine the chemical composition of the cast billets, samples were analyzed by optical emission spectroscopy analysis with a PMI MASTER SMART apparatus. To identify the phases in the alloy, X-ray diffraction analysis with copper wavelength (1.5406 Angstroms) was used by BRUKER Advanced D8 device. FESEM MIRA3 TESCAN field emission scanning electron microscope equipped with EDS-SAMX elemental dispersive spectrometer and KYKY field emission scanning electron microscope equipped with an OXFORD energy dispersive spectrometer were used to investigate the microstructural constituents, more precisely. Finally, in order to determine the mechanical properties of the billets, diagonal tensile test samples were prepared.

3. Results and discussion

6063 Aluminum alloy belongs to the aluminum-magnesium-silicon alloy series, whose standard composition contains 0.45 to 0.9 magnesium and 0.2 to 0.6 silicon. In addition, the percentage of iron as an important impurity should be less than 0.35wt.%, while copper and chromium concentrations should be less than 0.1% wt.%. However, in the chemical composition of the billet produced in Baloch Aluminum Company, the amount of silicon varied between 0.64 and 0.65wt.%, which is higher than the standard value. Furthermore, the Mg content changed between 0.22 and 0.26wt.%, which is significantly lower than the standard limit of this element in the composition of 6063 alloy. In addition, Fe content for the alloy varied between 1.0 and 1.12 wt. % which was almost three times the maximum limit of the concentration of this element in the standard composition of 6063 alloy.

Figure 1 shows the FESEM micrographs with different magnifications of the ingot produced by Baloch Aluminum Company. In addition to a very large solidification cavity, secondary phase particles are visible with a bright color contrast in a dark matrix. The volume fraction of secondary phase was estimated to be around 4%.

In order to identify the nature of the secondary phase, the EDS element distribution map analysis was employed. The results of this analysis are shown in Fig. 2. It can be seen that the matrix is rich in aluminum, but the secondary phase particles with a lamellar morphology have a lower amount of aluminum and a high percentage of iron. Finally, by considering the experimental and thermodynamic simulation

*Manuscript received: May 2, 2022, Revised, April 8, 2023, Accepted, April 20, 2023.

[1] M.Sc., Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

[2] Corresponding author: Associate Professor, Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
Email: msharifitabar@eng.usb.ac.ir.

[3] Professor, Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

results, it was postulated that the bright phase was an iron aluminide intermediate compound formed in the Al matrix during solidification.

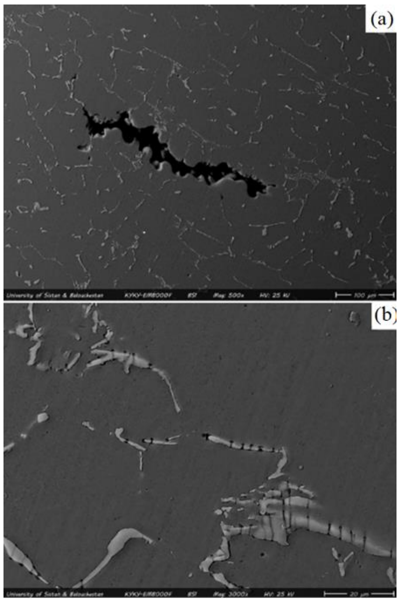


Fig. 1 FESEM micrographs with different magnifications of the Al-alloy ingot produced by Balouch Aluminum Co.

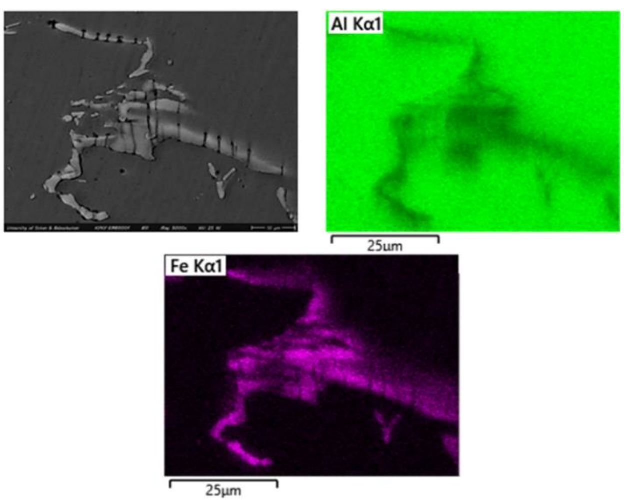


Fig. 2 EDS MAP analysis showing the distribution of alloying elements in the microstructure of cast ingot produced in Balouch Aluminum Co.

In order to compare the mechanical properties of billets produced in Baloch Aluminum Company with that prepared in IRALCO Company, tensile test specimens were extracted. The stress-strain curves of these alloys are shown in Figure 10.

From each billet, the curves corresponding to two extracted samples are given. One of these samples was taken from the center of the ingot and the other from the sides of the ingot. As can be seen, the mechanical behavior of the aluminum billet produced by Arak Aluminum Company (IRALCO) is almost similar on the surface and center of the ingot, and the alloy shows significant ductility. The value of the tensile strength varied between 93 and 103 MPa. On the other hand, the ductility of the alloy produced by Baloch Aluminum Company was about 50% lower than the similar sample produced by IRALCO Company. In addition, there is a significant difference between the strength and ductility of the billet in the central and surface areas. In other words, the strength and ductility of the ingot in the central area were much lower than the surface of the ingot. To investigate the cause of the low strength of the billet, the fracture surface of the tensile test samples was examined by a FESEM.

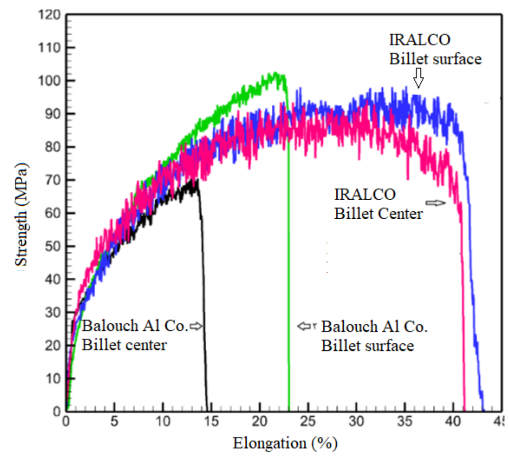


Fig. 3 Stress-strain curves of the samples extracted from welding and building directions at room temperature (RT) and 700 °C.

By summarizing the tensile test results, it was concluded that the formation of holes in the center of the casting billet was one of the most important factors in reducing the strength and ductility of the produced alloy. In addition, the presence of a high percentage of iron and copper and the formation of iron aluminide intermetallic compound in the microstructure of billet reduced its ductility.

4. Conclusion

The aim of this research was to identify the metallurgical characteristics of aluminum alloy ingots produced in Baloch Aluminum Co, Zahedan, using scraps as raw materials. It was shown that the chemical composition of the alloy produced in Baloch Aluminum Company differs from the standard composition of 6063 aluminum alloy. The percentage of magnesium in the alloy was lower, while the concentrations of iron, copper and silicon were higher than the standard range. As a consequence, the presence of holes in the microstructure of the ingot and the formation of brittle iron aluminide intermetallic phase led to a sharp decrease in the strength and especially the ductility of the cast billet. Finally, the removal of iron was proposed as one of the most important ways to improve the quality of manufactured product.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۴، ۲، ۱۴۰۲. (۵۱ -۶۶)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی قطعات آلیاژ آلومینیوم تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم*

مقاله پژوهشی

راضیه شهریاری[۱]　محمود شریفی تبار[۲]　مهدی شفیعی آفارانی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.81263.1105

چکیده *در این پژوهش با انجام آزمونهای متالورژیکی شامل کوانتومتری، آنالیز پراش اشعه ایکس (X-ray Diffraction (XRD))، بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی (Field Emission Spectroscopy Electron Mircoscope (FESEM)) اطلاعات مربوط به ترکیب، ساختار و ریزساختار بیلت‌های ریخته‌گری و پروفیل‌های آلومینیومی ۶۰۶۳ تولیدی از قراضه‌های آلومینیومی در شرکت بلوچ آلومینیم زاهدان استخراج شده و تأثیر ریزساختار بر خواص مکانیکی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز ترکیب شیمیایی نشان داد که درصد آهن، سیلسیم و مس بیش از حد استاندارد ترکیب آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۳ بود. تصاویر میکروسکوپ نوری درصد بالای تخلخل‌ها و حفرات انقباضی به ویژه در مرکز بیلتهای ریخته‌گری‌شده را نشان داد. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که علاوه بر فاز FCC زمینه، فاز آلومیناید آهن در ریزساختار شمش تشکیل شد. تشکیل این فاز توسط آنالیز طیف‌سنج پراکندگی انرژی در میکروسکوپ الکترونی روبشی تأیید شد. نتایج آزمون کشش نشان داد که حضور حفرات و به خصوص فاز ترد آلومیناید آهن سبب افت استحکام و شکل‌پذیری شد. استحکام کشش نهایی نمونه شرکت بلوچ آلومینیم در سطح بیلت در حدود ۱۰۳ مگاپاسکال و در مرکز شمش ۷۱ مگاپاسکال به دست آمد. شکست نگاری نمونه‌ها حاکی از درصد بالای حفرات در نمونه استخراج‌شده از مرکز بیلت و ترکیب شکست نرم و ترد ناشی از حضور فاز ترد آلومیناید آهن در سطح بیلت بود.*

واژه‌های کلیدی ریخته‌گری، آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۳، ریزساختار، خواص مکانیکی.

Investigation of Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloy Parts Manufactured by Balouch Aluminum Co

Raziyeh Shahriyari　Mahmood Sharifitabar　Mahdi Shafiee Afarani

Abstract *In the present study, metallurgical tests including quantometry, X-ray diffraction analysis, and microstructural investigations with optical and scanning electron microscopes were emplyed to investigate the effect of composition and microstructure on the mechanical properties of the cast ingots and extruded profiles manufactured in Balouch Aluminum Company. Results showed that the concentrations of Fe, Si and Cu were higher than the standard composition of 6063 Al alloy. Optical micrographs sowed that pores were mainly observed at the center of ingots. According to XRD analysis, in addition to FCC phase, an iron aluminide intermettalic phase was identified in the structure of ingots. The formation of intermetallic phase was confirmed by energy dispersive analysis attached to the scanning electron microscope. Tensile test results illustrated that the presence of pores and the distribution of intermetallic phases declined the strength and formability of the alloy. The ultimate tensile strengths at the surface and center of the ingot were 103 and 71MPa, respectively. Fractography of samples indicated that the presence of pores and the intermetallic phase led to a combination of ductile and brittle fracture durin tensile test.*

Keywords Casting, Extrusion, 6063 Aluminum Alloy, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۲/۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۲/۳۱ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

(۳) استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

Email: msharifitabar@eng.usb.ac.ir

مقدمه

آلومینیوم یکی از فلزاتی است که در جهان بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. مصرف آلومینیوم طی سه دهه گذشته (از سال ۱۹۸۰ تا ۲۰۱۰) تقریبا ۳ درصد نرخ رشد سالانه را تجربه کرده و انتظار می‌رود این رشد در دو دهه آینده به میزان ۴ درصد در سال برسد [1]. این افزایش نرخ مصرف به دلیل خواص عالی آلومینیم، مانند استحکام ویژه بالا، مقاومت در برابر خوردگی، رسانایی، غیر مغناطیسی، بازتاب نوری، بازیافت‌پذیری و شکل‌پذیری است. اما، تولید آلومینیوم شامل مراحلی از جمله فرایند الکترولیز برای استخراج آلومینیوم از آلومینا است و در این فرایند مقدار زیادی انرژی مصرف می‌شود [2].

امروزه بازیافت پسماندهای صنعتی در هر بخش، و بیش از آن در صنعت آلومینیوم، از اهمیت بالایی برخوردار است. بازیافت آلومینیوم می‌تواند منجر به صرفه‌جویی اقتصادی و کاهش مصرف انرژی گردد. همچنین با کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای محیط زیست را از آلودگی حفظ کند [5-3]. آخرین آمارها نشان می‌دهد که تولید مستقیم آلومینیم، بسته به فناوری به‌کاررفته و ترکیب انرژی، تا ۲۰۰ مگاژول به ازای هر کیلوگرم انرژی مصرف می‌کند و ۳٪ از کل انتشار CO_2 در بخش‌های صنعتی را به خود اختصاص می‌دهد. از سوی دیگر، بسته به نوع و کیفیت قراضه و روش ذوب، مصرف انرژی در تولید ثانویه از ۷/۷ تا ۲۰ مگاژول به ازای هر کیلوگرم متغیر است [6].

تا کنون در زمینه بازیافت قراضه‌های آلومینیومی به روش های مختلف تحقیقات متنوعی انجام شده است [15-7]. اما روش ذوب علی‌رغم مشکلات عدیده مانند تلفات نسبتا بالای فلز به دلیل واکنش‌پذیری شیمیایی بالاتر و سطح ویژه بزرگتر براده‌های فلزی، تولید گازهای سمی از احتراق مواد روغنی چسبیده به قراضه‌ها، مصرف انرژی و هزینه‌های بازیافت نسبتا بالاتر، هنوز هم به عنوان یک روش پرکاربرد در کشورهای در حال توسعه جهت تولید آلومینیوم و آلیاژهای آن استفاده می‌شود.

شرکت تعاونی سه هزار و هشتصد و هشتاد و نه تولید لوله و پروفیل بلوچ آلومینیوم یکی از بزرگترین شرکت‌های تولید پروفیل‌های آلومینیومی در استان سیستان و بلوچستان است. در این شرکت فرایند تولید این پروفیل‌ها شامل ذوب قرا ضه‌های آلومینیومی و تبدیل آنها به بیلت و سپس اکستروژن یا فشارکاری بیلت‌ها به منظور تولید پروفیل است. هدف نهایی از فرایند ریخته‌گری و اکستروژن، تولید آلیاژ ۶۰۶۳ آلومینیوم است. لذا این شرکت را می‌توان جزو معدود شرکت‌های فعال در حوزه صنعت متالورژی در استان سیستان و بلوچستان دانست.

مهمترین چالش پیش روی شرکت‌های فعال در حوزه ریخته‌گری قطعات آلومینیومی، کنترل ترکیب شیمیایی مذاب تولیدی از شارژهای مختلف و شناسایی مهمترین عناصر ناخالصی تأثیرگذار بر خواص شمش تولیدی است. کیفیت محصولات تولیدی معمولا با شاخص‌هایی مانند ترکیب شیمیایی، ریزساختار و خواص مکانیکی ارزیابی می‌شود. از آنجا که مواد اولیه ورودی به کارخانه بلوچ آلومینیوم به عنوان یک شرکت بزرگ فعال در حوزه بازیافت آلومینیوم، قراضه‌های آلومینیومی مختلف مانند بطری، پروفیل‌ها، پرچ‌ها، پره‌های خنک‌کننده و غیره است، در این تحقیق تلاش شد تا مهمترین عناصر ناخالصی موجود در مذاب حاصل از این نوع شارژ در چندین نوبت مذاب-ریزی متفاوت شناسایی شده و تأثیر این ناخالصی‌ها بر ریزساختار و خواص مکانیکی محصول تولیدی مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این پژوهش می‌تواند راهکاری برای سایر شرکت‌های فعال در این حوزه باشد.

مواد و روش تحقیق

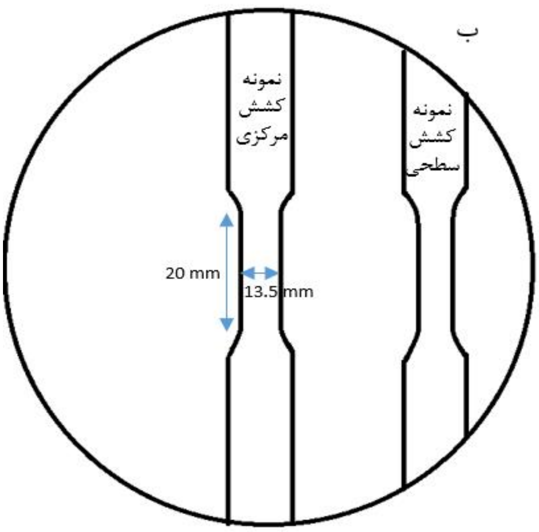
تولید بیلت‌ها در شرکت بلوچ آلومینیوم

در شرکت بلوچ آلومینیوم، قراضه‌های آلومینیومی در ابتدا دسته‌بندی شده و برخی از قطعات با درصد سیلسیم بالا مانند سیلندرهای آلومینیمی حذف می‌شود تا در حد امکان، قراضه‌های با درصد خلوص بالا به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گیرد. سپس، مواد اولیه پرس شده و به درون کوره شعله‌ای با گنجایش تولید ۲ تن مذاب در هر مرحله شارژ می‌شوند. حرارت لازم جهت ذوب کردن قراضه‌ها از طریق مشعل فراهم می‌شود. پس از تولید مذاب، فرایند هم‌زدن توسط یک هم‌زن فولادی که به درون مذاب وارد می‌شود، صورت می‌گیرد تا فرایند خروج سرباره از درون مذاب تسهیل گردد. از آنجا که هدف فرایند ریخته‌گری تولید آلیاژ ۶۰۶۳ با مقادیر ۰/۲ تا ۰/۶ درصد وزنی

سیلسیم و ۰/۴۵ تا ۰/۹ درصد وزنی منیزیم جهت تولید پروفیلهای در و پنجره است، در انتهای فرایند، قطعات منیزیمی با خلوص بالای ۹۸ درصد به مذاب اضافه می‌شود. جدول ترکیب آلومینیوم ۶۰۶۳ در چهار ذوب در جدول (۱) نشان داده شده است. میزان منیزیم اضافه‌شده بر اساس تجربه در حدود ۱ تا ۱/۵ کیلو به ازای هر تن مذاب است که در صورت بازیابی کامل آن در حین تولید مذاب و ریخته‌گری و با فرض عدم اتلاف این عنصر، درصد آن در آلیاژ نهایی در حدود ۰/۱ تا ۰/۱۵ درصد وزنی خواهد بود. سپس مذاب به بوته ۵۰۰ کیلویی منتقل شده و پس از گاززدایی توسط قرص دگازورهگزاکلرواتان به مدت ۱۰ دقیقه، با دمای ۷۰۰ تا ۷۲۰ سانتی‌گراد از طریق سیستم راهگاهی چدنی به سمت قالب‌های ریخته‌گری چدنی استوانه‌ای با قطر داخلی ۱۵۰ میلی‌متر، ضخامت ۳۰ میلی‌متر و ارتفاع ۶۰۰ میلی‌متر هدایت شد. پس از انجماد و خنک شدن، بیلت‌ها از درون قالب خارج می‌شود. بیلتهای تولیدی در فرایند ریخته‌گری وارد گارگاه شکل‌دهی می‌شود تا از طریق فرایند اکستروژن به پروفیل‌های آلومینیومی تبدیل شود. شکل (۱–الف) بیلت‌های تولیدی را نشان می دهد.

جدول ۱ مقایسه ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم با ترکیب استاندارد آلیاژ ۶۰۶۳

نام نمونه	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Al
بلوچ آلومینیوم–۱	۰/۶۴	۱/۰۰	۰/۲۶	۰/۰۹	۰/۲۲	۰/۱۷	۰/۰۲	مابقی
بلوچ آلومینیوم–۲	۰/۶۴	۱/۱۰	۰/۲۵	۰/۱۰	۰/۲۳	۰/۱۸	۰/۰۲	مابقی
بلوچ آلومینیوم–۳	۰/۶۵	۱/۰۵	۰/۳۲	۰/۱۱	۰/۲۶	۰/۲۵	۰/۰۲	مابقی
بلوچ آلومینیوم–۴	۱/۰۵	۱/۱۲	۰/۵۱	۰/۱۶	۰/۲۰	۰/۳۸	۰/۰۲	مابقی
ایرالکو	۰/۳۴	۰/۱۴	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۴۷	۰/۰۱	۰/۰۱	مابقی
استاندارد ASTM	۰/۰–۲/۶	<۰/۳۵	<۰/۱	<۰/۱	۰/۰–۴۵/۹	<۰/۱	<۰/۱	مابقی



شکل ۱ (الف) نمونه‌ای از بیلت‌های تولیدی توسط فرایند ریخته‌گری در شرکت بلوچ آلومینیوم،
(ب) طرحواره نحوه استخراج و ابعاد نمونه آزمون کشش

شناسایی مشخصات بیلت‌های تولیدی

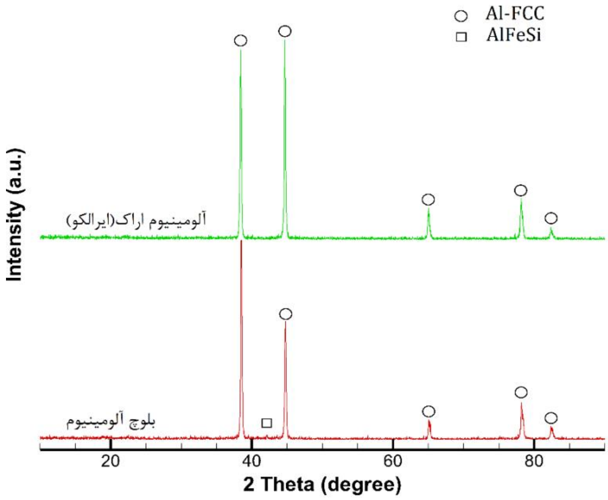
به منظور شناسایی مشخصات متالورژیکی قطعات تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم، آزمونهای مختلف برای تعیین ترکیب شیمیایی، ساختار، ریزساختار و خواص مکانیکی نمونه‌ها انجام شد. جهت تعیین ترکیب شیمیایی بیلت‌های ریخته‌شده، از ۱۰ ذوب متفاوت کوره در روزهای مختلف نمونه‌برداری شده و توسط آنالیز کوانتومتری با دستگاه PMI MASTER SMART مورد بررسی قرار گرفت. به منظور شناسایی فازهای موجود در آلیاژ از آنالیز پراش پرتو ایکس (X-Ray diffraction) با طول موج مس (۱/۵۴۰۶ انگستروم) توسط دستگاه BRUKER Advanced D8 مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت، برای شناسایی فازهای موجود در نمونه‌ها از نرم‌افزار X'pert High Score استفاده شد. جهت شناسایی ریزساختار و نحوه توزیع فازها در آلیاژ، نمونه‌های آزمون متالوگرافی از سطح و مرکز بیلت تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم استخراج شد. جهت مقایسه خواص محصولات تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم با یک آلیاژ استاندارد، نمونه‌های آزمون متالوگرافی و کشش از شمش تولیدی توسط شرکت آلومنیویم اراک (ایرالکو) نیز استخراج شد. سپس این نمونه‌ها مانت شده و عملیات سنباده‌زنی و پولیش روی آنها صورت گرفت. جهت ظاهر شدن فازها از محلول حکاکی ۰/۵ درصد اسید هیدرو فلوریک (HF) برای مدت ۳۰ ثانیه استفاده شد. در نهایت، ریزساختار توسط میکروسکوپ نوری مدل Olympus مشاهده و عکس‌برداری شد. جهت بررسی دقیق‌تر فازهای موجود در ریزساختار از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی انتشار میدانی مدل‌های FESEM MIRA3 TESCAN مجهز به طیف‌سنج تفکیک عنصری EDS-SAMX و میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی KYKY مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی OXFORD استفاده شد. در نهایت، جهت تعیین خواص مکانیکی بیلت‌های تولیدی، نمونه‌های آزمون کشش در راستای قطر بیلت از سطح و مرکز بیلت تهیه شد. ضخامت نمونه‌ها ۴/۵ میلیمتر، عرض آن‌ها ۱۳/۵ میلیمتر، طول سنجه ۲۰ میلیمتر، شعاع انحنای فیلت ۶ میلیمتر و طول کل نمونه بین ۱۲۰ تا ۱۵۰ میلیمتر بود. شکل (۱-ب) طرحواره نحوه استخراج و ابعاد نمونه آزمون کشش را نشان می‌دهد. سپس، آزمون کشش توسط دستگاه یونیورسال Instron 4501 با نرخ کرنش ۱ میلیمتر بر دقیقه انجام شده و نمودار تنش بر حسب کرنش رسم شد. در نهایت، سطح شکست نمونه‌ها برای تعیین سازوکار شکست توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی MIRA3 Tescan مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

جدول (۱) ترکیب شیمیایی آلیاژ تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم در ۴ ذوب متفاوت، ترکیب آلیاژ ۶۰۶۳ تولیدی توسط شرکت آلومینیوم اراک (ایرالکو) به عنوان نمونه شاهد و ترکیب شیمیایی استاندارد آلیاژ ۶۰۶۳ بر اساس استاندارد ASTM را نشان می‌دهد [16]. شایان ذکر است که ترکیب سایر نمونه‌ها به جهت مشابهت با این نمونه‌ها در جدول ذکر نشده است. ملاحظه می‌شود که آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۳ جزء آلیاژ های آلومینیم–منیزیم– سیلسیم است که ترکیب آن مطابق استاندارد حاوی ۰/۴۵ تا ۰/۹ منیزیم و ۰/۲ تا ۰/۶ سیلسیم است. علاوه بر این، درصد آهن به عنوان یک ناخالصی مهم باید کمتر از ۰/۳۵ درصد وزنی و درصد سایر عناصر مانند مس و کروم نیز کمتر از ۰/۱ درصد وزنی باشد [16]. اما، در ترکیب شیمیایی بیلت تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم، مقدار سیلسیم بین ۰/۶۴ تا ۰/۶۵ در صد وزنی تغییر می‌کند که این میزان سیلسیم بالاتر از حد استاندارد است. علاوه بر این، درصد منیزیم بین ۰/۲۲ تا ۰/۲۶ درصد وزنی تغییر می‌کند که به میزان قابل توجهی کمتر از حد استاندارد این عنصر در ترکیب آلیاژ ۶۰۶۳ است. در کنار این موارد حضور درصد بالای آهن در ترکیب آلیاژ تولیدی را شاید بتوان مهمترین چالش موجود در مرحله ساخت آلیاژ دانست. همان گونه که در جدول (۱) مشاهده می شود، درصد آهن در ترکیب آلیاژ تولیدی بیش از سه برابر بیشینه حد مجاز این عنصر در ترکیب استاندارد آلیاژ ۶۰۶۳ است. در خصوص عناصر مس و روی نیز درصد آنها در ترکیب آلیاژ بیش از حد مجاز آنها مطابق استاندارد است. با عنایت به آنچه در جدول (۱) ارائه شده است، می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب آلیاژ تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم شباهتی به ترکیب آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۳ ندارد. در ادامه، با توجه به بررسی های ریزساختاری، تأثیر مخرب این عناصر و به خصوص آهن بر خواص آلیاژ مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس آلیاژ آلومینیوم تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم و شرکت ایرالکو را با یکدیگر مقایسه

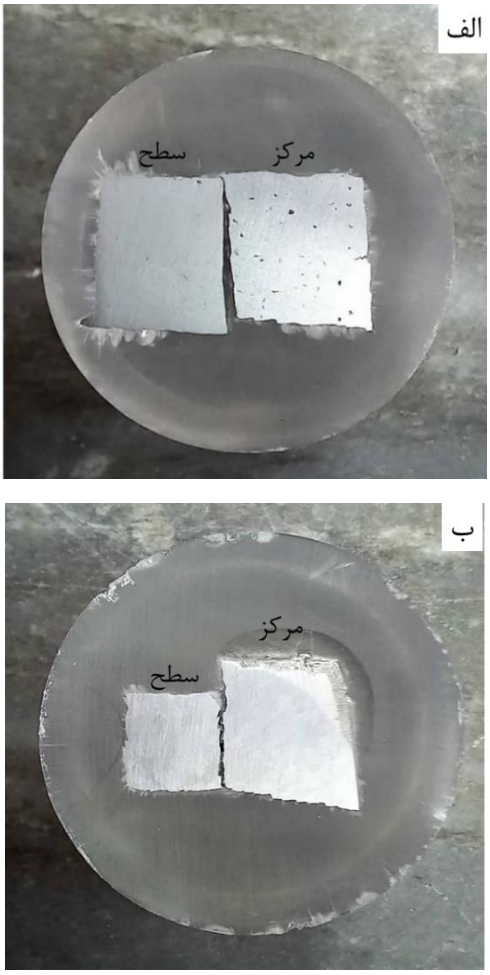
کرده است. ملاحظه می‌شود که فاز محلول جامد آلومینیوم با ساختار کریستالی FCC به عنوان فاز اصلی در هر دو آلیاژ تشکیل شده است. علاوه بر این، در الگوی پراش نمونه شرکت بلوچ آلومینیوم یک پیک ضعیف در زاویه پراش حدود ۴۲ درجه مشاهده شد که با پیک‌های فاز آلومیناید آهن (AlFeSi) همپوشانی دارد. اما به دلیل عدم حضور سایر پیک‌های مشخصه این فاز در الگوی پراش، نمی‌توان در مورد حضور آن در ساختار آلیاژ با قطعیت نظر داد. به همین منظور جهت شناسایی بهتر فازهای ثانویه، بررسی‌های ریزساختاری انجام شد.



شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۳ تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم و شرکت ایرالکو

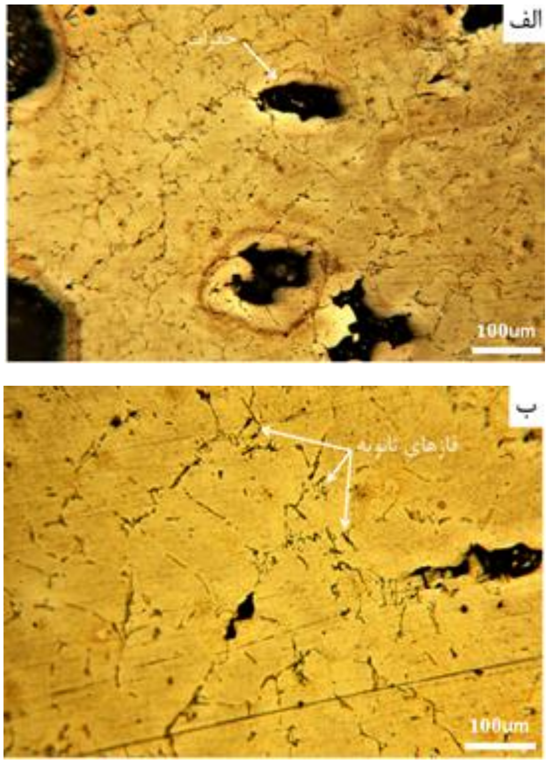
جهت شناسایی فازهای موجود در ریزساختار شمش‌های ریختگی، نمونه‌هایی از سطح و مرکز بیلت‌های تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم و شرکت ایرالکو تهیه شد. سپس، این نمونه‌ها در آزمایشگاه متالوگرافی مانت شده و پس از پولیش‌کاری با چشم غیر مسلح مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر این نمونه‌ها در شکل (۳) نشان داده شده است.

ملاحظه می‌شود که در شمش‌های تولیدی توسط شرکت ایرالکو، هم سطح و هم مرکز شمش عاری از عیوب ماکروسکوپی مانند تخلخل، ترک و ناخالصی غیر فلزی است. اما در شمش تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم مرکز قطعه دارای حجم بالایی از تحلخل با شکل نامنظم است. علت تشکیل این تخلخل‌ها آن است که در هنگام سرد شدن مذاب درون قالب، انجماد بیلت از سطح قالب آغاز می‌شود و جبهه انجماد به سمت مرکز قالب حرکت می‌کند [17]. لذا مرکز شمش در آخرین مرحله منجمد می‌شود و انقباض فلز مذاب در حین انجماد می‌تواند یکی از دلایل اصلی تشکیل این حفرات در انتهای انجماد باشد. نکته بسیار مهم آن است که شواهدی مربوط به حضور ناخالصی‌های سرباره‌ای در ریزساختار شمش تولید توسط شرکت بلوچ آلومینیوم مشاهده نشد.



شکل ۳ تصاویر نمونه‌های استخراج شده از سطح و مرکز شمش‌های ریخته شده در (الف) شرکت بلوچ آلومینیوم و (ب) شرکت ایرالکو

شکل (۴) تصاویر متالوگرافی نوری مرکز شمش تولیدی توسط شرکت‌های بلوچ آلومینیوم در بزرگنمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد.

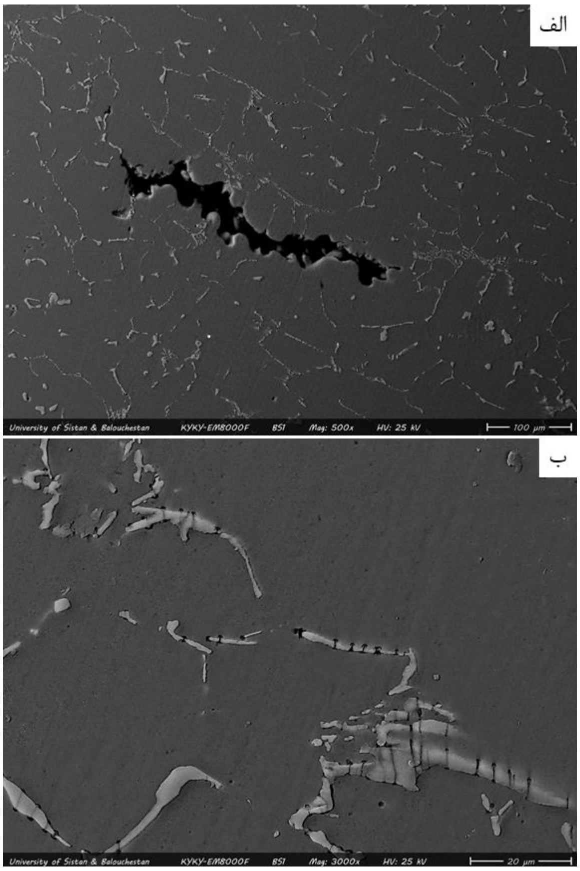


شکل ۴ تصویر متالوگرافی نوری در بزرگنمایی‌های مختلف از مرکز بیلت آلومینیومی تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم

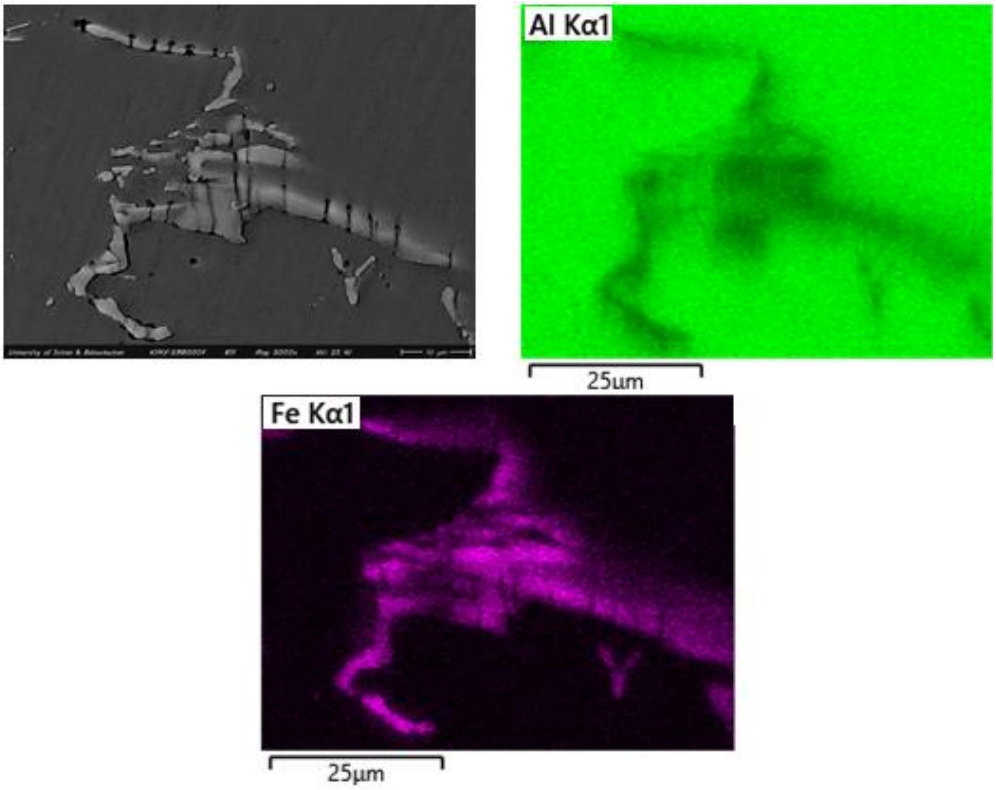
همان گونه که مشاهده می شود، ریز ساختار شمش تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم علاوه بر حضور حفرات، دارای فاز تیغه‌ای تیره رنگی است که عموما در مرزدانه‌ها تشکیل شده‌اند. حفرات هم دارای اشکال کروی و هم اشکال نامنظم هستند. حفرات کروی معمولا ناشی از به دام افتادن گازها در حین انجماد و حفرات نامنظم به دلیل انقباضات انجمادی تشکیل می‌شوند. لذا، منشأ تشکیل حفرات در مرکز شمش را می‌توان به این دو عامل نسبت داد. به منظور بررسی دقیقتر فازهای ثانویه تشکیل شده در ریزساختار بیلتها از میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی استفاده شد. شکل (۵) تصاویر میکرو سکوپی الکترونی روبشی (SEM) شمش تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم در دو بزرگنمایی مختلف را نشان می‌دهد. علاوه بر یک حفره بسیار بزرگ، ذرات فاز ثانویه به رنگ روشن در زمینه تیره قابل مشاهده است. درصد فاز ثانویه با نرم افزار Image J در حدود ۴ درصد تخمین زده شد.

جهت شناسایی دقیق فازهای ثانویه از آنالیز نقشه توزیع عناصر (MAP) استفاد شد که نتایج آن در شکل (۶) نشان داده شده است. با توجه به درصد اندک عناصر منیزیم و سیلسیم در زمینه و ذرات ثانویه، نقشه توزیع این عناصر ارائه نشد. ملاحظه می‌شود که زمینه غنی از آلومینیوم است، اما ذرات فاز ثانویه با مورفولوژی تیغه‌ای دارای مقدار کمتر آلومینیوم و درصد بالای آهن است. علاوه بر این، ترک‌هایی نیز در راستای عرضی ذرات ثانویه دیده می‌شود که نشان از تردی بالای آنها دارد.

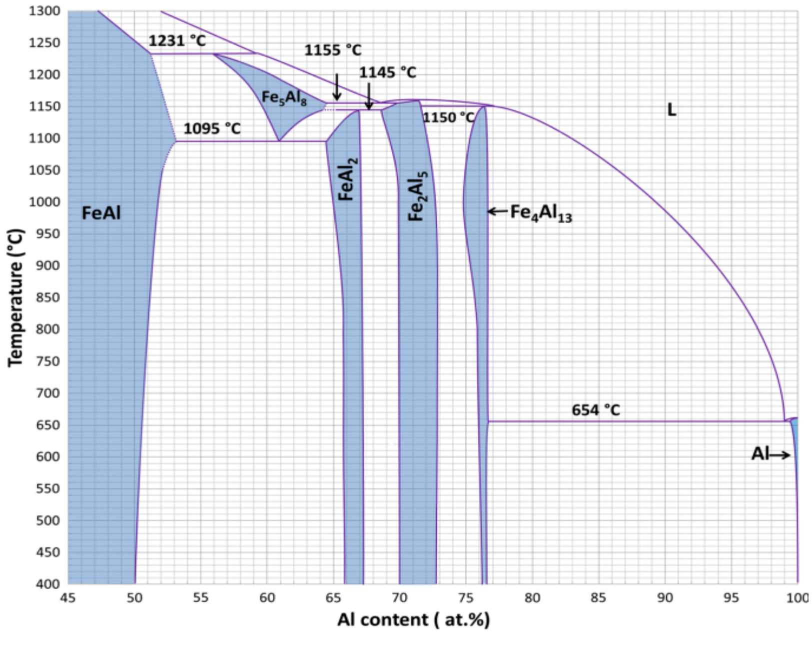
همان گونه که در آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داده شد، شواهدی مبنی بر حضور فاز غنی از آهن در ریزساختار بیلت آلومینیوم تولید شده در شرکت بلوچ آلومینیوم مشاهده شد، اما به دلیل درصد پایین این فاز، تمامی پیک‌های مشخصه آن در الگوی پراش اشعه ایکس ظاهر نشد. نتایج آنالیز MAP نشان داد که این فاز غنی از آهن و آلومینیوم است. لذا، به منظور تعیین دقیقتر نوع ترکیب تشکیل شده در این نمونه از نمودار فازی آلومینیوم–آهن در قسمت غنی از آهن استفاده شد که در شکل (۷) نشان داده شده است [18].



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی شمش تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم در دو بزرگنمایی مختلف



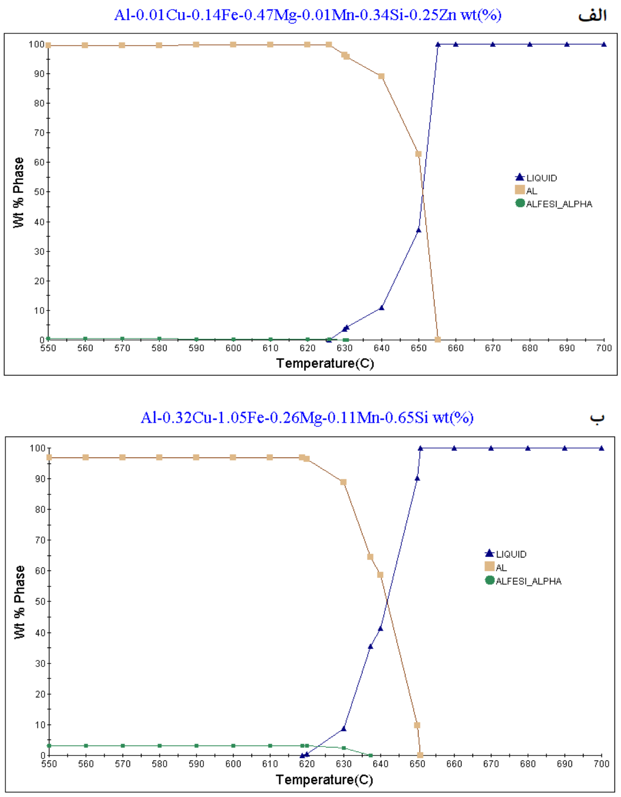
شکل ۶ نقشه توزیع عناصر در فاز ثانویه تشکیل شده در ریزساختار بیلت ریختگی آلیاژ آلومینیوم در شرکت بلوچ آلومینیوم



شکل ۷ نمودار فازی دوتایی آلومینیوم–آهن در بخش غنی از آهن [18]

نتایج آنالیز کوانتومتری نشان داد که درصد آهن در آلیاژ در حدود ۱ درصد وزنی است. به دلیل چگالی بالای آهن، درصد اتمی آن در ترکیب کلی آلیاژ از ۱ درصد نیز کمتر خواهد بود. لذا جهت بررسی فازها با توجه به این نمودار فازی باید سمت راست نمودار را مد نظر قرار دارد. ملاحظه می‌شود که حد حلالیت آهن در آلومینیوم در دمای محیط تقریبا صفر است. لذا تمامی آهن در واکنش با آلومینیوم منجر به تشکیل ترکیب بین فلزی آلومیناید آهن خواهد شد. شایان ذکر است که انحلال جزئی سایر عناصر

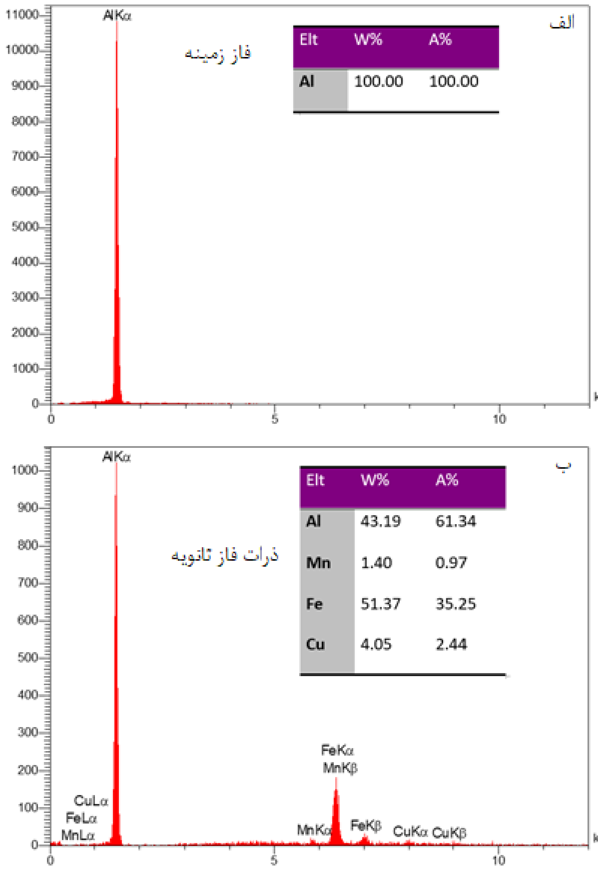
مانند سیلسیم و منگنز می‌تواند ترکیب این فاز را دچار تغییراتی کند. شکل (۸) رفتار انجمادی دو نمونهٔ آلومینیمی شرکت ایرالکو و بلوچ آلومینیم را نشان می‌دهد. این نمودار با توجه به ترکیب شیمیایی آلیاژهای آلومینیوم تولیدی توسط این دو شرکت و با استفاده از نرم‌افزار JMat Pro رسم شده است. با دقت در نمودار مشاهده می‌شود (شکل ۸–الف) که به دلیل حضور آهن در ترکیب شیمیایی نمونه بلوچ آلومینیوم، فاز آلومیناید آهن در حین انجماد تشکیل می‌شود که با نتایج تجربی همخوانی دارد.



شکل ۸ رفتار انجمادی دو نمونهٔ آلومینیومی: (الف) شرکت ایرالکو و (ب) بلوچ‌آلومینیم شبیه‌سازی شده با نرم‌افزار JMat Pro

با توجه به نمودار فازی آلومینیوم–آهن و منحنیهای رسم شده، مسیر انجمادی برای آلیاژ را می‌توان به صورت زیر مشخص کرد. در مقادیر آهن کمتر از ۱ درصد اتمی انجماد با تشکیل فاز آلومینیوم جامد آغاز می شود. به دلیل قابلیت انحلال اندک آهن در آلومینیوم، این عنصر به درون مذاب پس زده شده و لذا با پیشروی انجماد، مذاب باقی مانده غنی از آهن می شود. در نهایت، مذاب حاوی آهن در طی واکنش یوتکتیک به دو فاز محلول جامد آلومینیوم و ترکیب بین فلزی آلومیناید آهن تبدیل می شود. تشکیل ترکیب بین فلزی در مرزدانه‌ها می‌تواند تأییدی بر مسیر انجمادی ذکر شده باشد. رگه‌های تیره درون ترکیب بین فلزی ممکن ا ست فاز آلومینیوم نا شی از انجماد یوتکتیک و یا ترکهای تشکیل شده در حین انجماد با شد. در صورتی‌که این رگه‌ها ترک باشند، تشکیل آنها ممکن است به‌دلیل اختلاف قابل‌توجه ضریب انبساط آلومینیوم با ساختار کریستالی FCC و ترکیب بین فلزی و تنش‌های ناشی از آن در حین سرد شدن ایجاد شده باشد.

با جمع‌بندی نتایج برر سی‌های ریز ساختاری می‌توان نتیجه گرفت که علاوه بر کمبود درصد منیزیم و بالا بودن درصد سیلیسیم، مس و روی در ترکیب آلیاژ تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم در مقایسه با ترکیب استاندارد آلیاژ ۶۰۶۳ که برای ساخت پروفیلها استفاده می‌شود، حضور درصد بالای آهن سبب تشکیل یک ترکیب بین فلزی ترد در ساختار آلیاژ در هنگام ریخته‌گری شده است. شکل (۹) طیف آنالیز EDS زمینه آلومینیومی و ذرات ثانویه را نشان می‌دهد.

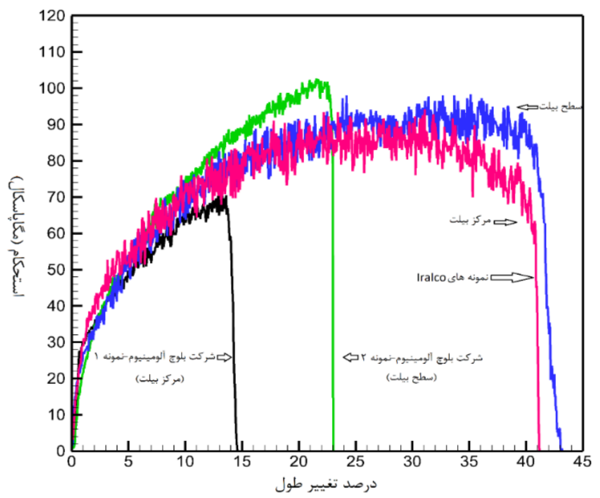


شکل ۹ الگوی طیف‌سنج انرژی فاز زمینه و ذرات فاز ثانویه در ریزساختار بیلت تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم

همان گونه که مشاهده می‌شود، زمینه غنی از آلومینیوم و ذرات فاز ثانویه حاوی عناصر آهن، مس و منگنز است. علاوه بر این، درصد سیلسیم در ذرات فاز ثانویه بسیار اندک است. لذا، به نظر می‌رسد که علاوه بر آهن، عناصر مس و منگنز نیز در ترکیب ذرات فاز ثانویه قرار گرفته‌اند. از آنجا که این ترکیب بین فلزی در واکنش یوتکتیک ایجاد می‌شود، لذا نمی‌توان از عملیات حرارتی همگن‌سازی برای انحلال مجدد آن در ریزساختار استفاده کرد.

به‌منظور مقایسه خواص مکانیکی بیلت‌های تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم و شرکت آلومینیم اراک، نمونه‌هایی از بیلتها استخراج و آزمون کشش بر روی آنها انجام شد. منحنی تنش–کرنش حاصل از این آزمون در شکل (۱۰) نشان داده شده است. از هر بیلت، منحنی مربوط به دو نمونه استخراج‌شده آورده شده است. یکی از این نمونه‌ها از مرکز شمش و دیگری از کناره‌های شمش گرفته شد. اطلاعات حاصل از این نمودارها در جدول (۲) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، رفتار مکانیکی بیلت آلومینیوم تولیدی توسط شرکت آلومینیوم اراک (ایرالکو) در سطح و مرکز شمش تقریبا یکسان است و آلیاژ شکل‌پذیری قابل توجهی از خود نشان می‌دهد. مقدار استحکام کششی در محدوده ۹۳ تا ۱۰۳ مگاپاسکال متغیر است که مقدار بالاتر استحکام در سطح را تا حدودی می‌توان به انجماد سریع آن و ریزتر بودن اندازه دانه‌ها نسبت داد. اگر چه این بیلت پس از ریخته‌گری تحت عملیات حرارتی همگن‌سازی قرار گرفته است، اما تأثیر اختلاف سرعت انجماد در سطح و مرکز بیلت و جدایش عناصر آلیاژی در این دو ناحیه می‌تواند تا مدتها در ساختار شمش باقی بماند [19]. مقدار درصد تغییر طول نیز در این شمش تقریبا در نواحی مختلف یکسان است. در سوی دیگر، مقدار شکل‌پذیری در بیلت تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم در حدود ۵۰ درصد کمتر از نمونه مشابه تولیدی توسط شرکت ایرالکو است. علاوه بر این، بین استحکام و شکل‌پذیری بیلت در ناحیه مرکزی و سطحی اختلاف معناداری وجود دارد. به عبارت دیگر، مقدار استحکام و شکل‌پذیری شمش در ناحیه مرکزی بسیار کمتر از سطح شمش است. به‌منظور بررسی دقیقتر علت پایین بودن استحکام آلیاژ بیلت، سطح شکست نمونه‌های آزمون کشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی مورد بررسی قرار گرفت.

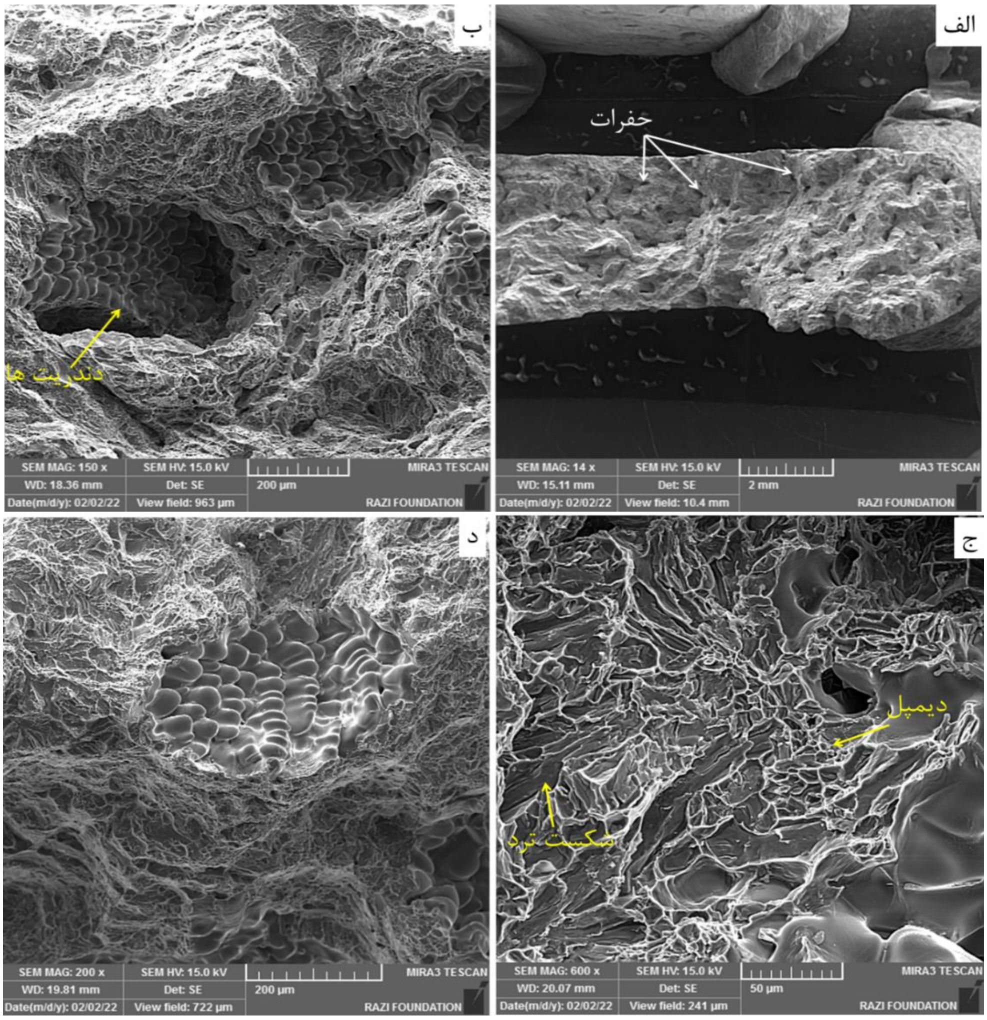
شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح شکست نمونه استخراج‌شده از مرکز بیلت تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم در بزرگنماییهای مختلف را نشان می‌دهد. تصویر با بزرگنمایی کم در شکل (۱۱–الف) نشان‌دهنده حضور میزان قابل توجهی از حفرات در سطح شکست است.



شکل ۱۰ منحنی آزمون کشش انجام شده بر روی بیلت‌های تولیدی توسط شرکت‌های بلوچ آلومینیوم و آلومینیوم اراک (ایرالکو)

جدول ۲ اطلاعات حاصل از منحنی‌های آزمون کشش و نتایج استاندارد آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۳

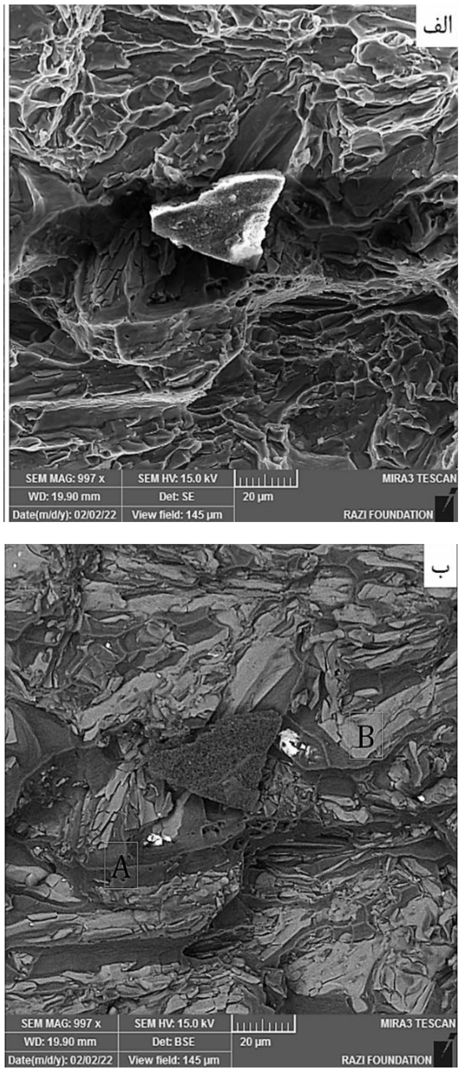
نام نمونه	استحکام کششی (MPa)	استحکام تسلیم (MPa)	قابلیت تغییر طول (%)
بلوچ آلومینیوم–مرکز بیلت	۷۱	۳۰	۱۴/۵
بلوچ آلومینیوم–سطح بیلت	۱۰۳	۳۷	۲۳
ایرالکو–مرکز بیلت	۹۳	۳۱	۴۱
ایرالکو–سطح بیلت	۹۷	۳۳	۴۳
خواص استاندارد آلیاژ ۶۰۶۳–T6 [16]	>۱۹۰	>۱۶۰	>۸



شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح شکست نمونه استخراج شده از مرکز بیلت تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم در بزرگنمایی‌های مختلف

تصویر با بزرگنمایی این حفرات در شکل‌های (۱۱–ب) و (۱۱–د) نشان داده شده است. انتهای دندریت‌های انجمادی درون این حفرات به وضوح قابل مشاهده است. همان گونه که قبلا در بررسی‌های ریزساختاری نشان داده شد، مرکز بیلت تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم دارای درصد بالایی از حفرات بود. لذا می‌توان قابلت شکل‌پذیری پایین نمونه آزمون کشش استخراج-شده از مرکز بیلت را تا حدود زیادی به حضور این حفرات انجمادی نسبت داد. شکل (۱۱–ج) نشان می‌دهد که سطح شکست نمونه در نواحی بدون حفره، که تحمل کننده اصلی بار کششی بوده است، داری دیمپل‌هایی است که نشان دهنده شکست نرم در این نواحی می‌باشد. علاوه بر این، حضور صفحات تورقی در برخی از نواحی حاکی از مکانیزم شکست ترد است. به عبارت دیگر، به نظر می‌رسد که شکست آلیاژ تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم به صورت تلفیقی از شکست نرم و ترد بوده است. لازم به ذکر است که میزان حفرات در سطح شکست نمونه استخراج شده از سطح بیلت بسیار کمتر از مرکز نمونه بود. به عبارت دیگر، به نظر می‌رسد که بالاتر بودن قابلیت شکل‌پذیری و استحکام آلیاژ در سطح بیلت را می‌توان به کمتر بودن درصد تخلخلها در ساختار بیلت در این ناحیه نسبت داد. اما، به طور کلی مقدار شکل‌پذیری این آلیاژ در مقایسه با آلیاژ تولیدی توسط شرکت ایرالکو و به خصوص نمونه استاندارد بسیار کمتر بود. در شکل (۱۲–ب) دو فاز مختلف با رنگهای تیره و روشن در سطح قابل شناسایی است. فاز تیره با حرف لاتین A نامگذاری شده است حاوی ۹۹ درصد وزنی آلومینیوم و فاز روشن با حرف لاتین B نامگذاری شده است حاوی ۵۱ درصد وزنی آهن، ۴ درصد وزنی مس، ۱/۴ درصد وزنی منگنز و مابقی آلومینیوم بود. این نتایج نشان دهنده حضور عناصر آهن، مس و منگنز در ترکیب ذرات فاز ثانویه است. نکته بسیار مهم آن است

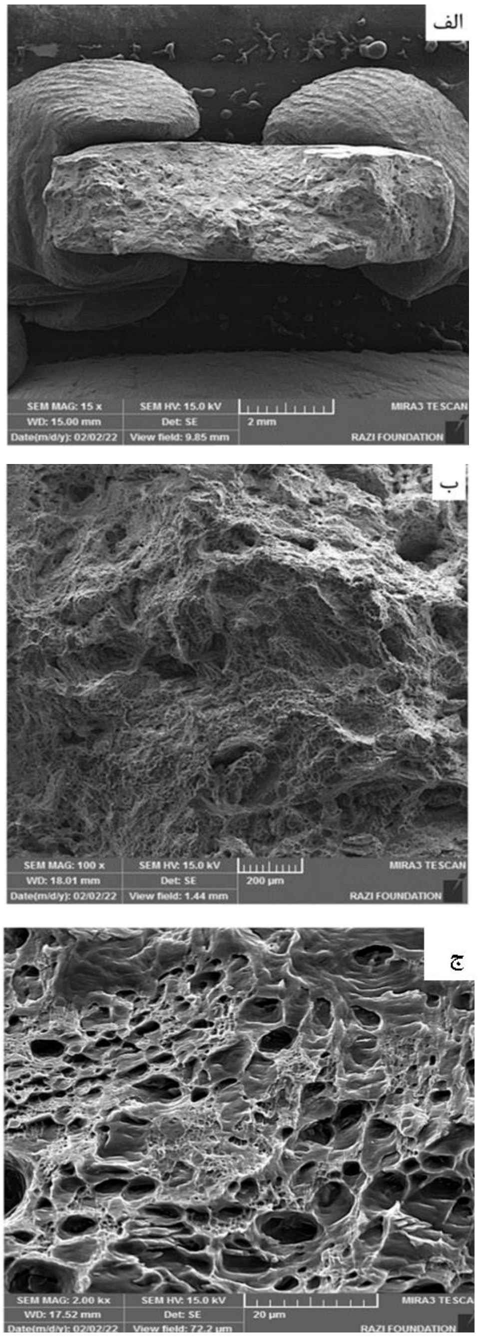
که مکانیزم شکست ترد در اثر شکست فاز آلومیناید آهن ایجاد شده است. به عبارت دیگر، با مقایسه شکل‌های (۱۲-الف) و (۱۲-ب) می‌توان نتیجه گرفت که در نواحی حضور این فاز در سطح شکست، مکانیزم شکست ترد مشاهده می‌شود. بنابراین، شکل‌پذیری پایین آلیاژ تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم در مقایسه با آلیاژ ۶۰۶۳ تولیدی توسط شرکت آلومینیوم اراک را می‌توان به حضور فاز آلومیناید آهن در ساختار آلیاژ شرکت بلوچ آلومینیوم نسبت داد.



شکل ۱۲ تصویر سطح شکست نمونه استخراج شده از سطح بیلت تولیدی توسط شرکت بلوچ آلومینیوم، (الف) تصویر الکترون‌ها ثانویه، (ب) تصویر الکترون‌های برگشتی

شکل (۱۳) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) سطح شکست نمونه استخراج‌شده از بیلت تولیدی توسط شرکت ایرالکو در بزرگنمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد.

حضور دیمپل‌ها در سطح شکست بیان‌کننده مکانیزم شکست نرم در این نمونه است که با نتایج آزمون کشش همخوانی دارد. علاوه بر این، در تصویر با بزرگنمایی کم در شکل (۱۳-الف) حفرات بزرگی در سطح شکست دیده می‌شود. تصویر با بزرگنمایی بالاتر یکی از این حفرات در شکل (۱۳-ج) نشان دهنده آن است که این حفرات در اثر جدایش آلیاژ در حین آزمون کشش ایجاد شده و مربوط به فرایند ریخته‌گری نیست.



شکل ۱۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح شکست نمونه استخراج شده از بیلت تولیدی توسط شرکت ایرالکو در بزرگنمایی‌های مختلف

با جمع‌بندی نتایج آزمون کشش می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل حفرات در مرکز بیلت ریختگی تولیدشده در شرکت بلوچ آلومینیوم یکی از مهمترین عوامل کاهش استحکام و شکل‌پذیری آلیاژ تولیدی است. علاوه بر این، حضور در صد بالای آهن و مس و تشکیل ترکیب بین فلزی آلومینایدِ آهن در ساختار بیلت سبب تردی آلیاژ و کاهش شکل‌پذیری آن شده است.

نتیجه گیری

هدف از انجام این پژوهش شناسایی مشخصات و کیفیت محصولات آلومینیومی تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم زاهدان از دیدگاه متالورژیکی و ارائه راهکارهای لازم برای بهبود کیفیت این محصولات است. بدین منظور، پس از معرفی مراحل تولید، بررسی‌های متالورژیکی و ریزساختاری بر روی بیلت‌ها و پروفیل‌های تولیدی توسط این شرکت انجام شد. مهمترین نتایج حاصل به شرح زیر است.

۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ تولیدی در شرکت بلوچ آلومینیوم با ترکیب استاندارد آلیاژ ۶۰۶۳ آلومینیوم بسیار متفاوت است. در صد منیزیم در آلیاژ کمتر از حد استاندارد و در صد آهن، مس و سیلسیم بیشتر از حد استاندارد بود.

۲. حضور درصد بالای آهن در ترکیب بیلت تولیدی سبب تشکیل فاز ترد آلومینایدِ آهن شد. این فاز در حین انجماد و در اثر پایین بودن حد حلالیت آهن در درون ساختار انجمادی آلومینیوم تشکیل شد.

۳. تشکیل حفرات در ریزساختار شمش و حضور فاز ترد آلومینایدِ آهن سبب کاهش شدید استحکام و به خصوص شکل‌پذیری بیلت ریخته‌گری شده گردید.

۴. حذف آهن به عنوان یکی از مهمترین راهکارهای بهبود کیفیت محصولات تولیدی مطرح شد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا از زحمات مدیران محترم شرکت بلوچ آلومینیوم زاهدان که در خصوص تهیه نمونه‌های استفاده‌شده در این پژوهش کمال همکاری و مساعدت را داشتند، تقدیر و تشکر نمایند.

مراجع

[1] C. Nappi, “The global aluminium industry 40 years from 1972,” *https://www.thealuminiumstory.com*, Feb. 2013. [Online], Avaiable: http://large.stanford.edu/courses/2016/ph240/mclaughlin1/docs/nappi.pdf, [Accessed Aug 13, 2023]

[2] J. Marks, P. Nunez, “Updated Factors for Calculating PFC Emissions from Primary Aluminum Production” In: *Light TMS 2018. The Minerals, Metals & Materials Series*. Cham: Springer, (2018).

[3] A. Wagiman, M. S. Mustapa, R. Rosli Asmawi, S. Shamsudin, M. A. Lajis, and Y., Mutoh, “A review on direct hot extrusion technique in recycling of aluminium chips,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 106, pp. 641–653, (2020).

[4] J. Gronostajski, and A. Matuszak, “The recycling of metals by plastic deformation: an example of recycling of aluminium and its alloys chips," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 92, pp.35-41, (1999).

[5] B. Wan, W. Chen, T. Lu, F. Liu, Z. Jiang, and M. Mao, “Review of solid state recycling of aluminum chips, Resources,” *Conservation & Recycling*, vol.125, pp. 37–47, (2017).

[6] R. Taghiabadi, A. Rostamabadi, S. Tasvibi, and M. H. Shaeri, “Increasing the recycling percent in liquid-state recycling of Al machining chips by friction stir processing,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 243, pp. 122627, (2020).

[7] D. Paraskevas, K. Vanmeensel, J. Vleugels, W. Dewulf, Y. Deng, and J. R. Duflou, “Spark plasma sintering as a

solid-state recycling technique: The case of aluminum alloy scrap consolidation," *Materials,* vol. 7, pp. 5664-5687, (2014).

[8] B. Xiong, L. Fang, X. Zhang, H. Hu, and C. Liu, "Development of the Aluminum Chips Recycling Process for Recovery Rates and Corrosion Resistance of A380 Alloy," *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT),* vol. 4, pp. 1-12, (2015).

[9] A. E. Tekkaya, M. Schikorra, D. Becker, D. Biermann, N. Hammerb, K. Pantke, "Hot profile extrusion of AA-6060 aluminum chips," *Journal of Materials Processing Technology*, vol.209, pp. 3343–3350, (2009).

[10] J. B. Fogagnolo, E. M. Ruiz-Navas, M. A. Simón, and M. A. Martinez, "Recycling of aluminium alloy and aluminium matrix composite chips by pressing and hot extrusion," *Journal of Materials Processing Technology,* vol.143-144, pp. 792–795, (2003).

[11]W. Tang, and A. P. Reynolds, "Production of wire via friction extrusion of aluminum alloy machining chips," *Journal of Materials Processing Technology,* vol. 210, pp. 2231–2237, (2010).

[12]N. K. Yusuf, M. A. Lajis, M. I. Daud, and M. Z. Noh, "Effect of operating temperature on direct recycling aluminium chips (AA6061) in hot press forging process," *Applied Mechanics and Materials,* vol. 315, pp. 728-732, (2013).

[13] M. A. Lajis, S. S. Khamis, and N. K. Yusuf, "Optimization of hot press forging parameters in direct recycling of aluminium chip (AA 6061)," *Key Engineering Materials,* vol. 622-623, pp. 223-230, (2014).

[14] M. I. Abd El Aal, E. Y. Yoon, and H. S. Kim, "Recycling of AlSi8Cu3 alloy chips via high pressure torsion," *Materials Science& Engineering,* vol. 560, pp. 121–128, (2013).

[15] K. Suzuki, X. Huang, A. Watazu, and I. S. N. Saito, "Recycling of 6061 aluminum alloy cutting chips using hot extrusion and hot rolling," *Materials Science Forum,* vol. 544-545, pp. 443-446, (2007).

[16] ASTM B429/B429M-20, "Standard Specification for Aluminum-Alloy Extruded Structural Pipe and Tube," ASTM Internationa, (2020)

[17] S. Viswanathan, D. Apelian; R. J. Donahue, B. Das Gupta, M. Gywn, J. L. Jorstad, R. W. Monroe, M. Sahoo, T. E. Prucha, D. Twarog, *ASM Handbook, Volume 15-Casting,* ASM International, 2008, Avaiable: https://doi.org/10.31399/asm.hb.v15.9781627081870.

[18] X. Li, A. Scherf, M. Heilmaier, and F. Stein, "The Al-rich part of the Fe-Al phase diagram," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 37, pp.162-173, (2016).

[19] G. Vander Voort, B. Suárez-Peña, and J. Asensio-Lozano, "Microstructure investigations of streak formation in 6063 aluminum extrusions by optical metallographic techniques," *Microscopy and Microanalysis,* vol. 19, pp. 276-283, (2013).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 2, 2023. (67-86)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Synthesis and Characterization of Electroless Ni-P-ZrO_2-TiO_2 Coating on Steel Substrate

Research Article

Ali Alizadeh[1], Mehdi Abdollahi Azghan[2], Mohammad Fouolad Chang[3]

DOI: *10.22067/jmme.2023.78787.1075*

1- Introduction

Surfaces of components and materials are the most vulnerable areas to various types of attacks due to their atomic structure. These attacks can be mechanical, chemical, electrochemical, or thermal. As raw materials become scarcer, there is a need to increase the performance efficiency of components. Additionally, the exorbitant energy costs justify the optimal utilization of components. One solution to this problem is the application of coatings on the surface of components, which can be done through various methods such as physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD), thermal spraying, the use of organic materials, electroplating, etc. Among these methods, electroplating has gained significant importance due to its low production cost and process control simplicity.

Electroless nickel coating is one of the most commonly studied coatings in recent decades. Electroless nickel coatings exhibit higher hardness, corrosion resistance, and wear resistance. Composite coatings are obtained by adding solid particles to the electroless nickel-phosphorus plating solution, improving the mechanical and tribological properties of nickel-phosphorus coatings. These coatings, characterized by high corrosion resistance, good wear resistance, and uniform thickness, find widespread applications in aerospace, marine, electronics, chemical, and textile industries. The hard particles used in composite electroless coatings mainly include TiC, B4C, Cr_2O_3, Al_2O_3, SiC, diamond particles, and other hard ceramic compounds. Recently, ZrO_2 has also attracted attention as a ceramic material with high chemical resistance, hardness, strength, and toughness.

In the conducted investigations and studies, it appears that no research has been carried out on the effect of TiO_2 on the morphology, hardness, and wear of Ni-P-ZrO_2 composite coatings. The aim of this project is to investigate the morphology and improve the wear resistance and hardness of the Ni-P-ZrO_2-TiO_2 composite coating applied on a steel substrate.

2- Experimental

Prior to the coating process, the steel substrate was degreased by immersing it in a Freon solution at a temperature of 40 degrees Celsius for 5 minutes. Subsequently, an acid etching operation was performed using a 25% volume concentration HCl solution for 2 minutes. This step was carried out to activate the surface of the sample for entering the electroless bath. A hot plate stirrer was used for temperature control and prevention of solution settling during the coating process, and a mercury thermometer was employed to monitor the temperature until the completion of the coating step. For pH control, a Metrohm model 827 pH meter was used, and a 25% weight solution of sulfuric acid was utilized to adjust the pH within the range of 4.4-4.5. Table 1 and 2 respectively indicate the chemical composition of the nickel-phosphorus bath and the electroless process conditions. The coated samples were subjected to a heat treatment process at a temperature of 400 degrees Celsius in an argon gas atmosphere for one hour and then cooled in air.

The hardness of the samples was measured using a Microhardness Tester model "Microhardness Tester Kupa" with a Vickers diamond indenter. Each sample was subjected to a 100-gram load for a duration of 15 seconds. Prior to the hardness test, a load acceptance test was performed in the force range of 1 N to 20 N to determine the appropriate applied force. Then, wear tests were conducted on the samples to investigate their wear behavior and friction coefficient. Surface roughness measurements were also performed to compare the results with the wear test outcomes.

Mechanical tests were carried out three times for each sample group, and the average values were reported. For thickness and morphological analysis of the coatings, a light microscope equipped with a digital camera (Olympus BX61) and a field emission scanning electron microscope (FESEM) model "TESCAN MIRA3" with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used.

*Manuscript received: September 12, 2022, Revised, December 26, 2022, Accepted, June 17, 2023 .

[1]Corresponding Author: Associate professor, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran. **Email**: A_Alizadeh@mut.ac.ir.

[2] PhD student, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

[3] Master's graduate, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

Table 1. Chemical Composition of Electroless Nickel-Phosphorus Bath

Chemical	Concentration (grams per liter)
Nickel Chloride	12
Sodium Hypophosphite	10
Boric Acid	15
Ammonium Bifluoride	5

Table 2. Electroless Plating Process Conditions

Process Parameter	Value
pH	4 - 4.5
Temperature (°C)	83 - 85
Plating Time (hours)	3
Agitation Speed (rpm)	700
ZrO_2 Concentration (g/l)	0, 1, 2, 3, 4, 5
TiO_2 Concentration (g/l)	0, 1, 2, 3, 4, 5
Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Concentration (g/l)	0.5

3-Results and Discussion

The SEM images in Figure 1 illustrate the surface morphology of the obtained coatings. Considering that the nickel-phosphorus coatings have a phosphorus content of 3-7% by weight and exhibit a rough structure, an increase in the phosphorus content results in a reduction in surface roughness of the nickel-phosphorus coating. These images show that the surface of the nickel-phosphorus coating has an approximate phosphorus content of 3% by weight and appears dome-shaped. Furthermore, the addition of ZrO_2 particles to the nickel-phosphorus matrix results in a more uniform and compact cauliflower-like morphology.

Figure 2 presents electron microscopy images in the backscattered electron (BSE) mode of the cross-sectional surface of Ni-P, Ni-P-ZrO_2 (3g/l), and Ni-P-ZrO_2 (3g/l)-TiO_2 (2g/l) coated samples. The thickness of each coating under constant conditions was approximately 51, 39, and 30 micrometers, respectively. The deposition rate of the Ni-P coating was calculated as 17 micrometers per hour, Ni-P-ZrO_2 coating as 13 micrometers per hour, and Ni-P-ZrO_2-TiO_2 coating as 10 micrometers per hour. It can be observed that with an increase in the particle concentration in the coating, the deposition rate decreases, resulting in a decrease in the coating thickness for all samples within a constant time frame.

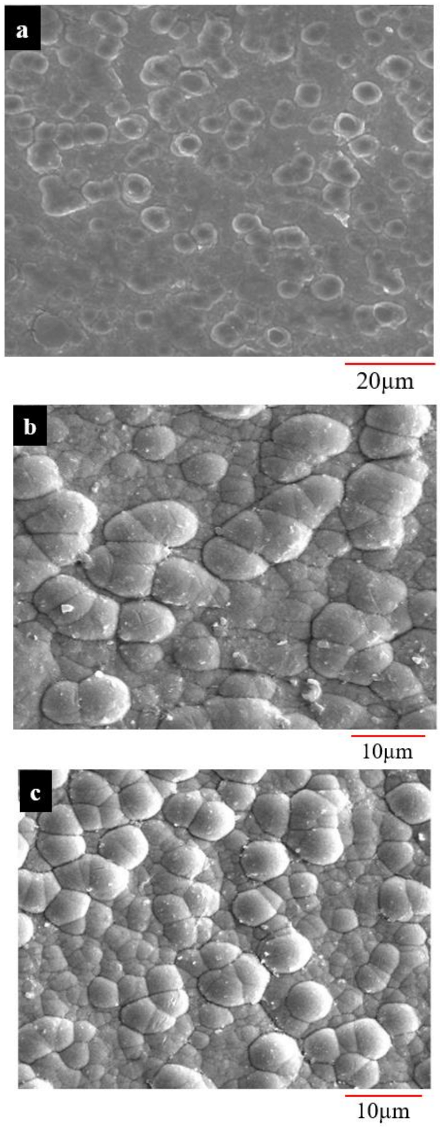
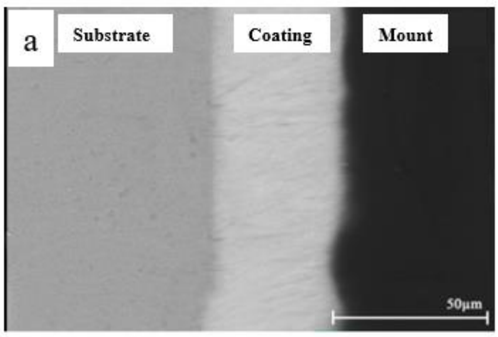


Figure 1 - Surface Morphology of Nickel-Phosphorus Coatings a) Coating without ZrO_2 particles b) Coating with 3 g/l ZrO_2 particles c) Coating with 5 g/l ZrO_2 particles



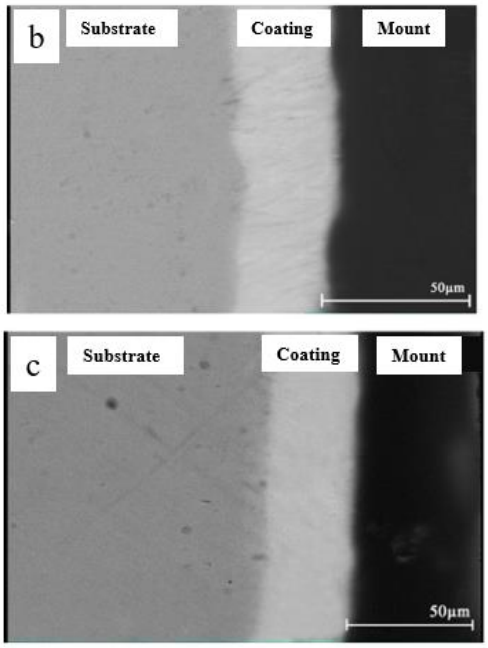


Figure 2 - SEM images of the cross-sectional surface of the coatings: a) Ni-P b) Ni-P-ZrO_2 (3g/l) c) Ni-P-ZrO_2 (3g/l)-TiO_2 (2g/l)

Figure 3 depicts the hardness values of the composite coatings, namely Nickel-Phosphorus-Zirconia (Ni-P-ZrO_2) and Nickel-Phosphorus-Zirconia-Titania (Ni-P-ZrO_2-TiO_2). With the inclusion of ZrO_2 and TiO_2 particles, both known for their high hardness, it is expected that the addition of these reinforcing particles to the coating bath would enhance the hardness of the base material. Consequently, the electroless composite coating exhibits higher hardness compared to the electroless nickel-phosphorus coating. This increase in hardness can be attributed to several factors. Firstly, the ceramic particles, ZrO_2 and TiO_2, resist excessive plastic deformation of the coated matrix, resulting in an elevated hardness of the composite coating in contrast to the particle-free coating. Secondly, the presence of these particles hinders dislocation motion within the coating and effectively locks them through the mechanism known as the Orowan mechanism, contributing to the overall hardness enhancement.

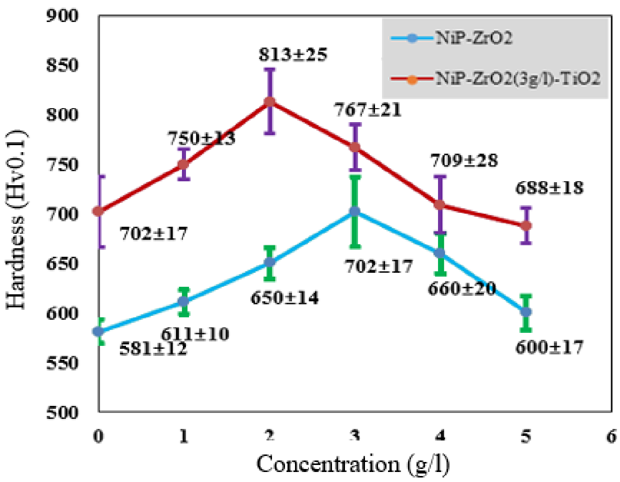


Figure 3 - The effect of ZrO_2 and TiO_2 particle concentrations on the hardness of Ni-P-ZrO_2 and Ni-P ZrO_2-TiO_2 composite coatings.

Figure 4 illustrates the microhardness values of Ni-P coatings and Ni-P-ZrO_2 (3g/l) and Ni-P-ZrO_2 (3g/l)-TiO_2(2g/l) composite coatings before and after heat treatment. The composite coatings exhibit higher hardness compared to the Ni-P coating. The increase in coating hardness after heat treatment can be attributed to two factors. The first factor is the enhancement of crystallinity and the formation of grain boundaries within the coating structure. The increased density of grain boundaries enhances the structural resistance against dislocation movement, leading to an increase in coating hardness. The second factor is the deposition of non-metallic phases that occur due to the diffusion of phosphorus atoms among the nickel atoms in the supersaturated solution. The formation of these deposits results in a transition of the structure from a metastable state to a fully equilibrium state. In the case of electroless nickel-phosphorus coatings, the formation of nickel phosphide (Ni3P), which is a hard ceramic phase with high shear modulus and strength, may be the main contributor to the increased hardness observed after heat treatment.

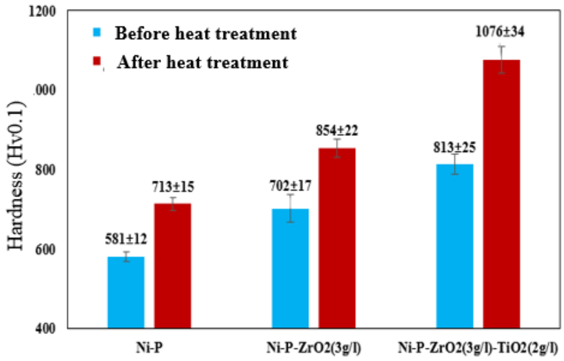


Figure 4 - The effect of heat treatment on the hardness of Ni-P, Ni-P-ZrO_2 (3g/l), and Ni-P-ZrO_2 (3g/l)-TiO_2 (2g/l) coatings.

Figure 5 illustrates the changes in the coefficient of friction during a 1000-meter sliding distance for Ni-P, Ni-P-ZrO_2 (3g/l), and Ni-P-ZrO_2 (3g/l)-TiO_2 (2g/l) coatings before and after heat treatment.

It can be observed that the addition of ZrO_2 and TiO_2 particles to the coatings results in an increase in the average coefficient of friction. This increase can be attributed to the particles detaching from the coating and the occurrence of three-body abrasion. Furthermore, the heat treatment of the coatings and the formation of a composite phase between the metallic Ni3P in the coating lead to a slight increase in the average coefficient of friction.

Table 3 presents the average coefficient of friction for the coated samples. The results indicate that the addition of ZrO_2 particles to the Ni-P coating increases the coefficient of friction from 0.302 to 0.658. Similarly, the inclusion of TiO_2 particles in the Ni-P-ZrO_2 composite coating further increases the coefficient of friction from 0.658 to 0.704. This can be attributed to the abrasive behavior of the hard ZrO_2 and TiO_2 particles.

Moreover, after heat treatment at a temperature of 400 degrees Celsius, the coefficient of friction increases for all coatings. The Ni-P coating exhibits an increase from 0.302 to 0.390, the Ni-P-ZrO_2 coating increases from 0.658 to 0.667, and the Ni-P-ZrO_2-TiO_2 coating increases from 0.704 to 0.717. This increase can be attributed to the nucleation and growth of the composite phase formed between the metallic Ni3P (nickel phosphide) after the heat treatment.

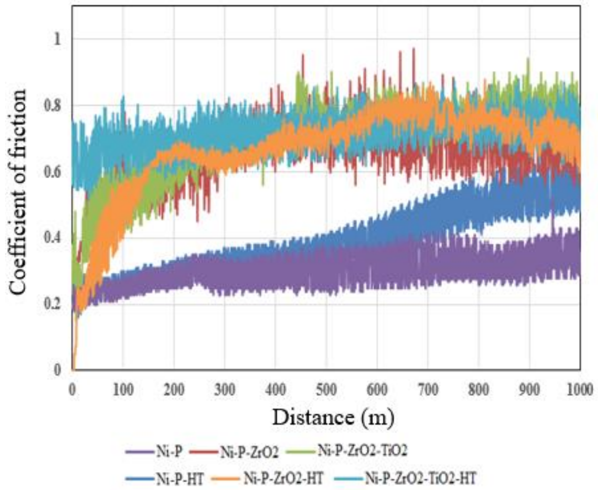


Figure 5 - Coefficient of friction for Ni-P, Ni-P-ZrO_2 (3g/l), and Ni-P-ZrO_2 (3g/l)-TiO_2 (2g/l) coatings before and after heat treatment.

Table 3 - Average coefficient of friction for applied coatings

Sample	Average Coefficient of Friction
Ni-P	0.302
Ni-P-ZrO_2	0.658
Ni-P-ZrO_2-TiO_2	0.704
Ni-P-HT	0.390
Ni-P-ZrO_2-HT	0.667
Ni-P-ZrO_2-TiO_2-HT	0.717

4-Conclusion:

In the present study, the effect of adding TiO_2 and heat treatment on the microstructure, morphology, and hardness of Ni-P-ZrO_2 composite coatings electrodeposited on a steel substrate was investigated.

The results obtained from this study are as follows:

1- The investigation of the effect of changing the concentration of ZrO_2 and TiO_2 particles in the electroplating bath on their participation in the composite coatings indicated an increased participation up to the maximum value at a concentration of 3g/l ZrO_2 and 2g/l TiO_2, followed by a decrease in participation with further increase in concentration.

2- Increasing the participation of ZrO_2 particles in Ni-P-ZrO_2 composite coatings resulted in an increase in the hardness of the coatings up to 702 Vickers.

3- Increasing the participation of TiO_2 particles in Ni-P-ZrO_2-TiO_2 composite coatings increased the hardness of the coatings to 813 Vickers.

4- Performing heat treatment at a temperature of 400 degrees Celsius resulted in the formation of a crystalline structure and an increase in the hardness of the Ni-P-ZrO_2-TiO_2 composite coating to 1076 Vickers.

5- With heat treatment at a temperature of 400 degrees Celsius, the coefficient of friction of Ni-P coating increased from 0.302 to 0.390, Ni-P-ZrO_2 coating increased from 0.658 to 0.667, and Ni-P-ZrO_2-TiO_2 coating increased from 0.704 to 0.717. The highest coefficient of friction was observed for the Ni-P-ZrO_2-TiO_2 sample.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

ساخت و مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوکامپوزیتی الکترولس $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ اعمال شده بر زیر لایه فولادی*

مقاله پژوهشی

علی علیزاده[۱]　　مهدی عبدالهی آذغان[۲]　　محمد فولادچنگ[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.78787.1075

چکیده *در این پژوهش، اثر ذرات ZrO_2 و TiO_2 بر رفتار سایشی و سختی پوشش‌های Ni-P ایجادشده روی فولاد st37 به روش آبکاری الکترولس بررسی شد. بدین منظور ابتدا پوششهای کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2$ در پنج غلظت متفاوت ۱ تا ۵ گرم بر لیتر ذره ZrO_2 رسوب داده شد و پس از بررسی بهترین نمونه از لحاظ سختی، تأثیر ذرات TiO_2 در پنج غلظت ۱ تا ۵ گرم بر لیتر تقویت‌کننده در کنار ذرات ZrO_2، بررسی گردید. تمام پوشش‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شدند. مقاومت به سایش و ضریب اصطکاک پوشش‌ها با آزمون پین روی دیسک مورد ارزیابی قرار گرفت. سطح و مقطع پوشش‌ها و هم‌چنین سطوح سایش با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مجهز به EDS مورد بررسی قرار گرفت. آزمون پراش پرتوایکس (XRD) نیز برای بررسی هم‌نشست ذرات تقویت‌کننده و تغییرات فازی در پوشش انجام شد. نتایج نشان داد که عملیات حرارتی منجر به افزایش زبری پوشش می‌شود. مشخص شد که افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در حمام از ۱ g/l به ۳g/l منجر به بهبود سختی پوشش شده و استفاده از TiO_2 تا ۲ g/l در کنار ZrO_2 منجر به بهبود سختی پوشش $Ni-P-ZrO_2$ خواهد شد، به‌طوری‌که سختی از ۷۰۲ ویکرز در نمونه $Ni-P-ZrO_2(3g/l)$ به ۸۱۳ ویکرز در نمونه $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2$ (2 g/l) افزایش می‌یابد. نتایج همچنین نشان داد که پوشش کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2$ (2 g/l) عملیات حرارتی شده دارای بالاترین ضریب اصطکاک می‌باشد.*

واژه‌های کلیدی الکترولس نیکل، پوشش کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$، زیرکونیا، تیتانیا، سختی.

Synthesis and Characterization of Electroless Ni-P-ZrO2-TiO2 Coating on Steel Substrate

Ali Alizadeh　　Mehdi Abdollahi Azghan　　Mohammad Fouolad chang

Abstract *In this study, the effects of zirconia and titania particles on the abrasion behavior and hardness of Ni-P and Ni-P-ZrO_2 coatings on ST37 substrate by electroless technique were investigated. For this purpose, Ni-P-ZrO_2 composite coatings were precipitated at five different concentrations of 1 to 5 g/l of reinforcing particle, and then, after examining the best specimen in terms of hardness, the effect of TiO_2 particles in five concentrations of 1 to 5 g/l was studied as a booster alongside ZrO_2 particles. The coatings were heat-treated for 1 hour at 400 °C. Resistance to wear and friction coefficient of coatings were evaluated by pin on disk test. The surface and cross-section of coatings, as well as the abrasion lines, were examined using a scanning electron microscope (SEM) equipped with an EDS test. The X-ray diffraction (XRD) test was also used to examine the coprecipitation of the reinforcing particles and phase transformations in the coatings. The results showed that the heat treatment resulted in increased hardness. Also, increasing the concentration of ZrO_2 particles in the bath from 1 g/l to 3 g/l resulted in improved hardness of the coating and the use of TiO_2 up to 2 g/l along with ZrO_2 resulted in improved Ni-P-ZrO_2 coating hardness, so that increasing TiO_2 concentration to 2 g/l resulted in an increase in the hardness from 702 $HV_{0.1}$ in the Ni-P-ZrO_2 (3 g/l) sample to 813 $HV_{0.1}$ in the Ni-P-ZrO_2 (3 g/l) -TiO_2 (2 g/l) sample. The results also showed that the heat treated composite coating of Ni-P-ZrO_2 (3 g/l) -TiO_2 (2 g/l) had the highest friction coefficient.*

Key Words Electroless Nickel, Composite coating of Ni-P-ZrO_2 -TiO_2, Zirconia, Titania, Hardness.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۶/۲۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۳/۲۷ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول:دانشیار، مهندسی موادمرکب،دانشگاه مالک اشتر، تهران.

(۲) دانشجوی دکتری، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران.

(۳) فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران.

Email: A_Alizadeh@mut.ac.ir

مقدمه

سطوح قطعات و مواد به دلیل ساختار اتمی آن‌ها، آسیب‌پذیرترین محل برای حملات متعدد هستند. طبیعت این حملات می‌تواند مکانیکی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و یا حرارتی باشد [1,2]. هر یک از این تأثیرات می‌توانند به‌طور جداگانه یا باهم خود را نشان دهند. هر چه مواد اولیه کمیابتر می‌شوند نیاز است که بازده کارکرد قطعات افزایش یابند. از طرفی هزینه‌های گزاف انرژی نیز توجیهی برای استفاده بهینه از قطعات محسوب می‌شود؛ بنابراین لازم است تمهیداتی جهت حفظ سطح از این حملات اندیشیده شود [3]. یکی از این راه‌حلها ایجاد پوشش بر سطح قطعات است که به روش‌های گوناگونی صورت می‌پذیرد. شیوه‌های اعمال پوشش شامل روش‌های تبخیری (PVD و CVD)، روش‌های پاشش حرارتی، استفاده از مواد آلی، آبکاری و... است. از این میان، روش آبکاری به دلیل هزینه پایین تولید و سهولت کنترل فرایند از اهمیت بالایی برخوردار است. فرایند رسوب‌دهی فلز می‌تواند به‌وسیله جریان الکتریکی از یک منبع خارجی یا به‌وسیله افزودن احیاگرهای بسیار قوی که واکنش کاتدی–آندی را ایجاد می‌کنند، صورت پذیرد [4].

پوشش الکترولس نیکل از جمله متداولترین پوشش‌های مورد تحقیق در دو دهه اخیر بوده است. پوشش‌های الکترولس سختی، مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش بالاتری نیز از خود نشان می‌دهند. پوشش‌های کامپوزیتی با اضافه کردن ذرات جامد به محلول پوشش‌دهی الکترولس نیکل–فسفر حاصل‌شده و باعث بهبود خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش‌های نیکل–فسفر می‌شوند. این پوشش‌ها با مقاومت به خوردگی بالا، مقاومت به سایش خوب و ضخامت یکنواخت کاربرد گسترده‌ای در صنایع هوافضا، صنایع دریایی، الکترونیکی، شیمیایی و نساجی پیدا کرده‌اند. ذرات سخت مورد استفاده در پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی عمدتا شامل TiC، B_4C، Cr_2O_3، Al_2O_3، SiC و ذرات الماس و دیگر ترکیب‌های سرامیکی سخت هستند. ایجاد پوشش الکترولس کامپوزیتی در مهروموم‌های اخیر روی زیر لایه‌های مختلف از جمله زیر لایه‌های فولادی انجام گشته و منجر به بهبود خواص سایشی و افزایش استحکام نمونه شده است. اخیرا ZrO_2 نیز به عنوان یک ماده سرامیکی دارای مقاومت شیمیایی، سختی، استحکام و چقرمگی بالا مورد توجه قرار گرفته است. ZrO_2 ۲ الی ۳ برابر آلومینا استحکام داشته و سطح صافتری نسبت به آلومینا در پوشش‌ها ایجاد می‌نماید و بدین ترتیب جایگزین آلومینا نیز گردیده است. استحکام شکست بالای زیرکونیا از خصوصیات فیزیکی مناسب آن نشئت می‌گیرد. سطح صاف در پوشش مقاومت به سایش را به شدت بهبود می‌بخشد. TiO_2 می‌تواند به عنوان لایه واسط عمل کرده و موجب افزایش چسبندگی بین پوشش به سطح فولاد گردد [5].

در فرایند آبکاری الکترولس، یون‌های فلزی و عامل احیاگر فقط در حضور کاتالیزور با یکدیگر واکنش داده و بنابراین برای شروع واکنش احیا، مواد پایه باید فعال با شند و یا اینکه سطح زیر لایه را باید با کاتالیزورهای مناسب فعال نمود. در حمام الکترولس نیکل، عامل احیاگر، منبع تهیه الکترون برای احیا نمک های فلزی بوده و می‌توا ند هیپوفسفیت، فر ما لدئید، بوروهیدرید و یا آمینوبوران باشد [6].

طبق این مکانیزم، عامل احیاگر یعنی هیپوفسفیت اکسید شده و منجر به آزاد کردن الکترون‌ها برای احیای یون‌های نیکل در سطح می‌گردد. واکنش‌های زیر پس از تأمین انرژی اکتیواسیون حرارتی، شروع می‌شوند و مطابق با آنها نیکل و فسفر جذب سطحی شده و هیدروژن به صورت گاز از محلول خارج می شود و بقیه مواد به صورت مایع به محلول بازگردانده می‌گردند و تا زمان دلخواه ادامه می‌یابد [7].

$$H_2PO_2^- + H_2O = H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e^- \quad (۱)$$

$$Ni^{2+} + 2e^- = Ni \quad (۲)$$

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \quad (۳)$$

$$H_2PO_2^- + H_2O = H_2PO_3^- + H_2 \quad (۴)$$

در نتیجه واکنش کلی در این حالت به صورت زیر خواهد بود:

$$2H_2PO_2^- + 2H_2O + Ni^{2+} = 2H_2PO_3^- + Ni + H_2 + 2H^+ \quad (۵)$$

گی و همکارانش [8] در یک مطالعه ساختار و خواص مکانیکی پوشش‌های الکترولس نیکل–فسفر– زیرکونیا را بررسی کردند. آنها مشاهده کردند سطح پوشش بدون ذرات ZrO_2 هموار است و افزودن ذرات ZrO_2 سطح پوشش را ناهموار می‌کند.

گی و همکارانش همچنین سختی پوشش‌های نیکل–فسفر–زیرکونیای به دست آمده در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد با درصدهای متفاوت ZrO_2 (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر) و عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت را بررسی کرد. سختی تمامی پوشش‌ها به شدت متأثر از درصد ذرات ZrO_2 پوشش است. سختی پوشش الکترولس نیکل–فسفر ۲۵۰$kgmm^{-2}$ است

و سختی پوشش‌های حاوی ZrO_2 به ۶۳۰kgmm^{-2} می‌رسد. بعد از عملیات حرارتی سختی پوشش‌های نیکل-فسفر-زیرکونیا به ۱۰۰۰-۱۱۵۰kgmm^{-2} می‌رسد ارزیابی ضریب اصطکاک، μ، برای پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر-زیرکونیا با درصدهای متفاوت ZrO_2 نشان داد که متوسط ضریب اصطکاک پوششها ۰/۷ بود که پس از عملیات حرارتی ضریب اصطکاک به ۰/۶ کاهش یافت [8].

شـــیبلی و همکـــاران [9] تـــأثیر افزودن ذرات ZrO_2 در غلظت‌های مختلف بر خواص پوشـش نیکل-فسـفر را بررسـی نمودند. آنها مشاهده کردند که با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در حمام، مقدار این ذرات در پوشـش نیز بیشـتر شـده و سـختی پوشش نیز افزایش می‌یابد.

شارما و همکاران [10] سایش پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-P-X (X= ZrO_2–Al_2O_3-Al_3Zr) را بررســی کردند. افزودن ذرات سرامیکی باعث افزایش مقاومت سایشی شد و همچنین عملیات حرارتی نیز مقاومت سایشی را بهبود بخشید.

نواکوویچ و همکاران [11] تأثیر افزودن نانو ذرات TiO_2 در غلظتهـای مختلف ۲/۵، ۵ و ۱۰ گرم بر لیتر را بر ســختی کامپوزیت ســطحی بررســی کردند. نواکوویچ گزارش کرد که افزایش غلظت نانو ذرات TiO_2 درون حمام تا مقدار مشخصی باعث افزایش ســختی شــده و در ادامه با افزایش غلظت نانو ذرات در حمام ســختی کاهش یافت. بعد از عملیات حرارتی چسبندگی ذرات و زمینه افزایش پیدا کرد که باعث افزایش قابل توجه سختی پوششها گردید.

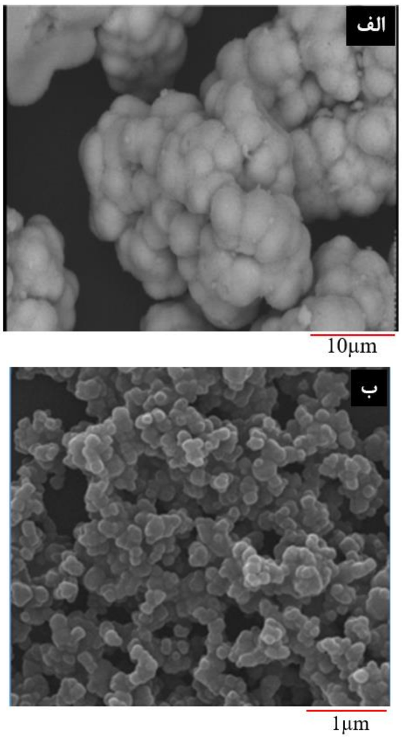
گاداری و همکاران [12] تأثیر افزودن ذرات TiO_2 به پوشش الکترولس نیکل-فسفر بر خواص سایشی آن را بررسی نمودند. آنها نشـــان دادند که با افزودن ذرات TiO_2 به حمام، مقاومت سایشی پوشش کامپوزیتی افزایش یافت.

ســطح یک قطعه فلزی یکی از مهمترین قســمت‌های آن است که همواره در معرض آسیب قرار دارد. این آسیب می‌تواند شامل خوردگی و اکسیداسیون یا زنگ‌زدگی باشد یا در هنگام ســرویس و در اثر ســایش، خراش، ضــربه و غیره اتفاق افتد. بنابراین، یکی از مهمترین روش ها به‌منظور بهبود خواص و کارایی قطعات فلزی، حفظ کیفیت سطحی آنها ست که این امر از طریق پوشش‌دهی فلزات قابل حصول است. حضور ذرات تقویت‌کننده سخت در این پوشش‌ها می‌تواند پوششی مناسب و مقاوم در برابر آسـیب‌های شـیمیایی و مکانیکی را ارائه دهد. در بررسی‌ها و مطالعات انجام شده، به نظر می‌رسد که تا کنون در مورد اثر TiO_2 بر مورفولوژی، ســختی و ســایش پوشــش‌های کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2 تحقیقی صورت نپذیرفته است. هدف از انجام این پروژه بررسی مورفولوژی و بهبود خواص سایشی و سختی پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2-TiO_2 اعمال شده بر روی زیر لایه فولادی است.

بخش تجربی

مواد

در تحقیق حاضـــر از فولاد ســـاده کربنی st37 به‌عنوان زیر لایه پوششهای الکترولس استفاده شد. زیر لایه فولادی با استفاده از روش برش‌کاری و تراش‌کاری به‌صورت مربعی به ضلع ۳cm و ضخامت تقریبی ۲mm آماده شد. برای ایجاد پوشش کامپوزیتی از پودر ZrO_2 با اندازه ذرات ۵μm و خلوص ۹۹ درصـــد (تهیه شــده از شــرکت MERCK آلمان) و پودر TiO_2 با اندازه ذرات ۱۶۰ nm و خلوص ۹۶ درصد (تهیه شده از شرکت Sachtleben آلمان) استفاده شد. شکل (۱-الف) و (۱-ب) تصاویر SEM (Scanning Electron Microscopy) از ذرات ZrO_2 و TiO_2 را نشان می‌دهد.



شکل ۱ تصاویر SEM از ذرات: الف) ZrO_2 و ب) TiO_2 مورد استفاده در این پژوهش

پوشش‌دهی زیر لایه

قبل از عملیات پوشش‌دهی به منظور چربی‌زدایی ابتدا زیر لایه فولادی به مدت ۵ دقیقه در محلول فروکلین در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و سپس عملیات اسید شویی در محلول ۲۵ درصد حجمی HCl به مدت ۲ دقیقه انجام شد. این مرحله به‌منظور فعال‌سازی سطح نمونه برای ورود به حمام الکترولس بود. به منظور اعمال دما و جلوگیری از ته‌نشین شدن محلول پوشش‌دهی از هیتر استیرر (Heater Stirrer) و برای کنترل دما تا پایان مرحله پوشش‌دهی از دماسنج جیوه‌ای استفاده شد. برای کنترل pH محلول از pH متر متروم (Metrohm) مدل ۸۲۷ و برای تنظیم pH در محدوده‌ی ۴/۵ – ۴ از محلول سود ۲۵٪ وزنی استفاده شد. جدول (۱) و (۲) بترتیب ترکیب شیمیایی حمام جهت پوشش نیکل-فسفر و شرایط فرایند الکترولس را نشان می‌دهند. عملیات حرارتی نمونه‌های پوشش داده‌شده به مدت‌زمان یک ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر گاز آرگون انجام و سپس در هوا خنک شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی حمام جهت پوشش نیکل-فسفر

ماده	غلظت (g/l)
نیکل کلراید	۱۲
هیپوفسفیت سدیم	۱۰
اسید بوریک	۱۵
آمونیوم بی فلوراید	۵

جدول ۲ شرایط فرایند الکترولس

پارامترهای حمام	مقادیر
pH	۴/۵ – ۴
دما	°C۸۳–۸۵
زمان پوشش‌دهی	۳ ساعت
سرعت هم‌زدن	rpm۷۰۰
ZrO_2 (g/l)	۵، ۴، ۳، ۲، ۱، ۰
TiO_2 (g/l)	۵، ۴، ۳، ۲، ۱، ۰
Sodium dodecyl sulfate SDS (g/l)	۰/۰۵

آزمون‌های مکانیکی

اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها توسط دستگاه ریز سختی سنج مدل Microhardness Tester کوپا با فرورونده الماسی از نوع ویکرز الماسـی انجام گردید. بدین منظور هر نمونه تحت بار ۱۰۰ گرم به مدت‌زمان ۱۵ ثانیه قرار گرفت.

قبل از انجام آزمون سایش آزمون بارپذیری در محدوده نیروی N ۱–۲۰ جهت تعیین نیروی اعمالی مناسب انجام گردید. سپس جهت بررسی رفتار سایشی و ضریب اصطکاک آزمایشهای سایش روی نمونه‌ها انجام شد.

جهت انجام آزمون سایش و اصطکاک دمای محیط از دستگاه سایش پین روی دیسک ساخت شرکت تجهیز صنعت نصر مدل TSN-WTC 02 استفاده شد.

همچنین زبری نمونه‌ها به‌منظور مقایسه با نتایج حاصل از آزمونهای سایش توسط دستگاه زبری‌سنج ساخت شرکت Mituttoyo ژاپن مدل SURFTEST SJ-210 انجام شد.

آزمون‌های مکانیکی برای هر گروه از نمونه‌ها سه بار انجام و میانگین آن گزارش شد.

بررسی ریزساختار

جهت بررسی ضخامت و مورفولوژی سطح پوشش‌ها و مشاهده توپوگرافی سطحی از میکروسکوپ از میکروسکوپ نوری (Optical Microscope) اولایمپوس (Olympus) مجهز به دوربین دیجیتال BX61 و الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (Field Emission Scanning Electron Microscopy) مدل TESCAN MIRA3 مجهز به طیف‌سنج EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) استفاده شد.

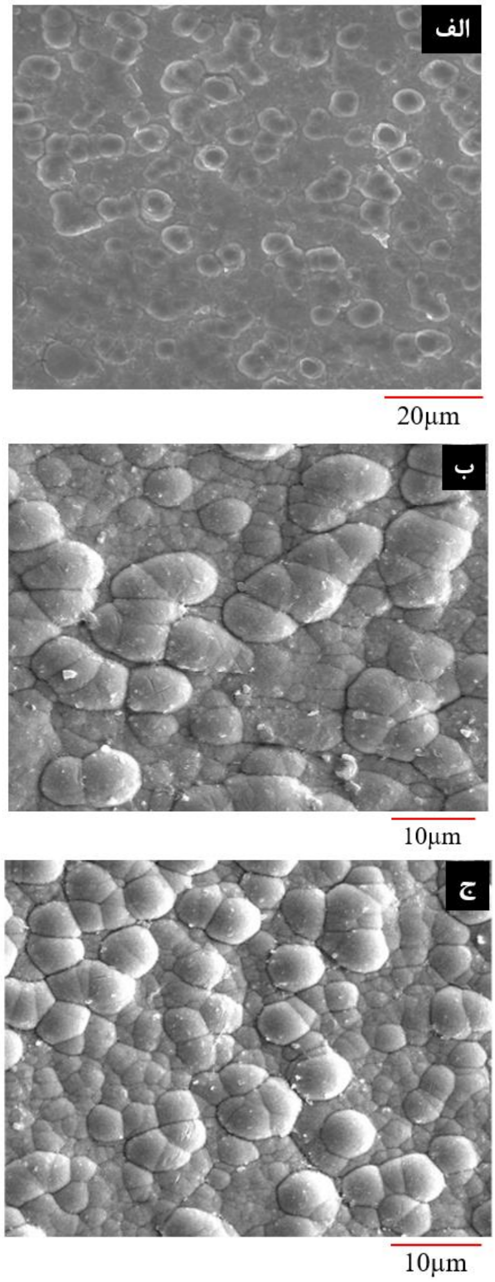
از پراش پرتوایکس برای آنالیز فازی پوشش‌های Ni-P و کامپوزیتی در شرایط عملیات حرارتی شده استفاده شد. بدین منظور از دستگاه آنالیز پرتوایکس فیلیپس مدل X-Pert با تیوب اشعه ایکس از نوع Cu Kα با طول موج ۱/۵۴۲ A° تحت ولتاژ ۴۰kV استفاده گردید.

نتایج و بحث

مورفولوژی سطحی

شکل (۲) تصاویر SEM از مورفولوژی سطوح پوشش‌های به‌دست‌آمده را نشان می‌دهد. با توجه با این نکته که پوشش‌های نیکل-فسفر دارای ۷–۳ درصد وزنی فسفر، ساختاری ناهموار و با افزایش درصد فسفر ناهمواری سطح پوشش نیکل-فسفر کمتر می‌شود [13]، سطح ناهموار پوشش نیکل-فسفر نشان می‌دهد که میزان فسفر حدود ۳ درصد وزنی است. در این تصاویر پوشش‌ها

به‌صورت گنبدی شکل می‌شود. همچنین افزودن ذرات ZrO_2 به زمینه پوشش نیکل- فسفر، مورفولوژی گل کلمی را یکنواخت‌تر و فشرده‌تر می‌کند [14].



شکل ۲ مورفولوژی سطحی پوشش‌های نیکل-فسفر: (الف) بدون، (ب) حاوی ۳ g/l و (ج) حاوی ۵ g/l ZrO_2

شکل (۳) مورفولوژی سطحی پو شش‌های $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ با غلظت ۲ g/l و ۴ g/l را ن شان می‌دهد. به‌و ضوح دیده می‌شود که با افزایش غلظت ذرات تیتانیا به ۴ گرم بر لیتر به دلیل انرژی سطحی، ذرات تیتانیا به‌صورت آگلومره درمی‌آیند.

در شکل‌های (۳-ج) و (۳-د) ذرات سفیدرنگ ذرات زیرکونیا و سیاه‌رنگ ذرات تیتانیا می‌باشد.

شکل (۴) مورفولوژی سطحی پوشش‌های Ni-P، $Ni-P-ZrO_2$(3g/l) و $Ni-P-ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l) قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. با افزودن ذرات ZrO_2 به زمینه نیکل- فسفر و سپس افزودن ذرات TiO_2 به زمینه نیکل-فسفر-زیرکونیا مورفولوژی را یکنواخت‌تر و فشرده‌تر کرده است به‌طوری‌که پوشش نیکل-فسفر-زیرکونیا-تیتانیا مورفولوژی کاملا یکنواخت و فشرده دارد. بعد از عملیات حرارتی گل کلمی‌های پوشش‌ها بزرگتر شده‌اند.

شکل (۵) مورفولوژی سطحی پوشش‌های $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ (2g/l) در دماهای حمام ۷۰، ۸۳ و ۹۳ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. دما مهمترین پارامتر تأثیرگذار بر نتایج حاصل از فرایند الکترولس است. فرایند رسوب‌دهی به روش الکترولس، یک فرایند گرماگیر به شمار می‌رود. در دمای ۷۰ و ۹۳ درجه سانتی‌گراد ظاهر پوشش ظاهری کدر است. در دمای بالا کنترل pH حمام سخت می‌باشد این به این دلیل است که ترکیب شیمیایی حمام ناپایدار است و در دماهای بالا تمایل به تجزیه دارند. منطقی است که کیفیت پوشش در دماهای بالا بدتر شود. اثر دما بر سرعت واکنش را می‌توان توسط تابعی از دما در معادله سرعت منظور داشت. توجه به اینکه اکتیویته یا غلظت بر سرعت واکنش، مطابق قانون عمل جرم قابل‌تعیین است، لذا در یک فرم کلی سرعت پیشرفت هر واکنش را می‌توان مساوی حاصل‌ضرب دو عبارت یکی تابع دما و دیگری تابع اکتیویته یا غلظت تصور کرد:

$$R= f_1(T).f_2(C) \tag{۱}$$

با مقایسه با قانون عمل جرم، معلوم می‌شود که عبارت $f_1(T)$ همان ثابت سرعت k است. مشاهدات و اندازه‌گیری‌های تجربی آرنیوس (Arrhenius) بین ثابت سرعت و دمایی که واکنش در آن دما انجام می‌شود رابطه زیر برقرار است [14]:

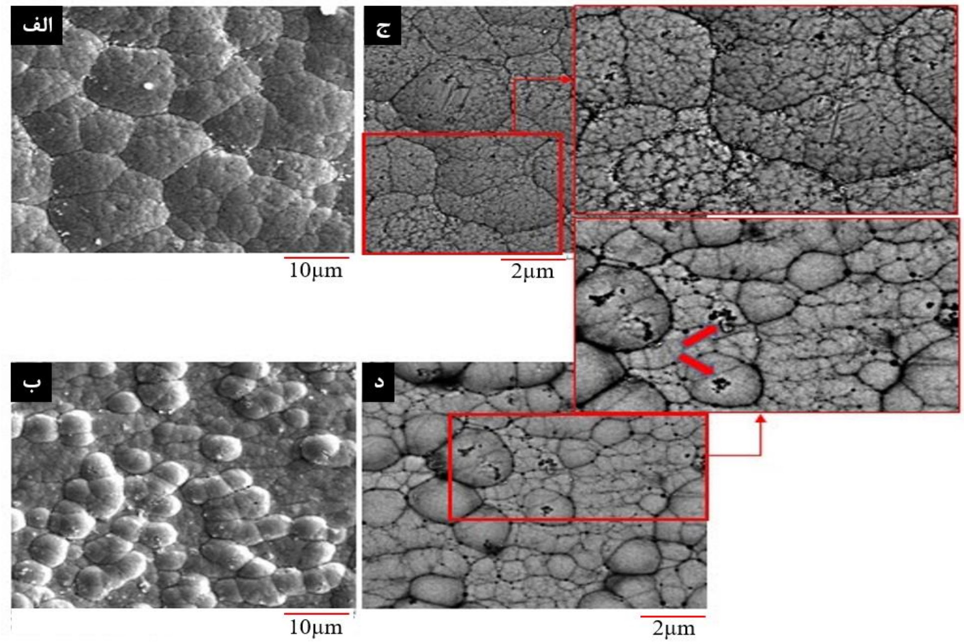
با توجه به رابطه آرنیوس با افزایش دما نرخ واکنش شیمیایی افزایش می‌یابد و همچنین از طرفی واکنش تشکیل پوشش نیکل- فسفر گرماگیر می‌باشد که با افزایش دما، واکنش به سمت تولید پوشش می‌رود.

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل پایین بودن انرژی اکتیواسیون و

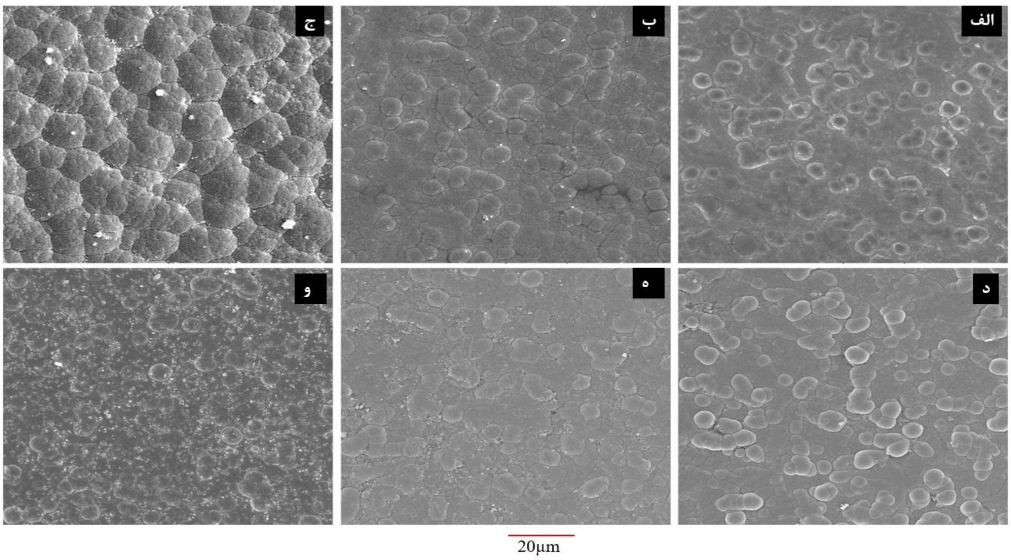
همچنین نرخ واکنش شیمیایی تقریبا پوشش تشکیل نشده است. جدول (۳) آنالیز عنصری (EDS) از سطح نمونه را نشان می‌دهد که عدم ت شکیل پو شش از در صد عنا صر قابل فهم ا ست؛ که مؤید این موضوع می‌باشد. شکل (۵-ج) پوشش به‌دست‌آمده در دمای ۹۳ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. ر سوبات به صورت نامنظم می‌باشند، با افزایش دمای محلول طبق رابطه آرنیوس نرخ واکنش به‌صورت نمایی افزایش می یابد که این باعث می‌شود رسوبات به‌صورت گل کلمی و منظم تشکیل نشوند.

غیر از سرعت رسوب، دما بر ظرفیت فسفر رسوب و بنابراین خواص آن نیز تأثیرگذار می‌باشد [15]. همان گونه که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، با افزایش دما میزان فسفر موجود در پوشش کاهش می‌یابد. بالدوین و ساچ [16] نیز م شاهده کردند که در صد ف سفر ر سوبات حا صل از حمام‌های اسیدی تحت شرایط ثابت با افزایش دما کاهش می‌یابد.

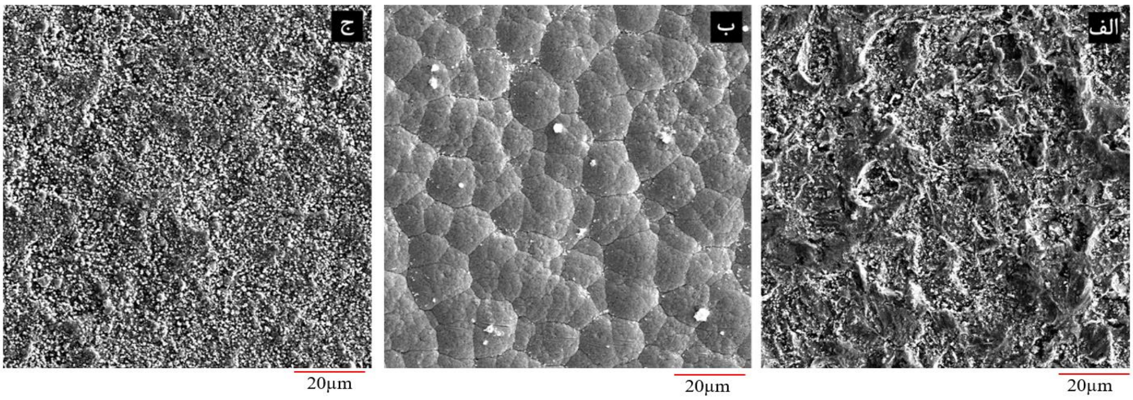
$$k = Ae^{-Q/(RT)} \qquad (۲)$$



شکل ۳ تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش‌های (الف و ج) Ni-P-ZrO2-TiO2 (2g/l) و (ب و د) Ni-P-ZrO2-TiO2 (4g/l)



شکل ۴ تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) Ni-P-ZrO2(3g/l)، (ج) Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (2g/l)، (د) Ni-P-HT، (ه) Ni-P-ZrO2(3g/l)-HT، (و) Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (2g/l)-HT

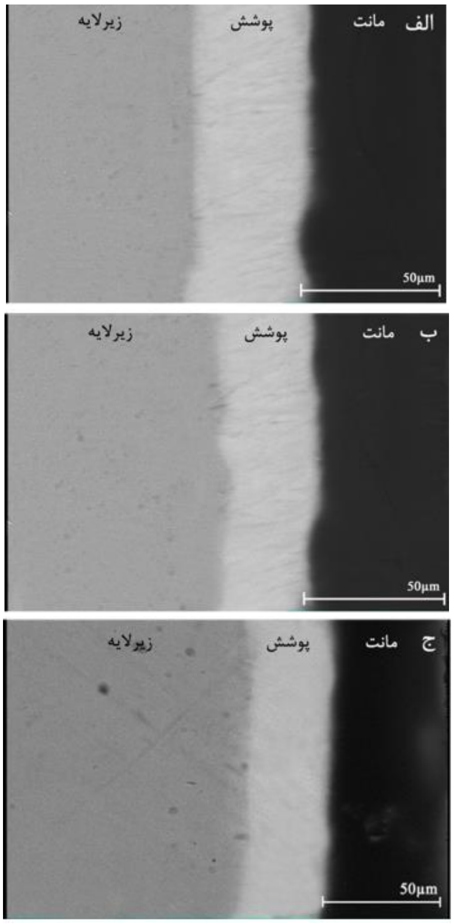


شکل ۵ تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ (2g/l) در دماهای (الف) ۷۰°C، (ب) ۸۳ °C و (ج) ۹۳°C

جدول ۳ آنالیز EDS پوشش $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ (2g/l) ایجاد شده در دماهای مختلف حمام الکترولس

دما / عنصر	۸۳ °C	۷۰°C	۹۳ °C
O	۲/۴	۳۰	۱۱/۷
P	۱/۹	۳/۷	۰/۷
Ti	۱/۲	۰/۵	۱/۹
Ni	۷۷/۸	۳۵/۵	۶۷/۱
Zr	۱۶/۸	۳۰/۳	۱۸/۶

شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی در حالت BSE را از سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌دار Ni-P، $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l) و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l) نشان می‌دهد. ضخامت هر یک از پوشش‌ها در شرایط ثابت به ترتیب حدود ۵۱، ۳۹ و ۳۰ میکرومتر به دست آمد. نرخ پوشش‌دهی پوشش‌های نیکل- فسفر، ۱۷ میکرومتر بر ساعت، نیکل- فسفر- زیرکونیا، ۱۳ میکرومتر بر ساعت و نیکل- فسفر- زیرکونیا- تیتانیا ۱۰ میکرومتر بر ساعت محاسبه شد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت ذرات در پوشش سرعت رسوب‌دهی کاهش یافته است و درنتیجه در مدت زمان ثابت برای تمام نمونه‌ها با افزایش غلظت ذرات ضخامت پوشش کاهش یافته است. این پدیده بدین دلیل است که با حضور ذرات در حمام الکترولس، مسیرهای دسترسی برای نفوذ یونها به سمت سطح زیر لایه کاهش یافته یا به عبارت دیگر نقاط فعال برای جذب نیکل در سطح تقلیل پیدا کرده که در نتیجه از نرخ رسوب‌دهی کاسته شده است. همان طور که از شکل (۶) مشاهده می شود هیچ گونه تخلخل یا ترکی در فصل مشترک پوشش با زیر لایه مشاهده نمی شود که نشان‌دهنده چسبندگی مناسب پوشش به زیر لایه می‌باشد. پوشش‌های کامپوزیتی یک ساختار همگن را که در آن ذرات ZrO_2 و TiO_2 قابل مشاهده نیستند نشان می‌دهند که این گواهی بر اندازه کوچک ذرات و پراکندگی خوب می‌باشد [17].

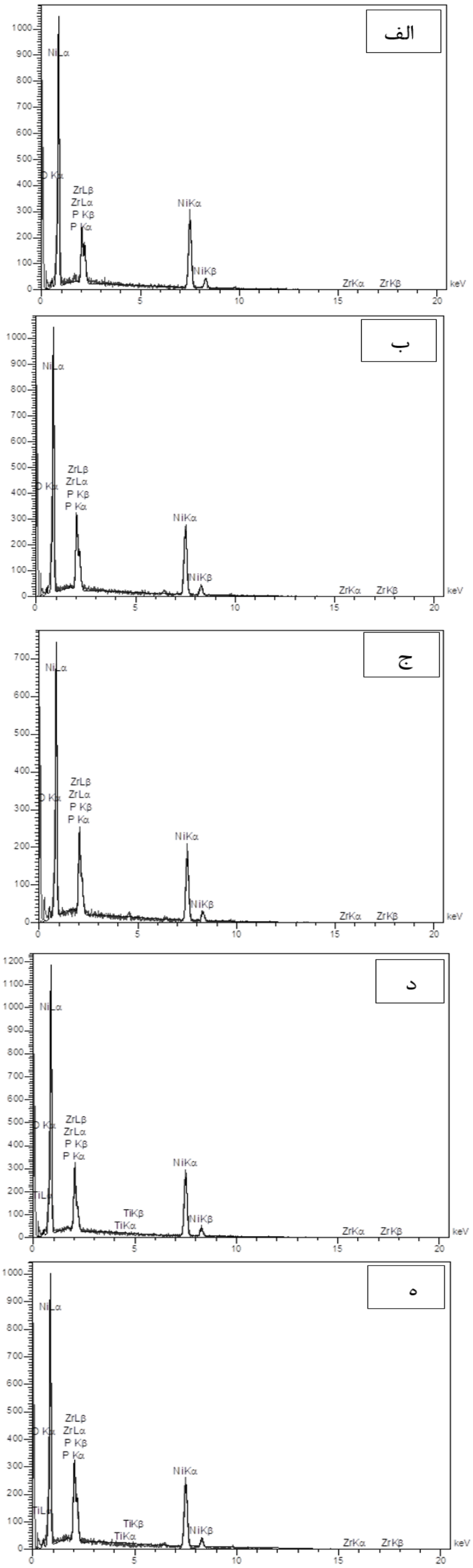


شکل ۶ تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l) و (ج) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l)

آنالیز عنصری پوشش

ترکیب عنصری پوشش‌های مورد مطالعه توسط آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز EDS پوشش‌های نیکل-فسفر، نیکل-فسفر-زیرکونیا و نیکل-فسفر-زیرکونیا-تیتانیا در شکل (۷) دیده می‌شود. نتایج تحلیل عددی آنالیز EDS نیز در جدول (۴) آورده شده است. با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 از ۱ g/l تا ۳ g/l میزان مشارکت ذرات ZrO_2 نیز افزایش یافته و مقدار بیشینه خود رسیده است؛ اما با ادامه روند افزایش غلظت ذرات در محلول آبکاری، میزان مشارکت ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی کاهش یافته است. پس از انجام محاسبات به روش وزن اتمی، درصد حضور ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی در غلظت ذرات ۱ g/l از ZrO_2، ۱۹/۴، در g/l ۳، ۲۴/۵ و در ۵ g/l، ۲۲/۸۳ درصد وزنی به دست آمد. پدیده مشابهی در مورد اضافه کردن سایر ذرات تقویت‌کننده در محلول الکترولس نیکل-فسفر گزارش شده است [۱۸]. به طور کلی مشاهده شده است که با افزایش غلظت ذرات جامد در حمام، در ابتدا غلظت آنها در پوشش افزایش یافته و پس از رسیدن به بیشترین مقدار خود در یک غلظت بهینه، شروع به کاهش می‌کند. در توجیه روند مشارکت ذرات در پوشش کامپوزیتی، بررسی مکانیزم به دام افتادن این ذرات حائز اهمیت است. ماتسوبارا و همکارانش [19] علت اصلی به دام افتادن ذرات در پوشش را باردار شدن سطح این ذرات پس از وارد کردن به حمام الکترولس و جذب یون‌های نیکل بر آنها گزارش کرده‌اند.

حال با در نظر گرفتن این مکانیزم، به نظر می‌رسد با افزایش غلظت ZrO_2 در حمام الکترولس، نسبت یون‌های سطحی در مقایسه با ذرات ZrO_2 کمتر خواهد شد. به همین دلیل هر قدر تعداد ذرات محلول افزایش یابد مجموعه ذرات موجود، دارای یون‌های سطحی کمتری خواهند بود. این پدیده احتمال جذب و حبس شدن هر ذره در پو شش را کاهش می‌دهد. همچنین با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر در غلظت‌های بالا، یون‌های همنام سطح آنها – که عامل اصلی دافعه بین ذرات است- از محل خود جابه‌جا شده که در چنین شرایطی نیروی واندروالسی قدرت عمل پیدا کرده، می‌تواند موجب چسبیدن ذرات به یکدیگر شوند. با این توضیحات می‌توان کاهش مشارکت ZrO_2 در پوشش‌های حاصل از حمام‌های الکترولس با غلظت ۵ g/l و ۴ از ZrO_2 را به دو عامل کاهش جذب یون‌های نیکل بر سطح ذرات و افزایش احتمال آگلومره شدن آنها نسبت داد [18].



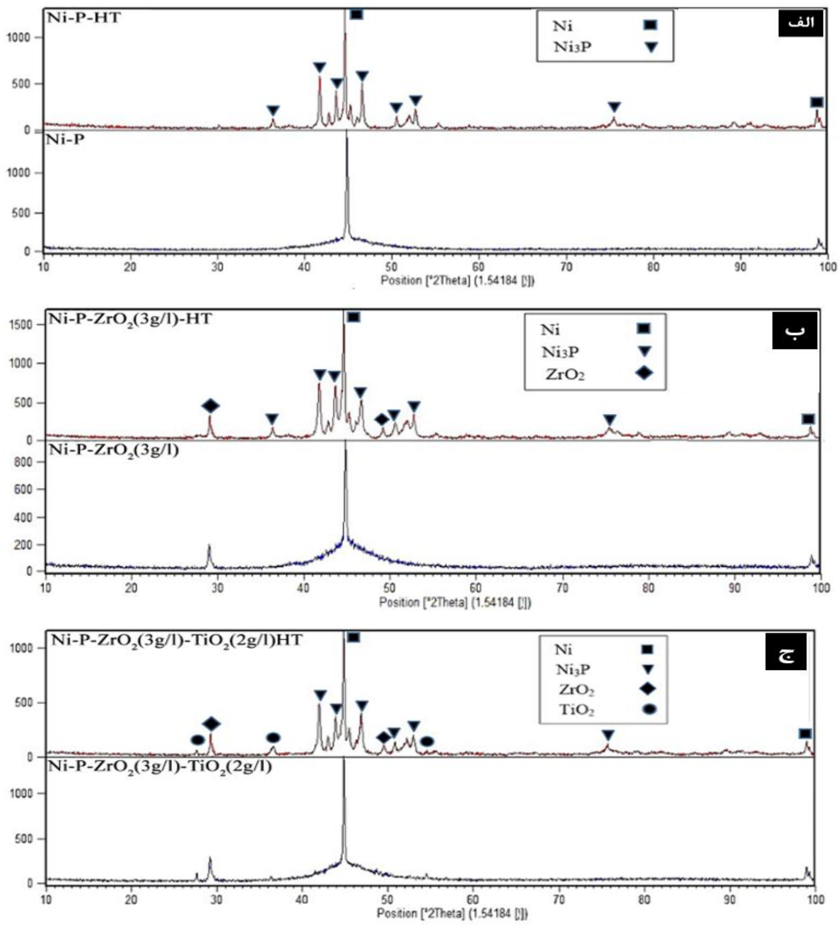
شکل ۷ آنالیز EDS پوشش‌های (الف) Ni-P-ZrO2(1g/l)، (ب) Ni-P-ZrO2(3g/l)، (ج) Ni-P-ZrO2(5g/l)، (د) Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (2gr/l) و (ه) Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (4gr/l)

جدول ۴ EDS حاصل از پوشش‌های کامپوزیتی

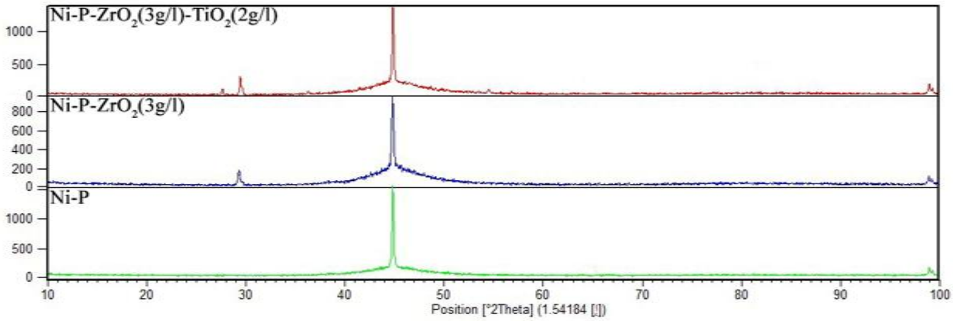
عناصر / نوع پوشش	درصد وزنی				
	Ni	P	O	Zr	Ti
$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(1g/l)	۸۱/۱	۱/۴	۳/۱	۱۴/۴	–
$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)	۷۶/۶	۱/۷	۳/۶	۱۸/۱	–
$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(5g/l)	۷۷/۱	۲/۵	۳/۵	۱۶/۹	–
$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2gr/l)	۷۷/۸	۱/۹	۳/۴	۱۶/۸	۰/۲
$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (4gr/l)	۷۶/۴	۲/۵	۳/۴	۱۷/۵	۰/۱

مشخصه‌یابی فازی پوشش‌ها

شکل‌های (۸) و (۹) به ترتیب نتایج XRD پوشش‌های Ni-P، $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ قبل و بعد از عملیات حرارتی و تأثیر افزودن ذرات بر ساختار کریستالی پوشش‌ها را نشان می‌دهند. رسوب پوشش یافته قبل از عملیات حرارتی به‌صورت نیمه کریستالی است و حاوی فسفر کم می‌باشد. معمولا در نمونه‌های با فسفر کم برآمدگی باریکتری نسبت به نمونه‌هایی با فسفر بالا مشاهده می‌شود؛ بنابراین در آلیاژهایی با فسفر پایین تمایل به نظم زیادتر است [20]. همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌گردد بعد از عملیات حرارتی شدت پیک حاصله افزایش یافته و ساختار کاملا کریستالی شده و میزان کمی از ترکیب بین فلزی Ni_3P در ساختار تشکیل شده است. ژانگ [21] نیز با انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در پوشش‌های Ni-1.5%P نشان داد که ساختار پوشش بعد از عملیات حرارتی کریستالی می‌شود. علت کم بودن شدت پیک‌های حاصل از ترکیب بین فلزی، کم بودن فسفر موجود درون پوشش است. برای تشکیل میزان بیشتر و انواع دیگر ترکیب بین فلزی فسفید نیکل، باید درصد فسفر پوشش افزایش یابد. همان‌طور که در شکل (۹) نشان داده شده است رسوب ذرات به پوشش، پیک اصلی اندکی پهنتر و ارتفاع آن به میزان کمی کاهش یافته است. بر اساس گزارش‌ها، انتظار می‌رود رسوب ذرات ZrO_2 و TiO_2 به‌طور قابل توجهی بر ساختار Ni-P تأثیر نگذارد [22]. شیبلی و همکاران [10] دریافتند که افزودن ذرات ZrO_2 تأثیر قابل توجهی بر ساختار نیکل–فسفر ندارد.



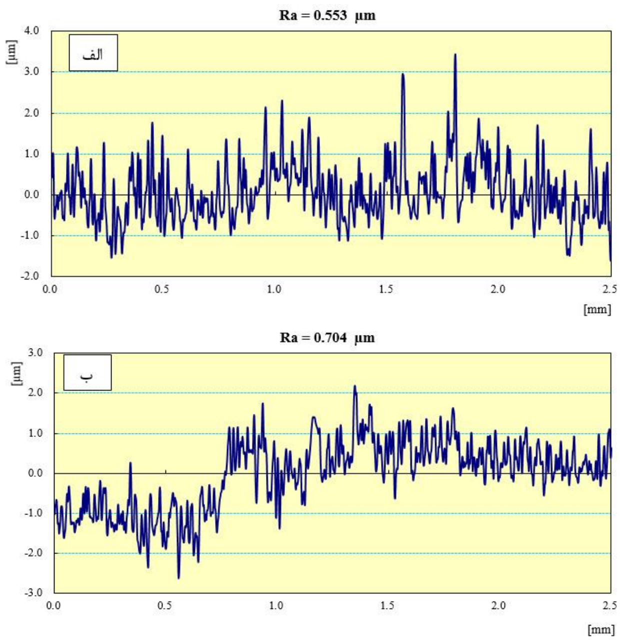
شکل ۸ آنالیز پراش پرتوایکس پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)، (ج)$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l)

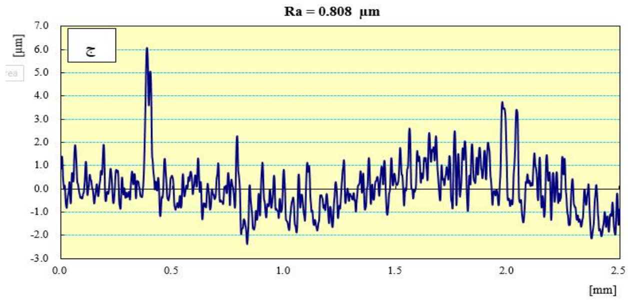


شکل ۹ آنالیز پراش پرتوایکس پوشش‌های Ni-P، $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)\text{-}TiO_2$ (2g/l)

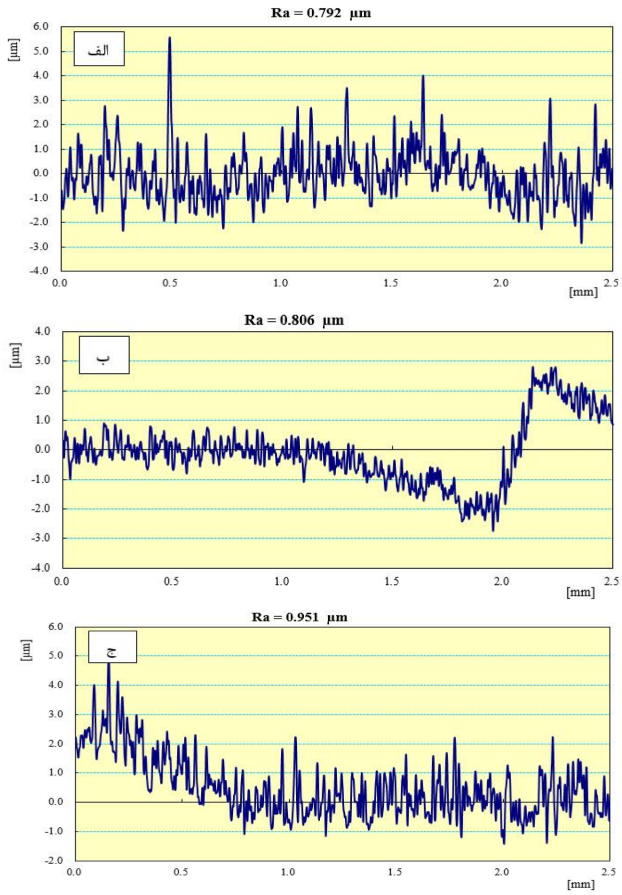
زبری سطح پوشش‌ها

شکل‌های (۱۰) و (۱۱) به ترتیب پروفیل سطحی پوشش‌های الکترولس Ni-P و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)\text{-}TiO_2$ (2g/l) قبل از عملیات حرارتی و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهند. رسوب ذرات سخت و نرم در پوشش زمینه نیکل-فسفر، زبری سطح پوشش (R_a) را تغییر می‌دهد. ذرات سخت، R_a را افزایش می‌دهد [20]. نتایج نشان می‌دهد مشارکت ذرات ZrO_2 و TiO_2 در پوشش زمینه نیکل-فسفر موجب افزایش زبری سطح شده و زبری را از ۰/۵۵۳ میکرومتر (پوشش Ni-P) به ۰/۷۰۴ میکرومتر (پوشش $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)$) و ۰/۸۰۸ میکرومتر (پوشش $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)\text{-}TiO_2$ (2g/l)) افزایش می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود که با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد زبری سطح در پوشش‌ها افزایش یافت که این افزایش در نتیجه جوانه‌زنی و رشد فاز ثانویه Ni_3P با ساختار کریستالی در پوشش است.





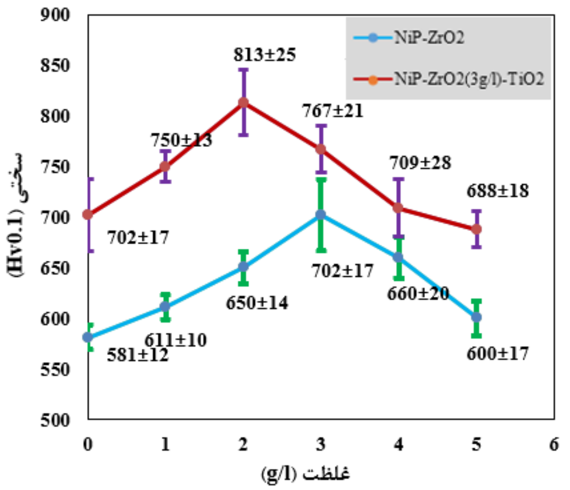
شکل ۱۰ پروفیل سطحی و میزان زبری سطحی پوشش‌های Ni-P، $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)\text{-}TiO_2$ (2g/l)



شکل ۱۱ پروفیل سطحی و میزان زبری سطحی برای پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)$ و (ج) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)\text{-}TiO_2$ (2g/l) پس از عملیات حرارتی

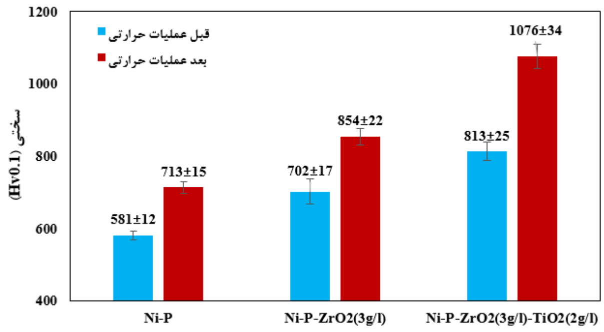
سختی پوشش‌ها

شکل (۱۲) مقادیر سختی پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-زیرکونیا و نیکل-فسفر-حاوی ۳g/l زیرکونیا- تیتانیا را نشان می‌دهد. با توجه به سختی بالای ذرات ZrO_2 و TiO_2 انتظار می‌رود که با افزودن ذرات تقویت‌کننده به حمام، سختی زمینه افزایش یابد. سختی پوشش الکترولس کامپوزیتی نسبت به پوشش الکترولس نیکل- فسفر افزایش یافته است. این افزایش سختی به دلیل تحمل نیروی اعمالی توسط ذرات سرامیکی ZrO_2 و TiO_2 بوده که مانع از تغییر فرم پلاستیکی بیش از حد زمینه پوشش شده و لذا سختی این پوشش نسبت به پوشش فاقد ذره افزایش یافته است. علت دیگر این افزایش سختی، سخت شدن حرکت نابه‌جایی‌ها با ذرات درون پوشش و قفل شدن آنها توسط مکانیزم اوراوان نسبت داده می‌شود. در واقع این ذرات سرامیکی سخت به صورت موانعی بر حرکت نابه‌جاییها عمل کرده و لغزش و حرکت آنها را محدود می‌کند و باعث افزایش سختی می‌شود. علاوه بر این، اندازه ذرات تقویت‌کننده و کیفیت و یکنواختی توزیع آنها در زمینه از عوامل مهم تأثیرگذار روی سختی پوشش‌ها و یکنواختی آن بوده است. اندازه و میزان ذرات توزیع یافته درون پوشش دو نوع مکانیزم ایجاد سختی را به وجود می‌آورند که به آنها استحکام‌بخشی ناشی از توزیع (Dispersion-strengthening) و استحکام‌بخشی ناشی از ذرات (Particle-strengthening) گفته می‌شود. استحکام‌بخشی ناشی از توزیع زمانی اتفاق می‌افتد که قطر ذرات توزیع‌شده بین ۰/۰۱ تا ۱ میکرومتر بوده و درصد حجمی آن در پوشش بین ۱ تا ۱۵ باشد. حالت عملکرد بهینه زمانی است که فاصله بین‌ذره‌ای ۰/۵ تا ۵ میکرومتر باشد. در این حالت زمینه بار را تحمل می‌کند و ذرات ریز مانع از حرکت نابه‌جاییها می‌شوند. حالت دوم زمانی اتفاق می‌افتد که پوشش حاوی بیش از ۲۰ درصد حجمی ذرات بزرگ‌تر از ۱ میکرومتر باشد. در این صورت فاصله بین‌ذره‌ای بیش‌تر از ۵ میکرومتر خواهد بوده و هردوی ذره و زمینه بار را تحمل می‌کند. در این حالت ذرات به‌وسیله ایجاد قید مکانیکی از تغییر شکل پلاستیک زمینه ممانعت می‌کند. در این صورت با رسم نمودار سختی ویکرز برحسب فاصله بین‌ذره‌ای مشخص می‌شود در حالتی که از ذرات ۵ میکرونی استفاده شده است مکانیزم استحکام‌بخشی ناشی از ذرات است [21].



شکل ۱۲ تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 و TiO_2 بر سختی پوشش‌های کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$

شکل (۱۳) میکرو سختی پوشش‌های Ni-P و پوشش‌های کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)\text{-}TiO_2\ (2g/l)$ قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. سختی پوشش‌های کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)\text{-}TiO_2\ (2g/l)$ بالاتر از پوشش Ni-P است. افزایش سختی پوشش در اثر عملیات حرارتی را می‌توان به دو عامل نسبت داد. عامل اول افزایش درجه کریستالی شدن پوشش و ایجاد مرزدانه در ساختار آن است. با افزایش چگالی مرزدانه، مقاومت ساختار در برابر حرکت نابه‌جایی‌ها افزایش یافته و به این ترتیب سختی پوشش افزایش می‌یابد [23]. عامل دوم، رسوب فازهای غیرفلزی است که در اثر نفوذ اتمهای فسفر از بین اتمهای نیکل موجود در محلول فوق اشباع ایجاد می‌شوند. تشکیل این رسوبات منجر به انتقال ساختار از حالت شبه تعادلی به حالت کاملا تعادلی خواهد شد. در الکترولس نیکل-فسفر، با عملیات حرارتی ترکیب بین فلزی Ni_3P تشکیل می‌شود [24]. فسفید نیکل (Ni_3P) یک فاز سرامیکی سخت و دارای مدول برشی و استحکام بالایی است که تشکیل آن می‌تواند دلیل اصلی سختی پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر در اثر عملیات حرارتی باشد.



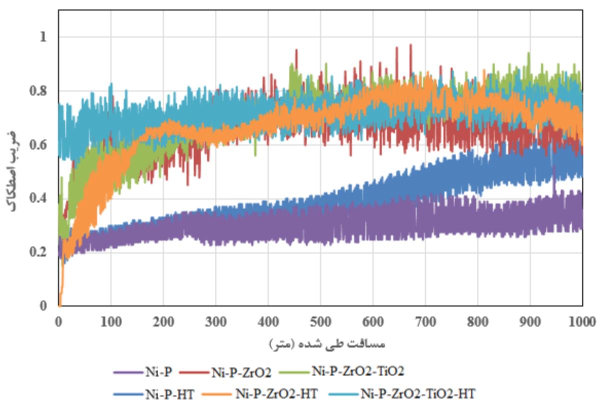
شکل ۱۳ تأثیر عملیات حرارتی بر سختی پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO_2(3g/l) و Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (2g/l)

سایش پوشش‌ها

شکل (۱۴) تغییرات ضریب اصطکاک در طی مسیر سایشی به مسافت ۱۰۰۰ متر، برای پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO_2(3g/l) و Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (2g/l) قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت، اعمال ذرات زیرکونیا و تیتانیا در پوشش باعث افزایش میانگین ضریب اصطکاک شده است که این موضوع را می‌توان به خاطر کنده شدن ذرات از پوشش و ایجاد سایش سه جسمی دانست. همچنین با عملیات حرارتی پوشش‌ها و تشکیل ترکیب بین فلزی Ni_3P در پوشش، میانگین ضریب اصطکاک کمی افزایش یافته است. جدول (۵) میانگین ضریب اصطکاک نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. همان طور که نتایج نشان می‌دهد اضافه کردن ذرات زیرکونیا به زمینه نیکل–فسفر میزان ضریب اصطکاک را برای پوشش‌های Ni-P از ۰/۳۰۲ به ۰/۶۵۸ و همچنین افزودن ذرات تیتانیا به پوشش کامپوزیتی نیکل–فسفر–زیرکونیا ضریب اصطکاک را از ۰/۶۵۸ به ۰/۷۰۴ افزایش داده که این موضوع را می‌توان به عملکرد خراشان ذرات سخت زیرکونیا و تیتانیا نسبت داد. با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان ضریب اصطکاک پوشش Ni-P از ۰/۳۰۲ به ۰/۳۹۰ و پوشش Ni-P-ZrO_2 از ۰/۶۵۸ به ۰/۶۶۷ و پوشش Ni-P-ZrO_2-TiO_2 از ۰/۷۰۴ به ۰/۷۱۷ افزایش یافت که علت آن را می‌توان به جوانه‌زنی و رشد ترکیب بین فلزی Ni_3P (فسفید نیکل) که بعد از عملیات حرارتی تشکیل می‌شوند نسبت داد.

ضریب اصطکاک با افزایش زبری، افزایش می‌یابد [25]. نوسانات شدید در ضریب اصطکاک پوشش کامپوزیتی احتمالا به خاطر تناوبی بودن تجمع و حذف ذرات در مسیر سایش می‌باشد [26].

افزایش اولیه در ضریب اصطکاک احتمالا به خاطر افزایش نیروی اصطکاک موردنیاز جهت غلبه بر سطح تماس بسیار چسبنده بین پین و سطح نمونه است. تفاوت در مقدار تغییر شکل موضعی در سطح تماس واقعی باعث ایجاد تفاوت در ضریب اصطکاک می‌شود. هر چه سطح نمونه نرمتر باشد، چسبندگی سطحی بیشتر می‌شود چرا که تغییر فرم پلاستیک بیشتری رخ می‌دهد و مکانیزم سایش عمدتا سایش چسبان خواهد بود. برعکس، هرچه سطح سختتر باشد، تغییر فرم پلاستیک موضعی کمتری رخ می‌دهد و در نتیجه مکانیزم سایش عمدتا سایش خراشان خواهد بود [27].



شکل ۱۴ ضریب اصطکاک پوشش‌های ضریب اصطکاک پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO_2(3g/l) و Ni-P-ZrO_2 (3g/l)-TiO_2 (2g/l) قبل و بعد از عملیات حرارتی

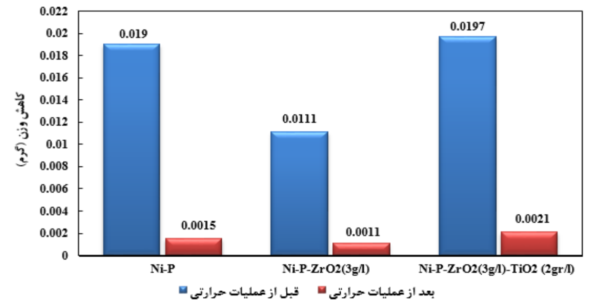
جدول ۵ میانگین ضریب اصطکاک پوشش‌های اعمال‌شده

نمونه	میانگین ضریب اصطکاک
Ni-P	۰/۳۰۲
Ni-P-ZrO_2	۰/۶۵۸
Ni-P-ZrO_2 -TiO_2	۰/۷۰۴
Ni-P-HT	۰/۳۹۰
Ni-P-ZrO_2-HT	۰/۶۶۷
Ni-P-ZrO_2 -TiO_2-HT	۰/۷۱۷

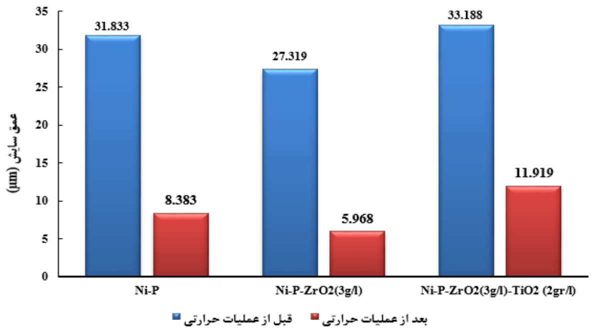
طبق تئوری نوین اصطکاک، ضریب اصطکاک تحت تأثیر سه مکانیزم تغییر شکل ناهمگونی‌ها، چسبندگی میان ناهمگونی‌ها

و خیش خوردن سطح توسط ذرات سایشی یا ناهمواری‌های سخت سطحی، قرار دارد [28]. تغییرات زیاد ضریب اصطکاک در مراحل اولیه لغزش را می‌توان به فعال بودن مکانیزم فوق‌الذکر نسبت داد. همان طور که در شکل (۱۴) مشاهده می‌شود در هر دو حالت قبل و بعد از عملیات حرارتی ضریب اصطکاک پوشش حاوی ذرات بیشتر است که این موضوع را می‌توان از این طریق استدلال کرد که ضریب اصطکاک به شدت به توپوگرافی سطح و زبری سطح پوشش‌ها وابسته است و پوشش‌های کامپوزیتی به دلیل داشتن زبری سطح بیشتر ضریب اصطکاک بیشتری نیز دارند.

شکل‌های (۱۵) و (۱۶) به ترتیب نمودارهای کاهش وزن (برحسب گرم) به مسافت (۱۰۰۰ متر) پوشش‌های ذکر شده و مقایسه مقاومت به سایش آنها و عمق سایش پوشش را نشان می‌دهند. حضور ذرات زیرکونیا در زمینه Ni-P، مقاومت سایشی را بهبود داده است. پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO$_2$(3g/l) کمترین کاهش وزن در مقایسه با پوشش‌های Ni-P و Ni-P-ZrO$_2$(3g/l)-TiO$_2$ (2g/l) را دارد. عملیات حرارتی پوشش‌های مذکور در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مقاومت به سایشی را به‌طور قابل توجهی بهبود داده است که به دلیل تغییر ساختار پوشش می‌باشد. در این دما نیکل به‌صورت فاز کریستال در می‌آید و همچنین Ni$_3$P که فاز سختی می‌باشد تشکیل می‌شود [28]. بهترین مقاومت به سایشی مربوط به پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده Ni-P-ZrO$_2$(3g/l) است که عمق سایش آن ۵/۹۶۸ میکرومتر می‌باشد و کمترین مقاومت سایشی نیز مربوط به پوشش کامپوزیتی Ni-P با عمق سایش ۳۳/۱۸۸ میکرومتر می‌باشد. حضور ذرات زیرکونیا سختی و استحکام زمینه Ni-P را در برابر تغییر شکل پلاستیک افزایش می‌دهند بنابراین مقاومت به سایش پوشش افزایش می‌یابد [29]. با افزودن ذرات تیتانیا به پوشش کامپوزیتی میزان کاهش وزن نمونه افزایش یافت. این می‌توانند به این دلیل باشد که افزودن ذرات زیرمیکرون تیتانیا به پوشش کامپوزیتی، به دلیل کاهش چقرمگی، پوشش را ترد کرده و همچنین ذرات سخت سرامیکی در هنگام سایش از پوشش جدا شده و خود به‌عنوان یک جسم ساینده عمل کنند.



شکل ۱۵ نمودار کاهش وزن پوشش‌های Ni-P و Ni-P-ZrO$_2$ و Ni-P-ZrO$_2$-TiO$_2$ قبل و بعد عملیات حرارتی



شکل ۱۶ نمودار عمق سایش پوشش‌های Ni-P و Ni-P-ZrO$_2$ و Ni-P-ZrO$_2$-TiO$_2$ قبل و بعد عملیات حرارتی

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، تأثیر افزودن TiO$_2$ و عملیات حرارتی بر ریز ساختار، مورفولوژی و سختی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-ZrO$_2$ که به روش الکترولس بر زمینه فولادی پوشش داده شده بود مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج حاصل از این تحقیق به شرح زیر است:

۱. افزودن ذرات ZrO$_2$ و TiO$_2$ به حمام الکترولس سبب کاهش نرخ رسوب گذاری از ۱۷ میکرومتر بر ساعت برای پوشش‌های نیکل-فسفر به ۱۰ میکرومتر بر ساعت برای پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-زیرکونیا-تیتانیا شد.

۲. بررسی تأثیر تغییر غلظت ذرات ZrO$_2$ و TiO$_2$ در حمام الکترولس بر میزان مشارکت این ذرات در پوشش‌های کامپوزیتی، نشان دهنده افزایش مشارکت تا بیشینه مقدار خود در غلظت ۳ g/l ZrO$_2$ و ۲ g/l TiO$_2$ و کاهش مشارکت با ادامه روند افزایش غلظت بود.

۳. افزایش مشارکت ذرات ZrO$_2$ در پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-ZrO$_2$ منجر به افزایش سختی پوشش‌ها تا ۷۰۲ ویکرز شد.

۴. افزایش مشارکت ذرات TiO_2 در پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2$ سختی پوشش را به ۸۱۳ ویکرز افزایش می‌دهد.

۵. انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد منجر به ایجاد ساختار کریستالی و افزایش سختی پوشش کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2$ (2gr/l) تا ۱۰۷۶ ویکرز شد.

۶. با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان ضریب اصطکاک پوشش Ni-P از ۰/۳۰۲ به ۰/۳۹۰ و پوشش $Ni-P-ZrO_2$ از ۰/۶۵۸ به ۰/۶۶۷ و پوشش $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ از ۰/۷۰۴ به ۰/۷۱۷ افزایش یافت. بیشترین ضریب اصطکاک نیز مربوط به نمونه $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ بود.

۷. بهترین مقاومت به سایشی مربوط به پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده $Ni-P-ZrO_2(3g/l)$ است که عمق سایش آن ۵/۹۶۸ میکرومتر می‌باشد و کمترین مقاومت سایشی نیز مربوط به پوشش کامپوزیتی Ni-P با عمق سایش ۳۳/۱۸۸ میکرومتر می‌باشد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] M. A. Azghan, F. Bahari-Sambran, and R. Eslami-Farsani, “Modeling and experimental study on the mechanical behavior of glass/basalt fiber metal laminates after thermal cycling,” *International Journal of Damage Mechanics*, Vol. 30, No. 8, pp. 1192-1212, (2021).

[2] R. Tima, and F. Mahboubi, “Ability of plasma nitriding to improve tribological behavior of medium and high boron electroless nickel coatings", *Tribology International*, Vol. 156, pp. 10-22, (2021).

[3] A. Mukhopadhyay, and S. Sahoo, “Improving corrosion resistance of reinforcement steel rebars exposed to sulphate attack by the use of electroless nickel coatings,” *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, Vol. 26, No. 11, pp. 5180-5195, (2022).

[4] O. Fayomi, I. Akande and A. Sode., “Corrosion prevention of metals via electroless nickel coating: A review,”*Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1378, No. 2, pp. 22-63, (2019).

[5] V. Vitry, J. Hastir, A. Mégret, S. Yazdani, M. Yunacti and L. Bonin, “Recent advances in electroless nickel-boron coatings,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 429, pp. 27-37, (2022).

[6] M. Saravanan, V. Ananda, S. Kumaresh Babu, G. Ramalingam, A. Haiter, “Properties Evaluation of Electroless Ni-Coated Low-Carbon Steels", *Journal of Nanomaterials*, (2022).

[7] F. Delaunois, V. Vitry and L. Bonin, “Electroless nickel plating: fundamentals to applications,” *CRC Press*, 2019.

[8] P. Gay, J. Limat, P. Steinmann, J. Pagetti, “Characterisation and mechanical properties of electroless NiP–ZrO2 coatings,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 4-7, pp. 1167-1171, (2007).

[9] S. Sharma, R. C.Agarwala, V. Agarwala and S. Ray, “Application of Ni-P-ZrO2-Al2O3-Al3Zr Electroless Composite Coatings and Their Characteristics,” *Surface Engineering*, Vol. 18, No. 5, pp. 344-349, (2002).

[10] S. Shibli, V. Dilimon and T. Deepthi, “ZrO_2-reinforced Ni–P plate: An effective catalytic surface for hydrogen evolution,” *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 4, pp. 2189-2195, (2006).

[11] J. Novakovic, M. Delagrammatikas, P. Vassiliou, C.T. Dervos, “Electroless Ni-P Composites with ZrO2: Preparation, Characterization, Thermal Treatment. in Defect and Diffusion Forum,” *Trans Tech Publ*, 2010.

[12] P. Gadhari and P. Sahoo, "Optimization of electroless Ni–P–Al2O3 composite coatings based on multiple surface roughness characteristics", *Procedia Materials Science*, Vol. 5, pp. 21-30, (2014).

[13] B. Szczygieł, A. Turkiewicz and J. Serafińczuk, "Surface morphology and structure of Ni–P, Ni–P–ZrO2, Ni–W–P, Ni–W–P–ZrO2 coatings deposited by electroless method," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 9, pp. 1904-1910, (2008).

[14] J.M. Rodríguez-Díaz, and M.T. Santos-Martín, "Study of the best designs for modifications of the Arrhenius equation," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 95, No. 2 pp. 199-208, 2009.

[15] C. Loto, "Electroless nickel plating–a review," *Silicon*, Vol. 8, No. 2, pp. 177-186, (2016).

[16] C. Baldwin, and T. Such, "The plating rates and physical properties of electroless nickel/phosphorus alloy deposits," *Transactions of the IMF*, Vol. 46, No. 1, pp. 73-80, (1968).

[17] X. Wang, P. La, H. Chao and H. Nan, "Electroless Ni-P-TiO2/Ni-P-SiC Composite Coating's Corrosion Resistances on Mg2B2O5w/AZ91D Magnesium Matrix Composites,"*in 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME)*, (2015).

[18] Z. A. Hamid, and M. Abou Elkhair, "Development of electroless nickel–phosphorous composite deposits for wear resistance of 6061 aluminum alloy," *Materials Letters*, Vol. 57, No. 3, pp. 720-726, (2002).

[19] H. Matubara, M. Mikinori Kobayahi, H. Nishiayma, N. Saito, "Co-deposition characteristics of nanodiamond particles in electrolessly plated nickel films," *Electrochemistry*, Vol. 72, No. 6, pp. 446-448, (2004).

[20] D. Gawne and U. Ma, "Structure and wear of electroless nickel coatings," *Materials science and technology*, Vol. 3, No. 3, pp. 228-238, (1987).

[21]Y. Zhang, and M. Yao, "Studies of electroless nickel deposits with low phosphorus content," *Transactions of the IMF*, Vol. 77, No. 2, pp. 78-83, (1999).

[22] R. Guo, S. Jiang, C. Yuen, M. Ng, J. Lan and G. Zheng, "Influence of deposition parameters and kinetics of electroless Ni-P plating on polyester fiber," *Fibers and Polymers*, Vol. 13, No. 8, pp. 1037-1043, (2012).

[23] P. Liu, C. Zhu, W. Zhu and J. Hui, "Effect of Thermal Treatment on Composite Coatings of Electroless Ni-P/Nano-Diamond on Pure Aluminum Substrate," *Key Engineering Materials*, Vol. 499, pp. 68-73, (2012).

[24] S. Alirezaei, S. Monirvaghefi, M. Salehi and A. Saatchi, "Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al2O3 (α) electroless composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 184, No. 2-3, pp. 170-175, (2004).

[25] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J. Zhang, "Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni–Al2O3 composite coatings," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 434, No. 1-2, pp. 319-325, (2006).

[26] P. Gadhari, and P. Sahoo, "Optimization of electroless Ni–P–Al2O3 composite coatings based on multiple surface roughness characteristics," *Procedia Materials Science*, No. 5, pp. 21-30, (2014).

[27] S. Anvari, F. Karimzadeh and M. Enayati, "Wear characteristics of Al–Cr–O surface nano-composite layer fabricated on Al6061 plate by friction stir processing," *Wear*, Vol. 304, No. 1-2, pp. 144-151, (2013).

[28] P. Gadhari and P. Sahoo, "Effect of annealing temperature and alumina particles on mechanical and tribological properties of Ni-P-Al2O3 composite coatings," *Silicon*, Vol. 9, No. 5, pp. 761-774, (2017).

[29]S. Allahkaram, M. Honarvar Nazari, S. Mamaghani, and A. Zarebidaki., "Characterization and corrosion behavior of electroless Ni–P/nano-SiC coating inside the CO2 containing media in the presence of acetic acid," *Materials & Design*, Vol. 32, No. 2, pp. 750-755, (2011).

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 2, 2023. (87-96)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Investigating the microstructure and strength properties of 500 series aluminum casting alloy modified with rare earth element erbium

Research Article

Mohammad Alipour[1]

DOI:10.22067/jmme.2023.81595.1106

1- Introduction

It is well known that Al alloys are very popular for structural applications due to their low density, high strength, weldability and good workability. In particular the extruded profiles are used for making crash boxes in cars, fuselage stringers and frames for airframe structures. In particular the grain refinement in Al alloys is mainly by heterogeneous nucleation and by grain growth. Several studies have shown the importance of addition of various grain refiners like Al-10Ti, Al-5Ti-1B, Al-8B to aluminium alloys has influenced the microstructure, mechanical and tribological properties. Especially the combination of new processing technique like strain induced melt activation process and grain refiners have enhanced the mechanical properties of Al Al-Mg-Cu series. On the other hand the rare earth elements like La, Sc, Ce and Er are also used for refining grain sizes and modifying the eutectic microstructures. Fang et al. studied the effect of rare earth element like Er on the mechanical and corrosion characteristics of AlZnMgCu alloy. The secondary precipitate like Al3Er with size of 15-25 nm was found to inhibit the recrystallization contributing in high resistance to stress corrosion and improved fracture toughness. In their work, Liu et al. studied the effect of Sc and Zr addition on hardness and tensile properties of AlZnMgCu alloy sheets fabricated by a combination of hot and cold rolling. With the increase in Sc and Zr addition, the alloy found to exhibit resistance to recrystallization by inhibiting dislocation mobility. Hardness and tensile strength was found to be enhanced due to presence of large volume fraction of precipitates of Al_3Sc and Al_3Zr. The main goal of this research is to study the effect of adding the rare earth element Er on the microstructure and mechanical properties of Al-3Mg-2.5Cu alloy. This series of alloy which has been used in casting has not been used in any scientific research on this alloy before. In addition, the aim of this research is to improve the properties of this series of alloys without mechanical work and only by adding rare earth elements.

2- Experimental

Al-3Mg-2.5Cu alloy was used as base alloy. The melting steps of the alloy were carried out in an electric resistance furnace using a silicon carbide crucible. Al-3Mg-2.5Cu alloy samples were cut into various small pieces and then placed in a graphite crucible. The graphite crucible was placed in an electric resistance furnace. Melting of aluminum alloy was done by heating up to ~750°C. Er was added to the molten alloy at a temperature of 750°C using Amighan Al-30Er in different percentages of 0.5, 1, 1.5 and 2% by weight. After the successful addition of Er, the melt was poured into a permanent mold designed and manufactured according to ASTM B557M-10. A scanning electron microscope equipped with X-ray energy diffraction analysis (EDX) was used for microstructural studies. The cut parts of the alloy were polished and then etched using sandpaper to obtain the desired structure. The average grain size of the samples was measured according to ASTM: E112 standard. The phase was determined by X-ray diffraction method. Tensile test was performed on all the samples at room temperature with the SANTAM machine with a strain rate of 1 mm/min. Four samples were prepared and tested for each of the percentages and the average value was reported in the article.

3- Results and Discussion

Figure 1 shows the electron microscope image and elemental analysis of Al-3Mg-2.5Cu base alloy. Separation of alloy elements occurs during solidification of the alloy and causes a high concentration of Cu and Mg in the inter-dendritic regions.

Figure 2 shows the effect of different amounts of Al-30Er on grain size in Al-3Mg-2.5Cu alloy. It was found that the average grain size of Al-3Mg-2.5Cu base alloy was around 550 µm. The addition of Er to the Al-3Mg-2.5Cu alloy has reduced the primary columnar and coarse α-Al grains and turned them into fine coaxial α-Al grains with an average size of 62 µm. The main reason is that Al3Er particles act as nucleation agents during the solidification of α-Al grains. It can be clearly seen that the microstructure of Amighan Al-30Er consists of a-Al background and Al3Er intermetallic phase. The Al3Er phase is uniformly distributed in the -Alα field. Several mechanisms have been proposed for the granulation process. In some

*Manuscript received: March 13, 2023, Revised, April 30, 2023, Accepted, June 19, 2023.

[1] Corresponding author: Faculty of Mechanical engineering, Department of Materials Engineering, University of Tabriz, Iran. **Email**: alipourmo@tabrizu.ac.ir

mechanisms, it has been said that the presence of particles such as Al3Er is effective in the stages of grain crushing. The presence of some alloying elements, especially Mg and Cu, improves the performance of alloys such as Al-30Er. By increasing the weight percentage of Er, these particles stabilize the grain boundaries, increase the grain size and lead to an increase in strength.

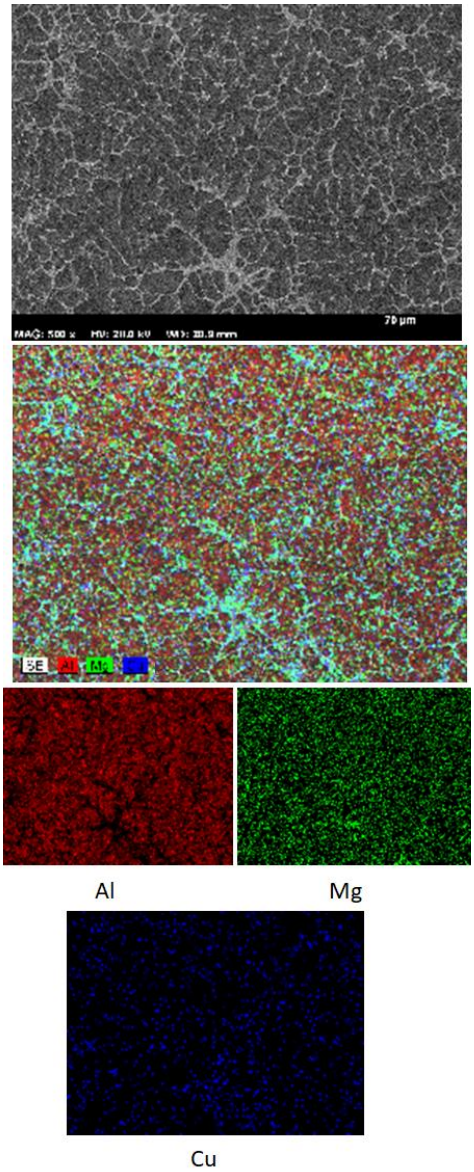


Fig. 1. (a) Results from map analysis in sample unrefined.

Figure 3 shows the ultimate tensile strength of Al-3Mg-2.5Cu alloy under different conditions. As shown in Figure 3, the average ultimate tensile strength (UTS) of the samples increases from 225 ± 8 to about 310 MPa after adding Er. The mechanical (tensile) properties of Al-3Mg-2.5Cu-xEr alloy mainly depend on the shape, size and size distribution of α-Al grains, eutectic structure and distribution of intermetallic phases among dendrites or grains. The main reason for this improvement is probably due to the smaller size of the grains of the casting material, which leads to a more uniform and finer distribution of the secondary phases (intermetallic) in the Al-3Mg-2.5Cu-xEr alloy. It is clear that according to Hall-Patch theory, the finer the grains, and the higher strength.

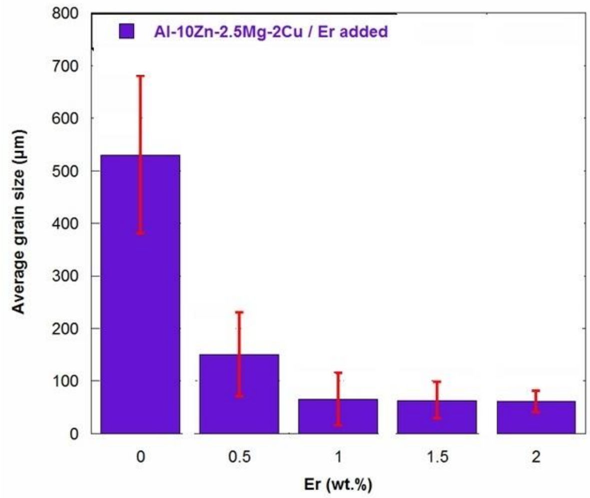


Fig. 2. Grain size variations with Er contents.

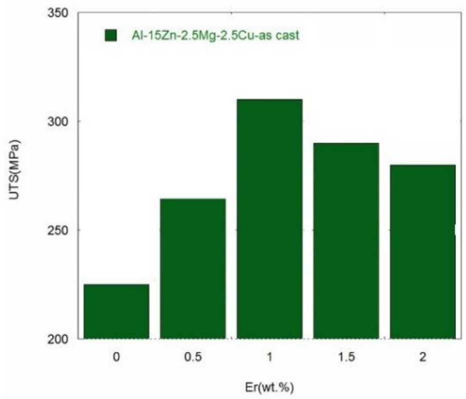


Fig. 3. UTS of unrefined and Er refined samples at the different conditions.

4- Conclusion

1- The tensile properties of cast Al-3Mg-2.5Cu alloys mainly depend on the shape, type and size of α-Al grains and the distribution of secondary phases.
2- Amijan Al-30Er has a significant effect in reducing the grain size, changing the dendritic morphology and creating a fine and uniform microstructure.
3- The most optimal percentage for Amighan Al-30Er is a weight percentage in which the highest strength is achieved.
4- The final tensile strength of cast alloys increases significantly with the addition of Er. This is mainly due to the more uniform and finer distribution of the secondary phase and grains as well as the distribution of Al3Er intermetallic phases within the context.
5- The average ultimate tensile strength (UTS) of the samples increases from 225 ± 8 to about 310 MPa after adding Er.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

بررسی ریزساختار و خواص استحکامی آلیاژ ریختگی آلومینیوم سری ۵۰۰ اصلاح شده با عنصر نادر خاکی ایربیوم*

مقاله پژوهشی

محمد علی پور(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2023.81595.1106

چکیده *در این تحقیق اثر افزودن Er بر خواص کششی و ریزساختار آلیاژ ریختگی Al-3Mg-2.5Cu مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که با افزودن یک درصد وزنی Er به آلیاژ ریختگی، می‌توان دانه‌ها را ریز کرده و به ساختار یکنواخت رسید. ریزساختارها و سطوح شکست نمونه‌های آلیاژ آلومینیوم ریختگی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. در ضمن، افزودن Er ساختار یوتکتیک را اصلاح کرده و از یک ساختار نوک تیز و صفحه مانند درشت به یک ساختار فیبری و شاخه‌ای ریز تبدیل کرد. خواص کششی با افزودن Er تقویت شده و استحکام کششی نهایی 310 Mpa با افزودن یک درصد وزنی Er حاصل گردید. همچنین، مطالعات شکست‌نگاری نشان داد که حفره‌های ریزشده و دندریت‌ها از حالت کشیده و درشت به ساختار کروی تبدیل شده‌اند که دلیل اصلی استحکام کششی نهایی بالا بوده است. با افزودن ۱ درصد وزنی Er ، ۳۸ درصد بهبود خواص استحکامی نسبت به آلیاژ پایه به دست آمد.*

واژه‌های کلیدی عناصر نادر خاکی، خواص مکانیکی، ریزساختار.

Investigating the Microstructure and Strength Properties of 500 Series Aluminum Casting Alloy Modified with Rare Earth Element Erbium

Mohammad Alipour

Abstract *The effects of rare earth Er additions on the microstructure and tensile properties of cast Al–3Mg–2.5Cu aluminum alloy have been investigated. The results show that by adding 1 wt.% Er grain refiner in the aluminum cast alloy, the grains can be refined to a fine degree. The microstructures and fracture surfaces of cast aluminum alloy samples were examined by scaning electron microscopy (SEM). In addition, the rare earth Er modified the eutectic structure from a coarse plate-like and acicular structure to a fine branched and fibrous one. The tensile properties were improved by the addition of rare earth Er, and good ultimate tensile strength (310 MPa) was obtained when the rare earth Er addition was 1 wt.%. Furthermore, fractographic examinations revealed that refined pore and spheroidized α-Al dendrite were responsible for the high ultimate tensile strength. Adding of 1 wt.% rare earth Er make about 38% enhancement in tensile strength compared to that of unreinforced aluminum alloy.*

Keywords Rare earth materials, Mechanical Properties, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱۲/۲۲و تاریخ پذیرش آن۱۴۰۲/۳/۲۹ می‌باشد.

(۱) استادیار، مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز.

Email: alipourmo@tabrizu.ac.ir

مقدمه

تلاشهای مستمری در جهت طراحی آلیاژهای جدید و تقویت خواص آلیاژهای موجود به منظور برآورده ساختن نیاز به ریخته گری آلومینیوم با خواص مکانیکی ارتقایافته صورت گرفته است. در طراحی آلیاژهای آلومینیوم با استحکام بالا، برخی از مهمترین عوامل و جنبههایی که باید در نظر گرفته شوند، ترکیب شیمیایی و پارامترهای تولید و اثرات حاصل شده ریزساختار بر خواص مکانیکی هستند. آلیاژهای ریختهگری آلومینیوم باید مبتنی بر طراحی ترکیب شیمیایی مناسب، و سپس عملیات حرارتی مناسب برای ساخت خواص طراحی شده باشند. آلیاژهای ریختهگری آلومینیوم مبتنی بر سیستم Al-Zn-Mg-Cu در برابر پیرسازی واکنش مطلوبی داشته و دارای استحکام ویژه بالا هستند [1]. آلیاژهای آلومینیوم مستحکم به دلیل خواص جامع جذابشان، نظیر چگالی کم، استحکام بالا، شکلپذیری، سفتی و مقاومت در برابر خستگی، به طور گسترده در صنایع هوافضا مورد استفاده قرار گرفتهاند [2-5].

ریزکردن دانههای آلیاژهای آلومینیوم را می توان با تلقیح ذوب با آمیزانهای آلومینیوم حاوی Ti و یا B به خوبی انجام داد. مزایای بسیاری در استفاده از آمیزانها وجود دارد. به عنوان مثال، خواص مکانیکی را میتوان تقویت کرد [5]. استفاده از غلظتهای بالای عناصر آلیاژی به ناهمگنی در ریزساختار و جدایش شدید فازهای ثانویه منجر میشود. در محصولات ریختهگری، به دلیل تنوع اندازه ذره، مقدار فازهای یوتکتیک و مقدار رسوبات، خواص مکانیکی از محلی به محل دیگر تغییر میکند. لذا توجه ویژهای به کاهش جدایش عناصر آلیاژی حین بازه انجماد آلیاژهای Al معطوف شده است [6-12].

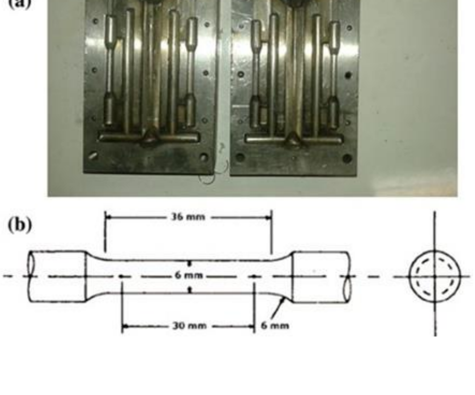
در دهههای اخیر، استفاده از عناصر نادر خاکی، به ویژه La، Ce، Nd، Y، Sc در آلیاژهای آلومینیوم به طور گسترده مطالعه شده است [13-16]. این مطالعات نشان می دهد که ریز ساختار این آلیاژهای اصلاح شده، خواص مکانیکی و سایر ویژگیها نظیر رسانندگی الکتریکی، کیفیت اپتیکی و مقاومت در برابر خوردگی بهتری نسبت به آلیاژ اصلاح نشده نشان میدهند. اثرات عناصر واسطه و نادر خاکی در آلیاژهای آلومینیوم مربوط به ساختارهای الکترونی خاص آنها میباشد که توجه ویژهای را به خود جلب نموده است. اثرات عناصر نادر خاکی در آلیاژهای آلومینیوم با ماهیت آنها تعیین میشود. به دلیل شعاع اتمی بزرگ و تمایل آنها به از دست دادن دو الکترون مدار s، و یک الکترون 5d یا 4f و تبدیل شدن به یون سه ظرفیتی، فلزات نادر خاکی در واکنشهای شیمیایی بسیار فعال هستند [17,18].

هدف اصلی این پژوهش، مطالعه اثر افزودن عنصر نادر خاکی Er بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu میباشد. قبلا در هیچ تحقیق علمی بر روی این سری از آلیاژ که به صورت ریختگی مورد استفاده قرار گرفته است، کار نشده است. در ضمن هدف از این پژوهش بهبود خواص این سری از آلیاژها بدون انجام کار مکانیکی و صرفا با افزودن عناصر نادر خاکی به آنها میباشد.

روش تحقیق

آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu به عنوان آلیاژ پایه مورد استفاده قرار گرفت. مراحل ذوب آلیاژ در یک کوره مقاومت الکتریکی با استفاده از یک بوته کاربید سیلسیم انجام شد. عناصر خالص صنعتی، Mg و Cu به عنوان مواد اولیه برای تهیه آلیاژ پایه به کار گرفته شدند. نمونههای آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu به قطعات کوچک مختلفی بریده شده و سپس در یک بوته گرافیتی قرار داده شد. بوته گرافیتی در یک کوره مقاومت الکتریکی قرار داده شد. ذوب آلیاژ آلومینیوم با حرارتدهی تا دمای ~750 °C صورت گرفت. Er با استفاده از آمیزان Al-30Er در درصدهای مختلف ۰،۵، ۱، ۱،۵ و ۲ درصد وزنی به آلیاژ مذاب در دمای ۷۵۰ °C افزوده شد.

پس از افزودن موفقیتآمیز Er، مذاب داخل یک قالب دائمی که طبق استاندارد ASTM B557M-10 طراحی و ساخته شده است، ریخته شد (شکل ۱). مزیت استفاده از قالب دائمی، سیستم پرشدگی رو به بالا و طراحی تغذیه (پرشدگی) است. در این طراحی، مذاب تلاطم کمی دارد که به کاهش به دام افتادگی هوا و تخلخل در نمونههای ریختگی نهایی میانجامد.



شکل ۱ (الف) قالب ریختهگری، (ب) ابعاد نمونه تست کشش

برای مطالعات ریزساختاری میکروسکوپ الکترونی روبشی- SEM (ساخت Cam Scan MV2300) مجهز به آنالیز پراش انرژی پرتو X (EDX) مورد استفاده قرار گرفت. بخش‌های برش خورده آلیاژ با استفاده از کاغذ سمباده، سمباده زنی و در ادامه پولیش شده و سپس با عامل کلر (۲ ml HF، ml HCl۳ ، ۵ ml HNO3 و ۱۹۰ H2O) اچ شدند تا ساختار مورد نظر حاصل گردد. میانگین اندازه دانه نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM: E112 اندازه‌گیری شد. تعیین فاز با روش پراش پرتو X (ساخت Philips PW 1830) صورت گرفت. آزمایش کششی روی تمام نمونه‌ها در دمای اتاق با دستگاه SANTAM با نرخ کرنش 1 mm/min انجام شد. چهار نمونه برای هر یک از درصدها تهیه و مورد آزمون قرار گرفت و مقدار میانگین در مقاله گزارش شد.

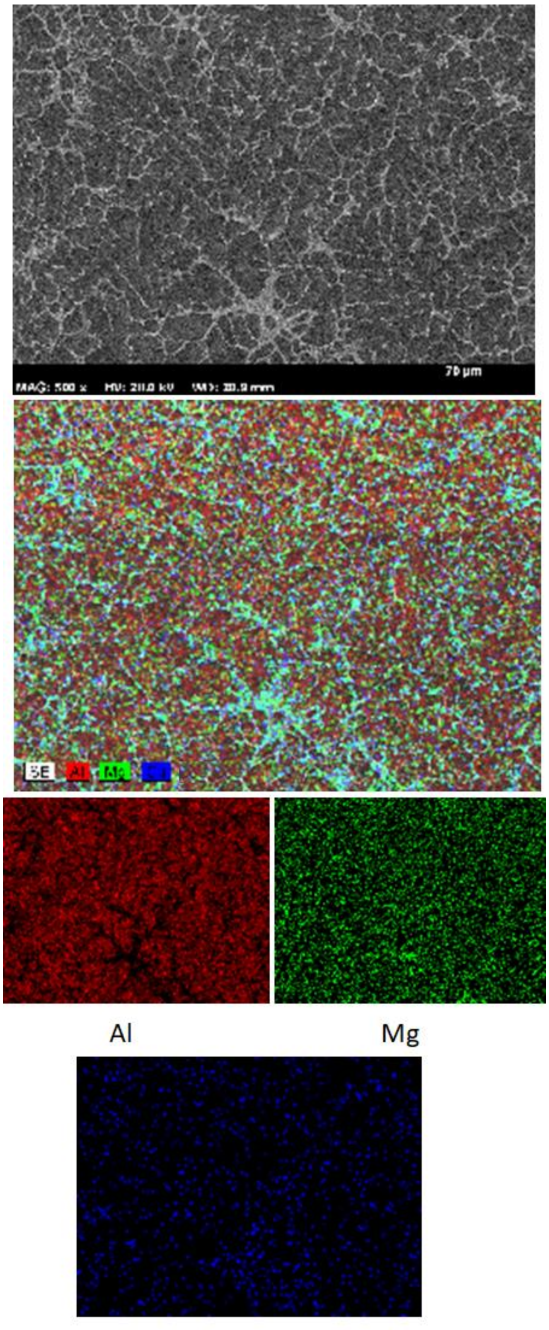
نتایج و بحث

مطالعات ریزساختاری

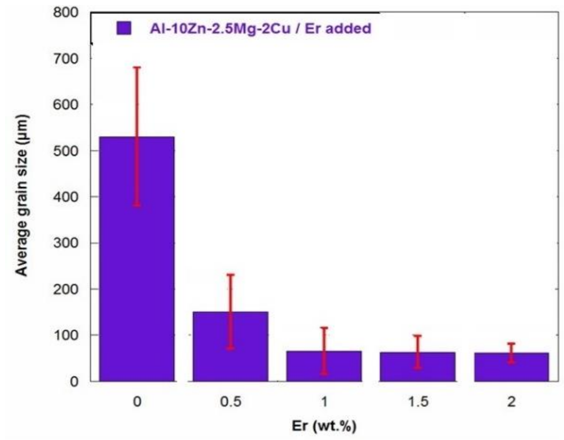
شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز عنصری آلیاژ پایه Al-3Mg-2.5Cu را نشـــان می‌دهد. جدایش عناصـــر آلیاژی حین انجماد آلیاژ اتفاق می‌افتد و باعث به وجود آمدن غلظت بالای Cu و Mg در نواحی بین دندریتی می‌شود.

جدایشی که حین ریخته‌گری رخ داده است، به غلظت بالایی از Cu و Mg در نواحی یوتکتیک بین دندریتی منجر می‌شود. مشخص است که نرخ نفوذ Cu از Mg کندتر است که حین انجماد به غلظت بالای Cu در نواحی ساختارهای یوتکتیک می‌انجامد [8].

شکل (۳) اثر مقادیر مختلف Al-30Er را بر اندازه دانه در آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu نشان می‌دهد. مشخص شد که میانگین اندازه دانه آلیاژ پایه Al-3Mg-2.5Cu در حدود ۵۵۰ µm بوده است. افزودن Er به آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu، دانه‌های α-Al اولیه ستونی و درشت را ریز کرده و به دانه‌های α-Al هم‌محور ریز با میانگین اندازه ۶۲ µm تبدیل کرده است. دلیل اصلی این است که ذرات Al_3Er به عنوان عامل‌های هسته‌زایی (جوانه‌زنی) حین انجماد دانه‌های α-Al عمل می‌کنند. به وضوح مشاهده می‌شود که ریزساختار آمیزان Al-30Er متشکل از زمینه a-Al و فاز بین فلزی Al_3Er است. فاز Al_3Er به طور یکنواخت در زمینه Alα- توزیع شده است. مکانیسم‌های متعددی برای فرایند ریزدانه شدن پیشنهاد شده است. در برخی از مکانیسم‌ها گفته شده است که وجود ذراتی نظیر Al_3Er، در مراحل ریزشدن دانه مؤثر است. وجود برخی عناصر آلیاژی، به ویژه Mg و Cu بازده آمیزان‌هایی نظیر Al--30Er را بهبود می‌بخشد. با افزایش مقدار درصد وزنی Er، این ذرات مرزدانه‌ها را تثبیت کرده، ریزشدن دانه را افزایش داده و به افزایش استحکام منجر می شوند. وقتی درصد وزنی Er بیش از wt٪ ۱ است، اندازه دانه ثابت خواهد بود و اثر ریزشدن دانه حذف می‌شود.



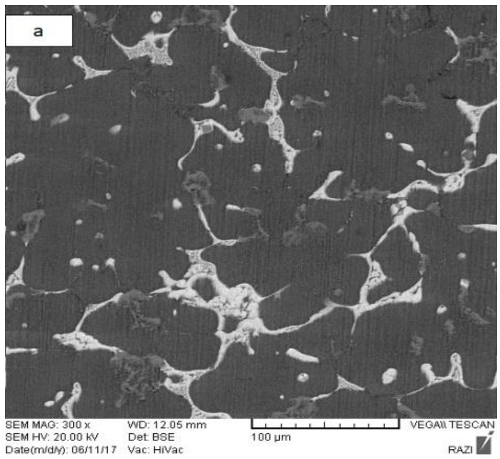
شکل ۲ نتایج آنالیز عنصری نمونه اصلاح نشده

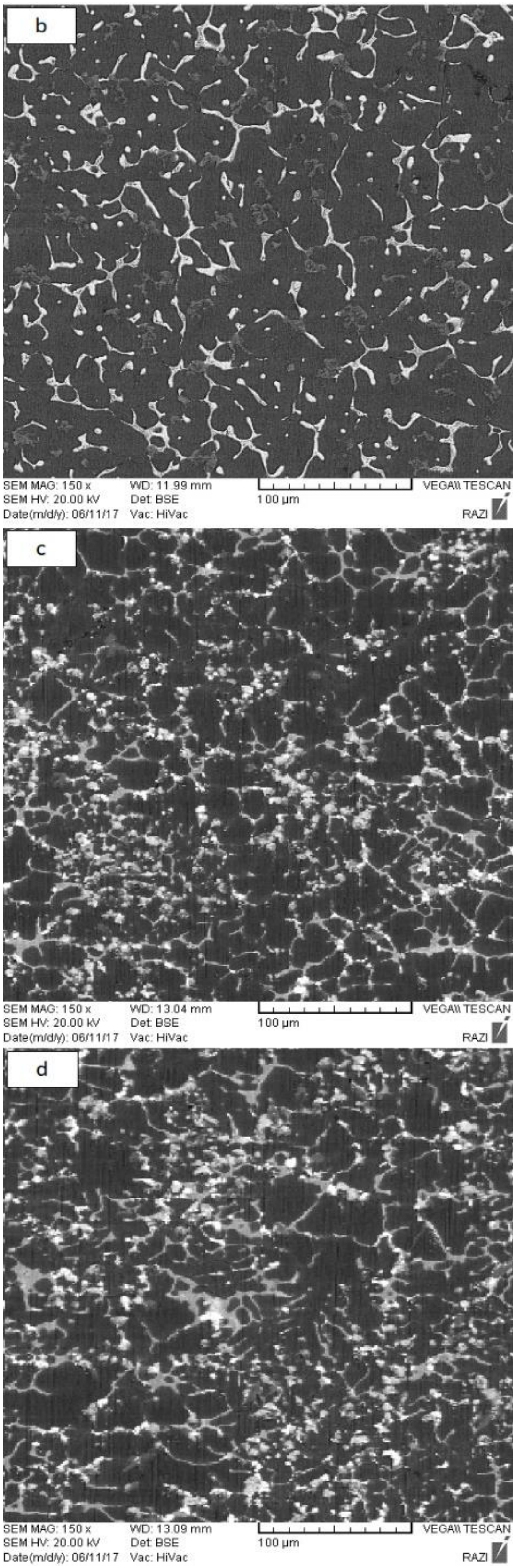


شکل ۳ اندازه دانه بر حسب میزان عنصر نادر خاکی Er

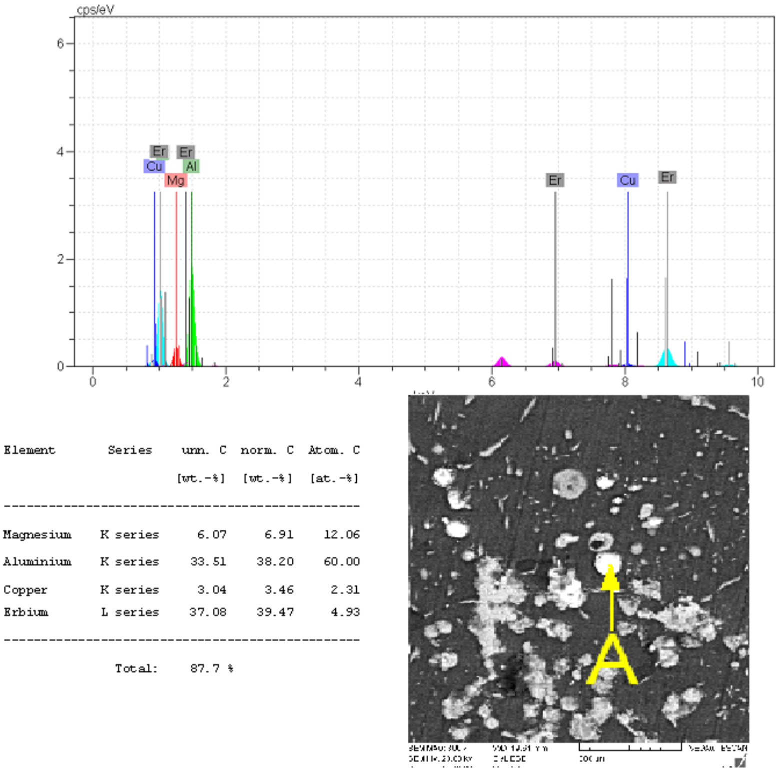
شکل (۴) تصاویر ریزساختار آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu قبل و بعد از اضافه کردن Er را با درصدهای وزنی مختلف نشان می‌دهد. تصاویر به وضوح نشان می‌دهند که پس از افزودن Er تغییر قابل توجهی در مورفولوژی دندریتی آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu رخ می‌دهد. ریزساختارهای آلیاژ اصلاح شده، ریزساختار گلبولی از محلول جامد دانه‌های α-Al اولیه را نشان می‌دهد که با فازهای ثانویه بین دندریتی احاطه شده‌اند. در مقایسه با نمونه‌های دارای Er، نمونه‌های اصلاح نشده مورفولوژی درشتری دارند. طبق شکل (۴) ملاحظه می‌شود که افزودن Er مقدار مرزدانه‌ها را افزایش داده و بالطبع توزیع همگن‌تر رسوبات بین فلزی را بهبود می‌بخشد.

شکل (۵) تصویر میکروسکوپ روبشی و آنالیز عنصری آلیاژ ریختگی Al-3Mg-2.5Cu اصلاح شده با یک درصد وزنی Er را نشان می‌دهد. شایان ذکر است که آنالیز EDS انجام شده روی این آلیاژ وجود فازهای بین فلزی Al_3Er را نشان می‌دهد که بیانگر بالاتر بودن مقدار Al و Er از سطح میانگین ترکیب شیمیایی در آلیاژ پایه هست.





شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزساختار آلیاژ پایه با: (الف) صفر درصد Er، (ب) 0.5 درصد Er ، (ج) 1 درصد Er و (د) 2 درصد Er



Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Magnesium	K series	6.07	6.91	12.06
Aluminium	K series	33.51	38.20	60.00
Copper	K series	3.04	3.46	2.31
Erbium	L series	37.08	39.47	4.93
	Total:	87.7 %		

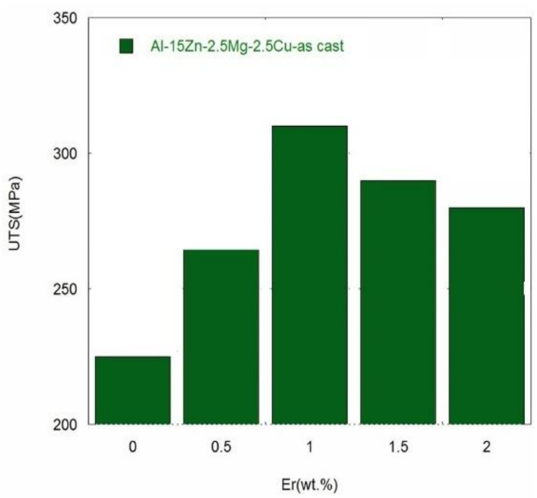
شکل ۵ آنالیز عنصری اشعه ایکس آلیاژ آلومینیوم Al-3Mg-2.5Cu /1%

استحکام کششی

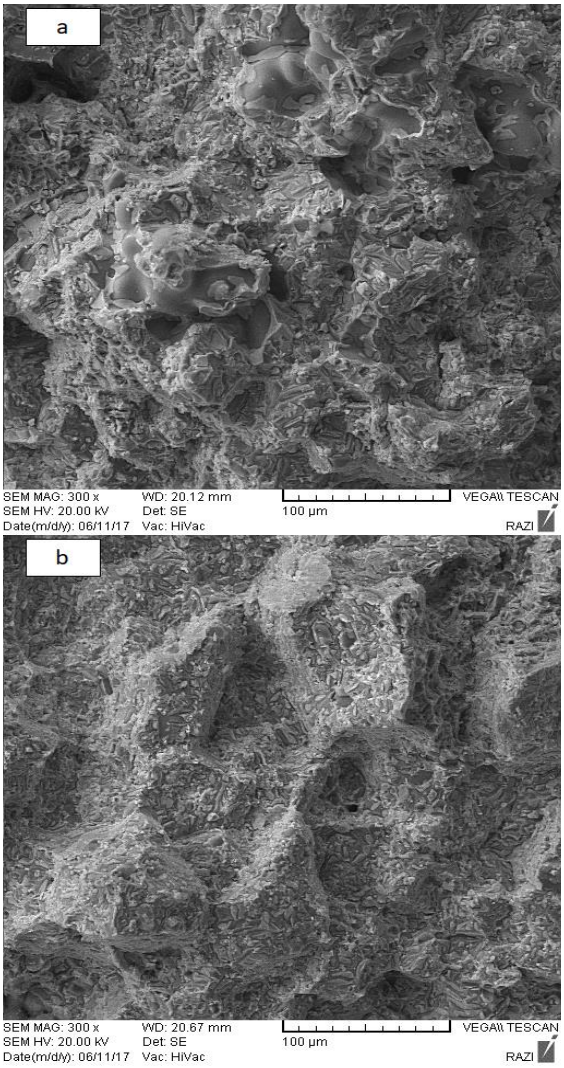
شکل (۶) استحکام کششی نهایی آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu را تحت شرایط مختلف نشان می‌دهد. همان طور که در شکل (۶) نشان داده شده است، میانگین استحکام کششی نهایی (UTS) نمونه‌ها پس از افزودن Er، از ۸±۲۲۵ تا حدود ۳۱۰ MPa افزایش می‌یابد. خواص مکانیکی (کششی) آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu -xEr عمدتا به شکل، اندازه و توزیع اندازه دانه‌های α-Al، ساختار یوتکتیک و توزیع فازهای بین فلزی در میان دندریت یا دانه‌ها بستگی دارد [19]. دلیل اصلی این بهبود، احتمالا ناشی از اندازه کوچکتر دانه‌های ماده ریخته‌گری است که به توزیع یکنواختتر و ریزتری از فازهای ثانویه (بین فلزی‌ها) در آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu -xEr منجر می‌شود. مشخص است که طبق نظریه هال–پچ، هرچه دانه‌ها ریزتر باشند، استحکام بالاتر خواهد بود [20,21].

استحکام نهایی نمونه‌های اولیه مقدار کمی دارد که دلیل آن وجود تخلخل‌های انقباضی داخل دانه‌ها و مرزهاست. از طرف دیگر، آلیاژ Al-3Mg-2.5Cu را می‌توان با ترسیب ذرات Al_3Er پس از افزودن آمیژان Al-30 wt% Er استحکام بخشید. ذرات میکرو Al_3Er، نقش مهمی در مکانیزم استحکام–بخشی دارند.

با افزودن بیشتر از حد بهینه اربیوم به ساختار با اینکه اندازه دانه ثابت می‌ماند اما باعث ایجاد ر سوبات در شت در ساختار شـده و این مراکز در حین بارگذاری و آزمون کشـش به عنوان مراکز تمرکز تنش عمل کرده و باعث جوانه‌زنی ترک و در ادامه شکست قطعه خواهند شد. بنابراین در درصدهای بالای اربیوم خواص مکانیکی کاهش پیدا خواهد کرد.



شکل ۶ استحکام کشش نهایی آلیاژ پایه و نمونه‌های اصلاح شده با Er تحت شرایط مختلف



شکل ۷ شکست‌نگاری نمونه‌های کشش برای آلیاژ های: (الف) آلیاژ پایه، (ب) آلیاژ اصلاح شده با یک درصد وزنی Er

مطالعات سطوح شکست

شکل (۷) سطوح شکست آلیاژهای ریخته‌گری را تحت شرایط مختلف نشان می‌دهد. طبق شکل (۷) به وضوح مشاهده می‌شود که صفحات کلیواژ نامنظم گسترده و برخی رگه‌های بریدگی روی سطح شکست آلیاژ پایه ظاهر می‌شود. این پدیده نشان دهنده کم بودن استحکام نهایی آلیاژ پایه نسبت به آلیاژهای اصلاح شده با Er می‌باشد (شکل ۶). افزودن Er باعث اصلاح فازهای ثانویه شده و این مهم باعث کاهش صفحات کلیواژ شده و تعداد گودی‌ها افزایش می‌یابد و عمق آنها کمتر می‌شود (شکل ۷b). در کل بهترین حالت برای نمونه‌های اصلاح شده با یک درصد وزنی Er به وجود آمد که بیشترین استحکام را دارا می‌باشند.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، آلومینیوم Al-3Mg-2.5Cu اصلاح شده با درصدهای مختلف آمیزان Er (۰٫۵، ۱، ۱٫۵ و ۲ درصد وزنی)، به روش ریخته‌گری ساخته شده و ریزساختار و خواص کششی آنها بررسی شد. نتایج حاصل به شرح زیر می‌باشد.

۱. خواص کششی آلیاژهای ریختگی Al-3Mg-2.5Cu ، عمدتا به شکل، نوع و اندازه دانه α-Al و توزیع فازهای ثانویه بستگی دارد.

۲. آمیزان Al-30Er تأثیر به‌سزایی در کاهش اندازه دانه، تغییر مورفولوژی دندریتی و ایجاد ریزساختار ریز و یکنواخت دارد.

۳. بهینه‌ترین درصد برای آمیزان Al-30Er، یک درصد وزنی می‌باشد که در آن بیشترین استحکام حاصل می‌شود.

۴. استحکام کششی نهایی آلیاژهای ریختگی، با افزودن Er به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. این عمدتا به دلیل توزیع یکنواختتر و ریزتر فاز ثانویه و دانه‌ها و همچنین توزیع فازهای بین فلزی Al_3Er در داخل زمینه می‌باشد.

۵. میانگین استحکام کششی نهایی (UTS) نمونه‌ها پس از افزودن Er، از ۸±۲۲۵ تا حدود MPa ۳۱۰ افزایش می‌یابد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] J. Hirsch, Aluminium in innovative light-weight car design, *Mater. Trans.* Vol. 52, pp. 818-824, (2011).

[2] T. Dursun, C. Soutis, Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys, *Mater. Des.* Vol. 56, pp. 862-871, (2014).

[3] A. Haghparast, M. Nourimotlagh, M. Alipour, Effect of the strain-induced melt activation (SIMA) process on the tensile properties of a new developed super high strength aluminum alloy modified by Al-5Ti-1B grain refiner, *Mater.*

Charac. Vol. 71, pp. 6-18, (2012).

[4] M. Alipour, M. Emamy, Effects of Al–5Ti–1B on the structure and hardness of a super high strength aluminum alloy produced by strain-induced melt activation process, *Mater. Des*. Vol. 32, pp. 4485-4492, (2011).

[5] M. Alipour, M. Emamy, R. E. Farsani, M. H. Siadati, H. Khorsand, Effects of a modified SIMA process on the structure, hardness and mechanical properties of Al-12Zn-3Mg-2.5Cu alloy, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*. Vol. 12, pp. 77-88, (2015).

[6] M. Alipour, B.G. Aghdam, H.E. Rahnoma, M. Emamy, Investigation of the effect of Al–5Ti–1B grain refiner on dry sliding wear behavior of an Al–Zn–Mg–Cu alloy formed by strain-induced melt activation process, *Mater. Des*. Vol. 46, pp. 766-775, (2013).

[7] M. Alipour, M. Emamy, S.H.S. Ebrahimi, M. Azarbarmas, M. Karamouz, J. Rassizadehghani, Effects of pre-deformation and heat treatment conditions in the SIMA process on properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy modified by Al-8B grain refiner, *Materials Science and Engineering A*. Vol. 528, pp. 4482-4490, (2011).

[8] M. Alipour, M. Emamy, M. Azarbarmas, M. karamouz, Effects of Al-5Ti-1B master alloy on the microstructural evaluation of a highly alloyed aluminum alloy produced by SIMA process, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1252, pp. 1060-1072, (2010).

[9] M. Alipour, M. Emamy, J. Rasizadeh, M. Karamouz, M. Azarbarmas, Effects of Al-8B grain refiner on the structure, hardness and tensile properties of a new developed super high strength aluminum alloy, *TMS Annual Meeting*, Vol. 2, pp. 309-320, (2011).

[10]G.S. Pradeep Kumar, P.G. Koppad, R. Keshavamurthy, M. Alipour, Microstructure and mechanical behaviour of in situ fabricated AA6061–TiC metal matrix composites, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, Vol. 17, pp. 535-544, (2017).

[11] M. Alipour, M. Emamy, J. Rasizadeh, M. Karamouz, M. Azarbarmas, Effects of Al-5Ti-1B grain refiner on the structure, hardness and tensile properties of a new developed super high strength aluminum alloy, *TMS Annual Meeting*, Vol. 3, pp. 833-842, (2011).

[12] M. Alipour, M. Azarbarmas, F. Heydari, M. Hoghoughi, M. Alidoost, M. Emamy, The effect of Al-8B grain refiner and heat treatment conditions on the microstructure, mechanical properties and dry sliding wear behavior of an Al-12Zn-3Mg-2.5Cu aluminum alloy” *Materials and Design*, Vol. 38, pp. 64-73, (2012).

[13] S.S. Mirjavadi, M. Alipour, A.M.S. Hamouda, M.K. Besharati Givi, M. Emamy,” Investigation of the effect of Al-8B master alloy and strain-induced melt activation process on dry sliding wear behavior of an Al-Zn-Mg-Cu alloy” *Materials and Design*, Vol. 53, pp. 308-316, (2014).

[14] B.M. Afshari, , S.S. Mirjavadi, Y.A. Dolatabad, M. Aghajani, M.K.B. Givi, M. Alipour, M. Emamy, "Effects of pre-deformation on microstructure and tensile properties of Al—Zn—Mg—Cu alloy produced by modified strain induced melt activation", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, Vol. 26, pp. 2283-2295, (2016).

[15] M. Alipour, S.S. Mirjavadi, M.K. Besharati Givi, H. Razmi, M. Emamy, J. Rassizadehghani, "Effects of Al-5Ti-1B master alloy and heat treatment on the microstructure and dry sliding wear behavior of an Al-12Zn-3Mg-2.5Cu alloy", *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 9, pp. 8-16, (2012).

[16] M. Alipour, M. Emamy, J. Rasizadeh, M. Azarbarmas, M. Karamouz, "Effect of predeformation and heat treatment

conditions in the modified SIMA process on microstructural of a new developed super high-strength aluminum alloy modified by A1-8B grain refiner", *TMS Annual Meeting*, Vol. 3, pp. 843-853, (2011).

[17] M. Alipour, M. Emamy, J. Rasizadeh, M. Karamouz, M. Azarbarmas, "Effects of Al-8B grain refiner on the structure, hardness and tensile properties of a new developed super high strength aluminum alloy", *TMS Annual Meeting*, Vol. 2, pp. 309-320, (2011).

[18] B. Binesh, M. Aghaie-Khafri, RUE-based semi-solid processing: Microstructure evolution and effective parameters, *Materials & Design*, Vol. 95, pp. 268-286, (2016).

[19] B. Binesh, M. Aghaie-Khafri, "Microstructure and texture characterization of 7075 Al alloy during the SIMA process", *Materials Characterization*, Vol. 106, pp. 390-403, (2015).

[20] J. Buha, R.N. Lumley, A.G. Crosky, "Secondary ageing in an aluminium alloy 7050", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 492, p. 1, (2008).

[21] C. Mondal, A.K. Mukhopadhyay, T. Raghu, V.K. Varma, "Tensile properties of peak aged 7055 aluminum alloy extrusions", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 454, p. 673, (2007).

CONTENTS

JOURNAL OF METALLORGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

General Director: A. Haerian Ardakani
Editor-Chief : J. Vahdati Khaki
Published: Ferdowsi University of Mashhad

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

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

شماره پیاپی :

سال ۳۴، شماره ۲، ۱۴۰۲

ISSN 2008 -7462

Ferdowsi University
of Mashhad

JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

Serial No. 30

Vol. 34, No. 2
Summer 2023